

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
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Академия Инженерных Наук им. А.М. Прохорова

МАТЕРИАЛЫ

V ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ (с международным участием)

«Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов»

30 июня – 2 июля 2021 года

Иваново, «Серебряный Плёт»
2021



Катализаторы и Адсорбенты



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
Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева
Академия Инженерных Наук им. А.М. Прохорова

**V Всероссийская научная конференция
(с международным участием)
«Актуальные проблемы теории и практики
гетерогенных катализаторов и адсорбентов»**

30 июня – 2 июля 2021 года

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Иваново
2021

УДК 536:544.723.2/544.47/544.72
ББК 24.54 П75

ISBN 978-5-9616-0580-8

Материалы V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 30 июня – 2 июля 2021 г. Иваново: Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2021. – 506 с.

В сборнике опубликованы тезисы и материалы докладов V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», прошедшей с 30 июня по 2 июля 2021 г. в Костромской области, деревне Кузьминка, санаторий «Серебряный плёс».

Тезисы опубликованы в авторской редакции.

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

ISBN 978-5-9616-0580-8

© ФГБОУ ВО Ивановский государственный
химико-технологический университет, 2021

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;
Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева;
Академия Инженерных Наук им. А.М. Прохорова.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель научного комитета

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

Сопредседатели

Дедов А.Г. академик РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (г. Москва)

Койфман О.И. чл.-корр. РАН, ИГХТУ (г. Иваново)

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

Учёные секретари

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

Афинеевский А.В. к.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)

Члены научного комитета

Бузник В.М. академик РАН, ВИАМ (г. Москва)

Иванов В.К. чл.-корр. РАН, ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова (г. Москва)

Максимов А.Л. чл.-корр. РАН, ИНХС РАН им. А.В. Топчиева (г. Москва)

Бутман М.Ф. д.ф.-м.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)

Gloria Berlier Prof. Dipartimento di Chimica & NIS Centre, Università di Torino (Torino, Italy)

Salvatore Coluccia Prof. Dipartimento di Chimica & NIS Centre, Università di Torino (Torino, Italy)

Le Thi Mai Huong к.т.н., Institute for technology of radioactive and rare elements (Vinatom, Hanoi)

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

Волошин Я.З. д.х.н., профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (г. Москва)

Голосман Е.З. д.х.н., профессор, НИАП-КАТАЛИЗАТОР (г. Новомосковск)

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

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)

Капустин В.М. д.т.н., профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (г. Москва)

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

Кутепов Б.И. д.х.н., профессор, Институт нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа)

Князев А.В. д.х.н., профессор, ННГУ им. Лобачевского Н.И. (г. Нижний Новгород)

Михаленко И.И. д.х.н., профессор, РУДН (г. Москва)

Мовсумзаде Э.М. д.х.н., чл.-корр. РАО, УГНТУ (г. Уфа)

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

Савостьянов А.П. д.т.н., профессор, ЮРГПУ(НПИ) (г. Новочеркасск)

Усачева Т.Р. д.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)

Шлыков С.А. д.х.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)

Флид В.Р. д.х.н., профессор, РТУ МИРЭА (ИТХТ им. М.В. Ломоносова) (г. Москва)

Члены организационного комитета

Романенко Ю.Е. к.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)

Мельников А.А. ИГХТУ (г. Иваново)

Смирнов Д.В. ИГХТУ (г. Иваново)

Борисова Т.Н. ИГХТУ (г. Иваново)

Никитин К.А. ИГХТУ (г. Иваново)

СПОНСОРЫ



ОАО Шекиноазот



АО «Апатит»



ООО «Щелковский катализаторный завод»



Оборудование
для научных исследований,
испытаний, контроля
на производстве



АО «СКТБ “Катализатор”»



ПАО «Новосибирский
завод химконцентратов»

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



Оборудование для научных исследований:

- **STOE** для XRD
- **SIGRAY** для XAS, microXRF, 3D micro- и nanoXRM
- **OLIS** для оптической спектроскопии
- **STELAR** для FFC ЯМР релаксометрии





ЩЕКИНОАЗОТ

1000 КЛИЕНТОВ
В **20** СТРАНАХ МИРА
БОЛЕЕ **3000** СОТРУДНИКОВ



ОСНОВНЫЕ ПРОДУКТЫ:

МЕТАНОЛ
КАПРОЛАКТАМ
СЕРНАЯ КИСЛОТА
КФК
СУЛЬФАТ АММОНИЯ

РЕАЛИЗУЕМЫЕ ИНВЕСТИЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ:

ПРОИЗВОДСТВО МЕТАНОЛА 500 000 ТОНН/ГОД

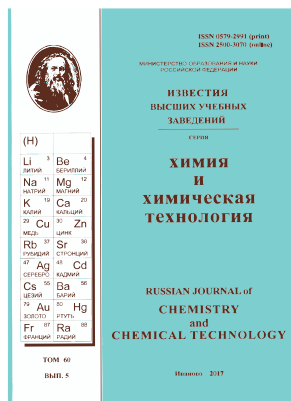
КОМПЛЕКС ПРОИЗВОДСТВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ 270 000 ТОНН/ГОД
И АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ 340 000 ТОНН/ГОД

КОМПЛЕКС ПО ПРОИЗВОДСТВУ АММИАКА 525 000 ТОНН/ГОД
И КАРБАМИДА 700 000 ТОНН/ГОД

ПОДРОБНЕЕ НА САЙТЕ: WWW.N-AZOT.RU

Журналы ИГХТУ (в рамках тематики конференции)

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



Индексируется: **SCOPUS**, **Web of Science**, **RSCI**, **Chemical Abstracts (CAS)**, **EBSCO Publishing (США)**, **ВАК**, **elibrary.ru (РИНЦ)**, **Киберленинка**

SJR – Q3

Импакт-фактор за 2019 год – **0,779**.

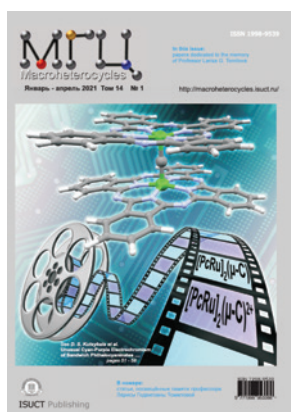
Периодичность: **12 выпусков** в год.

Главный редактор – член-корр. РАН, д.х.н. **О.И. Койфман**.

E-mail: ivkkt@isuct.ru

Сайт журнала: <http://journals.isuct.ru/ctj/>

«Макрогетероциклы»



Индексируется: **Chemical Abstracts Service (CAS)**, **Web of Science** (Thomson Reuters), **SCOPUS**, **RSCI**, **elibrary.ru (РИНЦ)**, **Киберленинка**

SJR – Q4

Импакт-фактор Scopus за 2019 год – **1,6**.

Периодичность – **4 выпуска** в год.

Главный редактор – член-корр. РАН, д.х.н. **О.И. Койфман**.

E-mail: macroheterocycles@isuct.ru

Сайт журнала: <http://journals.isuct.ru/mhc/>

«Российский химический журнал» Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева



Индексируется: **Chemical Abstracts (CAS)**, **ВАК**, **elibrary.ru (РИНЦ)**, **Киберленинка**, **RSCI**, а также **ESCI Web of Science** и **SCOPUS** как приложение к журналу **Russian Journal of General Chemistry**.

Импакт-фактор за 2019 год – **0,570**.

Периодичность: **4 выпуска** в год.

Главный редактор – член-корр. РАН, д.х.н. **О.И. Койфман**.

E-mail: journal.rcj@yandex.ru

Сайт журнала: <http://journals.isuct.ru/rcj>

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.

THE KINETICS OF CO-PRECIPITATED MULLITE PRECURSOR CRYSTALLIZATION

Filatova N.V., Kosenko N.F., Badanov M.A.

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

E-mail: zyanata@mail.ru.

During recent years, a considerable quantity of studies was devoted to the obtaining of precursors, simplifying the following mullite synthesis. Among them it should be noted works on nucleation and growth processing using various suspensions such as sol-gel systems and coprecipitated dispersions. These methods allow to obtain fine precipitates which can sinter at lower temperatures. At the same time, it is achieved a high homogeneity and a heightened purity ensuring improved and reproducible properties of ceramic materials at decreased temperatures. Kinetics and mechanism of the mullite formation and crystallization are also under consideration.

The present study mainly concerns the behavior of mullite precursor synthesized by coprecipitation with ammonia. There was also tried to value an activation energy for mullite crystallization from obtained diphasic suspension.

During ammonia addition there was coprecipitation of hydrated forms of alumina and silica. Even after drying the precipitate kept a considerable quantity of water. At low temperature (up to ~ 300 °C) there was a set of clearly defined endothermic peaks which resulted from dehydration of adsorbed and hydrated water. Then a slow water removal up to ~ 600 °C corresponded to aluminum trihydrate $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ monohydrate (boehmite) AlOOH transformation. After it, the sample weight remained constant, and exothermic peaks were because of the spinel formation (about 900 °C) and the mullite crystallization from the spinel phase (above 1200 °C).

The results of the XRD indicate that before 800 °C there were only amorphous phases. The wide amorphous band at $2\theta = 20\text{--}22^\circ$ may be related to amorphous silica. After calcination at 900–1000 °C, the Al–Si spinel phase of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ type was dominated, though some slight signs of crystalline mullite were already appeared. The high dispersion of hydrated alumina and silica particles determined their considerable reactivity. It resulted in the mullite appearance at a rather low temperature. Sharp peaks which concerned to single orthorhombic mullite were registered since 1150–1200 °C; at the same time, the spinel reflexes practically disappeared. The most intensive phase changes were in the range of 1100–1200 °C. The peak positions and intensity of calcined products agreed well with the reference data for mullite.

It was ascertained that the mullite formation in diphasic gels could be described by the Avrami equation, which was characteristic of the crystal growth mechanism controlled by the diffusion. This process started at ~ 1250 °C and had the activation energy about 10^3 kJ/mol. As under coprecipitation we obtained a microheterogeneous suspension, i.e. diphasic system, it made an attempt to get the activation energy E_a according to the Avrami equation:

$$\ln(T_{max}^2/h) = (E_a/(RT_{max})) + \ln(E_a/(RA)), \quad (1)$$

where T_{max} – temperature of the endothermic peak which related to the mullite formation on the DSC curve, h – heating rate, K/sec , R – universal gas constant (8,314 J/mol·K); A – preexponential factor of the Arrhenius equation:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/(RT)), \quad (2)$$

where k – reaction rate constant.

According to the equation (1) the activation energy E_a can be determined by the slope ratio $\text{tg}\alpha$ of the $\ln(T_{max}^2/h) - (1/T_{max})$ -graph. $E_a = R \cdot \text{tg}\alpha$.

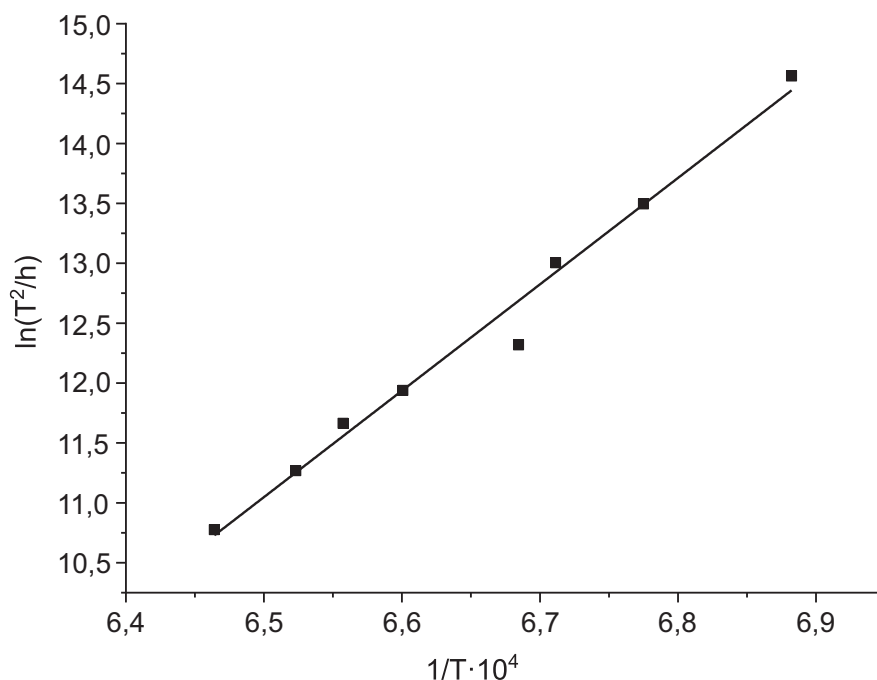


Fig. 1. The Avrami plot of the mullite crystallization from coprecipitated mullite precursors at pH 6.5

The slope ratio $\text{tg}\alpha$ is equal to $89,0 \pm 4,6$. Therefore, the calculated value of the effective activation energy is (740 ± 40) kJ/mol. This magnitude is in a well

accordance with the activation energy values for the diffusion of the Si^{4+} ions in the mullite layer which were estimated to range from 730 to 780 kJ/mol. So, one might assume that the limiting stage was just the diffusion of the Si^{4+} ions.

Scientific research was carried out with the support of a grant for the implementation of initiative research projects of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology (31-ISUCT-21).

STUDY ON PHOSPHATE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION BY ACTIVATED RED MUD

Huong L.T.M.¹, Minh V.X.², Nguyen T.D.², Trinh B.C.³

¹*Nuclear Training Center – Vietnam Atomic Energy Institute, Vietnam, Ha Noi. E-mail: huonghvc@gmail.com.*

²*Institute of Tropical Technology – Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam, Hanoi. E-mail: xuanminh1987@gmail.com, ndung65@gmail.com.*

³*Institute for Technology of Radioactive and Rare elements – Vietnam Atomic Energy Institute, Vietnam, Ha Noi. E-mail: buictr@gmail.com.*

In Vietnam, managing the dumping of red mud (waste from bauxite ore processing) and researching into the possibilities of reusing it is a major concern. Research on using red mud in environmental remediation is now underway at our laboratory [1–3].

In the red mud application directions, Phosphate ion adsorption capacity is receiving a lot of attention from research groups [4–8]. According to the research, phosphate adsorption follows both the Langmuir and Freundlich isotherm models. Phosphate adsorption is increased by red mud that has been acid or heat activated. The pH of the solution and the time of phase contact have the greatest influence on adsorption efficiency. Adsorption efficiency was independent of the presence of other anions.

In this study, following previous research [9], we investigated the phosphate adsorption capacity on red mud activated by acid and heat.

Experiment

Preparation of adsorbents: The red mud was obtained from the Alumin Tan Rai factory in Lam Dong, Vietnam.

With a liquid/solid ratio of 2 mL/g, the red mud was partly dissolved in 2M H_2SO_4 Solution. When the dissolution efficiency reached about 30 %, the solid residue was filtered and washed several times with water. After that, the solid residue was dried and heated for 2 hours at 700 °C. After cooling, the sample (RMA+H) is ground to the appropriate size. The sample's specific surface area increased significantly from 55 m² / g to 92 m² / g after this activation.

We used red mud activated just by heat at 700°C for 2 hours (RMH) to compare the adsorption efficiency of the samples.

The method for studying the adsorption of phosphates on red mud was written in [9].

Results

Effect of pH

The results demonstrate that RMA+H has a higher phosphate adsorption capacity than RMH. The results show that the phosphate adsorption capacity of RMA+H is larger than. This may be explained by the combined activation process, which causes the sample's surface to be protonated, increasing phosphate anions' absorption by coulomb forces. The phosphate adsorption capacity is highest at pH = 4.5 (for RMH) and pH = 7.0 (for RMA+H).

Phosphate adsorption kinetics on RMA+H

The correlation coefficient of the second order kinetic equation has a high value, according to the data. The calculated adsorption capacity is close to the experimental results adsorption capacity values. RMA+H has a higher adsorption rate than RMH, as indicated by k values of $23.20 \cdot 10^{-2}$ g/(mg·min) and $5.33 \cdot 10^{-2}$ g/(mg·min) for RMA+H and RMH, respectively.

RMA+H's adsorption isotherm

The Langmuir and Freundlich isotherm models were used to analyze the experimental results. The findings show that the Langmuir isotherm model is appropriate for phosphate ion adsorption on RMA+H. This is a single-layer adsorption process with no contact between the adsorbed molecules. RMH and RMA+H had maximal adsorption capacities of 19,23 mg/g and 27,85 mg/g, respectively.

Treatment of actual phosphate-containing wastewater samples

To test the phosphate adsorption capacity of RMA+H in actual wastewater samples, 50 ml of To Lich river wastewater was treated using 02 g of RMA+H. The experiment lasted one hour and took place at room temperature. After the adsorption process, the phosphate concentration in the wastewater decreased from 29 mgP/L to 0.25 mgP/L (below the QCVN 40: 2011/BTNMT standard). The adsorption capacity were determined to be 7.2 mg/g.

Conclusions

RMA+H's phosphate adsorption capacity increased to 1.44 times compared to RMH after combined activation. The kinetics of phosphate adsorption on the surface of red mud are represented by a quadratic kinetic equation. The coordinates of the Langmuir isotherm are the most accurate for describing the adsorption curve. Furthermore, when the phosphate content is reduced from 29 mgP/L to 0.25 mgP/L, the RMA+H sample shows the capacity to purify water containing phosphate ions.

References

- [1] *Le T.M.H., Nguyen T.T., Dong S.T., Nguyen T.D.* // Malaysian Journal of Chemistry. **2015**. Vol. 17(1). 33–34.
- [2] *Minh V.X., Bach N.H., Bien T.V., Huong L.T.M., C.S., Dung N.T.* // Journal of Science and Technology. **2015**. 53(4A). 180–186.
- [3] *Huong L.T.M., Tien N.V., Hoan N.V., Dung N.T., Abramovic L.I.* // Chem.J. **2013**. T. 51 (3AB). 426–430.
- [4] *Shiao S.J., Akashi K.* // Journal of the Water Pollution Control Federation. **1977**. 49. P. 280–285.
- [5] *Pradhan J., Das J., Das S., Thakur R.S.* // Journal of Colloid and Interface Science 204 (1) **1998**. 169–172.
- [6] *Weiwei H., Shaobin W., Zhonghua Z., Li L., Fouad H.* // Journal of Hazardous Materials. **2008**. 158 (1). 35–42.
- [7] *Qinyan Y., Yaqin Zh., Qian L., Wenhong L., Baoyu G., Hui. U.* // Journal of Hazardous Materials. **2010**. 176 . 741–748.
- [8] *Yaqin Zh., Qinyan Y., Qian L., Xing X., Zhonglian Y.* // Chemical Engineering Journal. **2012**. 193–194. 161–168.
- [9] *Vu X.M., Nga D.T., Trinh B.C. and etc.* // Proceedings of the conference “Actual problems of adsorption and catalysis”. Ivanovo. **2016**. P. 180–184.

SOME FACTORS AFFECTING THE CHARACTERISTICS OF Fe_3O_4 NANO PARTICLES PRODUCED BY OXIDATION- PRECIPITATION METHOD FROM FeCl_2

Le T.M.H.¹, Do Q.H.², Bui C.T.³, Luu X.D.³

¹*Nuclear Training Center – Vietnam Atomic Energy Institute, Vietnam, Ha Noi. E-mail: huonghvc@gmail.com.*

²*Geological Division Radioactive and Rare Minerals, Vietnam, Ha Noi. E-mail: hungxn156@gmail.com.*

³*Institute for Technology of Radioactive and Rare elements – Vietnam Atomic Energy Institute, Vietnam, Ha Noi. E-mail: buictr@gmail.com, lxdinh79@gmail.com.*

Nano iron oxide from Fe_3O_4 is becoming more commonly used in medicine, environmental treatment and also in industry. It's used in biomedicine as a conductor for medications, as an adsorbent in environmental treatment, and as a starting material for magnetic composites and magnetic liquids. [1–3].

The combined oxidation of FeCl_2 in saturated lime water is the most basic fabrication process that is currently gaining attention. FeCl_2 can be replaced by spent picking liquor when making Fe_3O_4 for environmental or industrial treatment. However, there hasn't been enough research done on the factors that influence the properties of Fe_3O_4 nanoparticles made using this method [4–6].

In this report, the influence of a number of factors such as FeCl_2 solution concentration, precipitation pH, stirring speed, reaction time, has affected the properties of the fabricated Fe_3O_4 nanoparticles (Fe_3O_4 NPs) by oxidation method combined with chemical precipitation of FeCl_2 with saturated solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Experiment

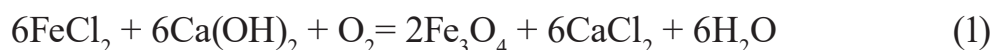
Materials and Chemicals: Ferrous chloride tetrahydrate (AR grade, Sigma–Aldrich) and Calcium hydroxide (AR grade) were used as the precursors. The pH of the reaction solution was adjusted with NaOH (AR grade) and HCl (AR grade). All of the materials were used without further purification. Water was deionized prior to use.

The magnetite nanoparticles were prepared via the chemical co-precipitation method by the following 39.8 g of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 100 ml of de-

ionized water. Excess Ca(OH)_2 was dissolved in deionized water to make saturated lime water. The solution was allowed to sit at room temperature for 24 hours.

Synthesis of the magnetite nanoparticles

The Fe_3O_4 NPs were synthesized by the following reaction:



The following stages were involved in the material synthesis: pH of 500 ml of saturated lime water was adjusted to the test value. After the stirring speed reached the studied value, a stoichiometric (by Ca(OH)_2) quantity of FeCl_2 solution (according to reaction (1)) was gently added. After the studied reaction time, the magnetite nanoparticles were filtered and thoroughly washed with deionized water to remove chloride ions and dried in a vacuum at 50 °C for 24 hours. Fe_3O_4 NPs were finally obtained in the form of black power.

The synthesis of Fe_3O_4 NPs was examined by varying the effective parameters such as FeCl_2 concentration from 0.5 to 2.0 M (C5, C10, C15, and C20), reaction duration from 5 to 50 minutes (T5, T10, T20, and T50), pH from 6 to 10 (P6, P8, P9, and P10), and stirring speed from 400 to 1000 rpm (S400, S600, S800, and S1000).

Results

Effect of FeCl_2 solution concentration

Stirring speed was 600 rpm, pH was 8, reaction period was 30 minutes, and the solution concentration was varied from 0.5 M to 1.0 M, 1.5 M, and 2.0 M.

The results reveal that there is no significant change in the XRD spectrum. The picks of various solution concentrations are all the same height and width.

The SEM image reveals that the size is tiny (approximately 25–35 microns) at a low concentration of 1.0 M, and the magnetic saturation measurement reveals that the resulting value is around 45 emu. Particle size is bigger (approximately 30–40 microns) and magnetic saturation is greater (approximately 60 emu) at higher concentrations of 1.5 and 2.0 M.

Effect of pH

Stirring speed was 600 rpm, FeCl_2 concentration was 2.0 M, reaction period was 30 minutes, and the pH was varied from 6.0 to 8.0, 9.0 and 10.0.

The particle size is roughly 30–40 microns at pH 6–9, according to the SEM image. The picks are high on the XRD spectrum, and the magnetic saturation is around 60 emu. The particle size is roughly 25–35 microns in the SEM image for pH=10, the XRD has a lower pick, and the magnetic saturation is likewise lower than around 30 emu.

Stirring Speed's Effect

The FeCl₂ solution concentration was 2.0 M, the pH was 8, the reaction duration was 30 minutes, and the stirring speed was adjusted n= 400, 600, 800, 1000 rpm during fabrication.

The results revealed that the particle size on SEM images at 400 and 800 rpm was 25–35 microns, whereas at 600 rpm the particles are bigger, around 30–40 microns, and the picture is crisp. The XRD spectrum also reveals that the picks are lower at 400 rpm, with a magnetic saturation reading of 50–52 emu, compared to 60 emu for the remainder of the conditions.

Reaction time's effect

FeCl₂ concentration was 2M, pH was 8, stirring speed was 600 rpm, and various reaction times were 5,10,20,50,80 minutes.

Within a short duration of 5 and 10 minutes, the particles generated were tiny and poorly structured, as revealed by SEM and XRD pictures, and the low magnetic saturation reached 40 and 50 emu. After 20 minutes, the crystal structure is steady, the SEM picture is crisp, the XRD pick is high, and the magnetic saturation approaches 60 emu.

Conclusions

It is feasible to manufacture tiny particles (about 20 microns) at a high pH (about pH 10) and a low concentration of FeCl₂ solution (about 1M), however the magnetic saturation is as low as 40–45 emu. The particle size (30–40 microns) and magnetic saturation are both bigger at lower pH (6 to 9) and greater solution concentration (about 60 emu). The qualities of the product are affected by the stirring speed and reaction time, therefore there are ideal settings for each type of reactor.

References

- [1] Xu J.K.; Zhang F.F.; Sun J.J.; Sheng J.; Fang Wang F.; Sun M. // *Molecules*. **2014**. V. 19. № 12. P. 21506–21528.

- [2] Gutierrez A.M.; Dziubla T.D.; Hilt J.Z. // *Rev Environ Health*. 2017. V. 32. №2. P. 111–117.
- [3] Jaswinder S.M., Rajesh K., Harmesh K., Harry G. // *J. Thermal Sci. Eng. Appl.* **2018**. V. 10. №2. P. 020801- 020813.
- [4] Apesteguy J.C., Kurlyandskaya G.V., de Celis J.P., Safronov A.P., Schegoleva N.N. // *Mater. Chem. Phys.* **2015**. V. 161. P. 243–249.
- [5] Yusoff A.H.M.; Salimi M.N.; Jamlos M.F. // *Adv. Nan. Res.* **2017**. V. 6. №1. P. 1–19.
- [6] Minh V.X., Ha T.T.L., Lan T.P., Nam H.P., Huong T.M.L., Lut L., Dung T.N. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **2018**. V. 61. №9–10. P. 61–66.

ADSORPTION OF ETHYLENE ON HKUST-1: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY

Pnevskaya A.Y., Bugaev A.L., Tereshchenko A.A., Soldatov A.V.

*The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, 178/24
Sladkova, 344090, Rostov-on-Don, Russia. E-mail: nano@sfedu.ru.*

Metal organic frameworks (MOFs) are crystalline nanoporous materials comprised of small metal-containing clusters connected by polyfunctional organic ligands [1]. The ligands act as spacers, creating an open porous three-dimensional structure, with high pore volume and surface area. This hybrid architecture opens the possibility of designing a great variety of new porous materials potentially exploitable for a number of applications in gas storage and separation, catalysis, medicine and other fields. Recently, a Cu-based HKUST-1 MOF was shown effective for storage and release of ethylene and 1-methylcyclopropene implying the potential applications in food industry [2]. Here, we investigate ethylene adsorption and desorption potteries of HKUST by means of in situ infrared spectroscopy and theoretical calculations.

Experimental infrared spectra were obtained for a commercial HKUST-1 sample (Basolite C300) in DRIFTS mode. The sample was activated in Ar at 180 °C for one hour to remove water coordinated to Cu ions and then exposed to 10% C₂H₄/Ar flow at room temperature. The shift of the C-H wagging mode by 30 cm⁻¹ was observed indicating ethylene binding to unsaturated Cu-centers. The gradual desorption process was observed at room temperature in inert atmosphere. The results were complemented by adsorption energies of ethylene and 1-methylcyclopropene on Cu-sites and corresponding vibrational frequencies calculated at DFT level of theory (Figure 1).

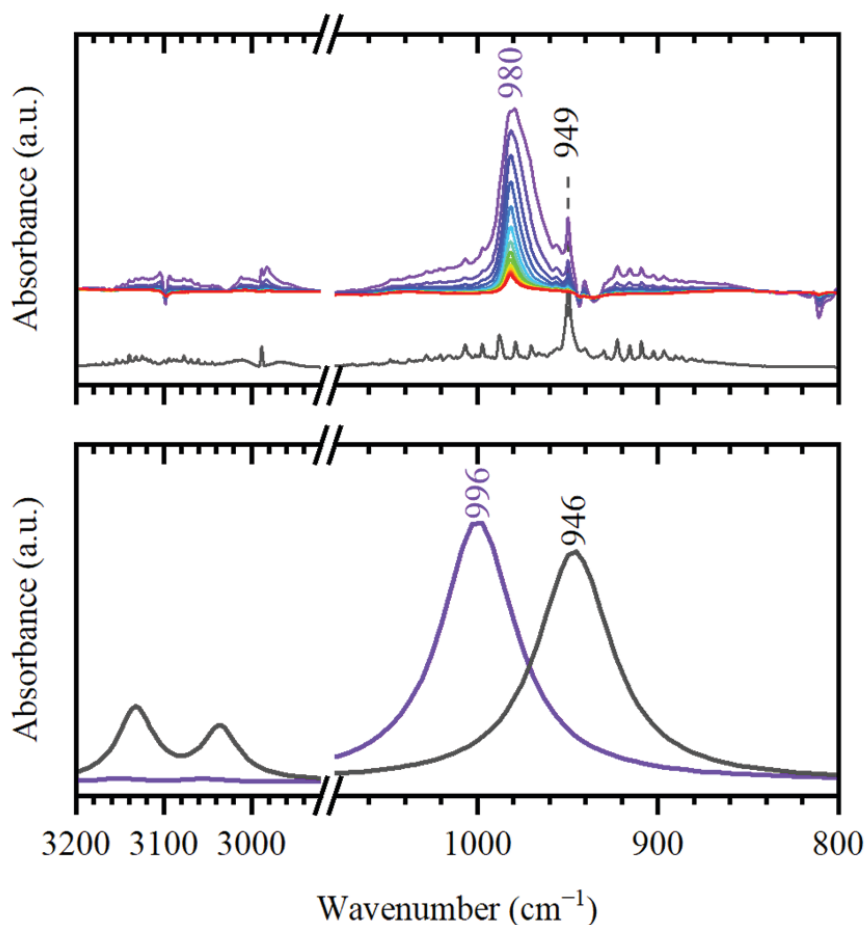


Fig. 1. Adsorption of ethylene on HKUST-1. Experiment data vs ADF calculations

The results shed light on ethylene and 1-methylcyclopropene binding to HKUST-1 for potential use as mediator and, respectively, inhibitor of fruit ripening.

This work was supported by the President's Grant of Russian Federation for young scientists MK-5853.2021.1.2 (№075-15-2021-499).

References

- [1] Zhou H.C., Long J.R., and Yaghi O.M. Introduction to metal–organic frameworks. **2012**, 112, 673–674
- [2] Chopra S., Dhumal S., Abeli P., et al. Metal-organic frameworks have utility in adsorption and release of ethylene and 1-methylcyclopropene in fresh produce packaging. *Postharvest Biol. Tec.* **2017**, 130, 48–55.

АНАЛИЗ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ, ПОЛИДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДСОРБЦИИ АЗОТА

**Аснин Л.Д.¹, Копчёнова М.В.¹, Самойлов М.С.¹, Целищев Ю.Г.²,
Слюсарь Н.Н.¹, Троегубов А.С.¹**

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, г. Пермь. E-mail: asninld@mail.ru.

²Институт технической химии УрО РАН, Россия, г. Пермь.

Материалы, состоящие из нескольких фаз, распределённых по частицам и агломератам частиц, объединённых в более крупные агрегаты, часто встречаются в природе. К таким относятся, например, почвы, грунты и глины. Анализ пористой структуры таких материалов является сложной задачей, поскольку они содержат поры разной формы в широком диапазоне размеров, охватывающих области микро, мезо и макропор. На примере грунтов показано, что применение для изучения таких образцов стандартной процедуры метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) приводит к искажённому представлению об их пористой структуре. Предложен протокол анализа данных по низкотемпературной адсорбции азота, позволяющий получить корректную информацию о морфологических свойствах образцов. Для применения протокола адсорбционные данные должны быть получены в двух поддиапазонах относительного давления (p/p_0): от 10^{-5} до 0,005 для изучения микропористости и в диапазоне от 0,005 до 1 для оценки объёма мезопор и внешней поверхности. Изотермы адсорбции в поддиапазоне низких значений p/p_0 аппроксимируются расширенным уравнением Дубинина-Радushкевича (ДР), учитывающим кроме объёмного заполнения микропор адсорбцию на внешней поверхности. Данные в широком поддиапазоне p/p_0 анализируются методом БЭТ с учётом правил Рукероля [1], методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ) (для качественной характеристики распределения пор по размеру) и методом α -кривых [2].

Образцы грунтов, взятые из различных локаций Пермского края, содержали 23–30 % глинистых минералов. Все образцы характеризовались кривой гистерезиса типа Н4 по классификации ИЮПАК, что характерно для щелевидных пор с преобладанием пор малого размера. Последнее предположение подтверждалось результатами расчёта кривых распределения пор по размерам, показывающим наличие пика для пор шириной 3–4 нм,

занимающих примерно 30 % пористого пространства, который мы относим к глинистой фракции. α -кривые для всех образцов имели вид, показанный на рис. 1, указывающий на наличие узких пор (ультрамикропор) с шириной менее 1,4–1,6 нм и более крупных щелевидных супермикропор с шириной до ~ 4 нм, что подтверждается БДХ-кривыми и расчётами по уравнению ДР. Поверхность ультрамикропор составляет в среднем 1/6, а поверхность супермикропор – 2/3 поверхности образцов ($S_{\text{уд}} = 30\text{--}40 \text{ м}^2/\text{г}$). Остальное приходится на более крупные мезопоры и внешнюю поверхность. Удельная поверхность песчаной фракции, полученной после вымывания из образцов глинистой составляющей, оценивается в $4\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$.

В докладе подробно рассматриваются теоретические предпосылки, позволившие получить приведённые количественные выводы, математический аппарат вычислений. Обсуждается модель пористой структуры грунтов, предложенная на основании выполненных измерений.

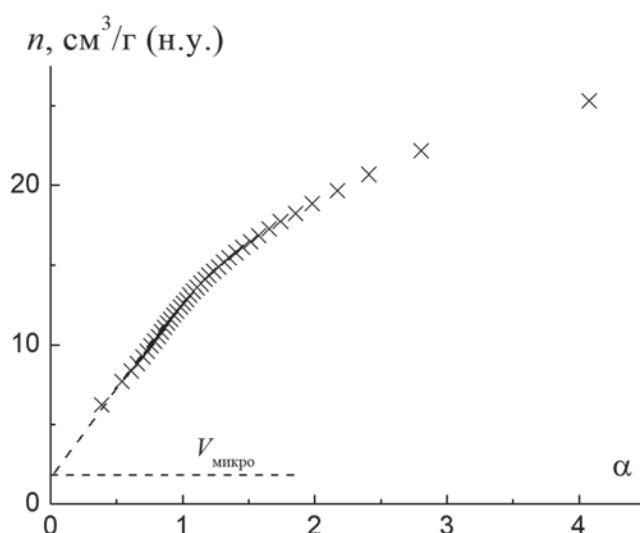


Рис. 1. Пример типичной α -кривой исследованных образцов грунтов.
 n – адсорбция азота при 77 К

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта №FSNM-2020-0024.

Литература

- [1] Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. // Studies in Surface Science and Catalysis. **2007**. V. 160. P. 49–56.
- [2] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, **1984**. 306 с.

СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ИМИНОКАРБОКСИЛЬНОМ ИОНООБМЕННИКЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Астапов А.В.¹, Бондарева Л.П.², Перегудов Ю.С.²

¹ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Россия, г. Воронеж. E-mail: solar_al@mail.ru.

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Россия, г. Воронеж. E-mail: larbon@mail.ru.

При разработке технологий ионообменных процессов, связанных с одновременным присутствием в водных растворах низкомолекулярных лигандов и катионов-комплексообразователей, необходимо иметь представление о составе, устойчивости и сорбционных характеристиках соединений, образующихся в фазе ионита. В работе определен состав обменивающихся ионов и проведено термодинамическое описание ионного обмена в условиях конкурентного комплексообразования в системе, содержащей иминокарбоксильный ионообменник, аминокислоту и катионы (II) на примере глутаминовой кислоты, меди(II) и никеля(II).

Для определения состава обменивающего иона получены изотермы сорбции меди (II) и никеля (II) из растворов их комплексов с глутаминовой кислотой при 298, 318 и 338 К и описаны линейными функциями в специальных координатах, предложенных Ю.А. Кокотовым. Полученные изотермы относятся к первому типу по классификации IUPAC, поглощение катионов меди и никеля протекает без смены типа сорбционного взаимодействия только за счет ионного обмена. Прямолинейность изотерм в специальных координатах позволяет утверждать, что в фазе ионообменника образуются комплексы одного состава с функциональные группы одного типа при всех степенях заполнения ионита. Установлено, что в фазу ионообменника входит биполярный комплексный ион металла соединенный с аминокислотным анионом – $[\text{MeGlu}]^{\pm}$.

Проведено полное описание равновесия в сорбционной системе с учетом всех протекающих реакций: кислотно-основных и комплексообразования в фазе ионообменника и растворе, а также межфазных реакций ионного обмена. Расчета равновесных характеристик бионного обмена проведен с применением модели В.С. Солдатова и основанной на линейной комбинации стехиометрических уравнений обмена и учитывающий перенос растворителя при ионном обмене.

Получены уравнения для расчета коэффициентов активности ионообменника в формах входящего и выходящего ионов. Каждое уравнение включают три терма: первый характеризует ионный обмен; второй – концентрационный, учитывающий различие в зарядах обменивающихся ионов и третий терм описывает изменение количества растворителя и его активности в фазе сорбента.

В работе экспериментально определены исправленные коэффициенты ионообменного равновесия и рассчитаны коэффициенты активности резинатов при разных степенях заполнения ионообменника комплексным ионом. Вид зависимостей показывает, что активность комплексных ионов в фазе ионита изменяется наиболее значительно в начальный период сорбции. При более высоких степенях заполнения состояние комплексных ионов в фазе ионита близко к их состоянию в моноионной форме смолы.

Полученные коэффициенты активности позволили рассчитать константы обмена в исследуемых системах при температурах 298, 318 и 338 К и термодинамические характеристики (изобарно-изотермический потенциал, энтальпию и энтропию) обмена комплексных ионов $[\text{NiGlu}]^{\pm}$ и $[\text{CuGlu}]^{\pm}$ на иминокарбоксильном полиамфолите в стандартных условиях.

Значения равновесных характеристик обмена комплексных ионов на хелатообразующем ионите, показывают, что данные процессы являются самопроизвольными и сопровождаются увеличением энтропийной составляющей изобарно-изотермического потенциала. Избирательность поглощения на хелатообразующих ионитах напрямую связана со способностью к комплексообразованию сорбируемого иона. Медь (II) является лучшим комплексообразователем, чем никель (II), поэтому селективность сорбента к комплексным ионам, содержащим медь выше, чем к ионам, содержащим никель.

Таким образом, в работе установлено, что при сорбции из водных растворов комплексов меди и никеля с глутаминовой кислотой на иминокарбоксильном полиамфолите в депротонированной (натриевой) форме не происходит полного разрушения комплексов, ионный обмен на иминоксусных группах происходит между натрием и однозарядным комплексным катионом. Исправленные коэффициенты равновесия сорбции комплексных ионов и коэффициенты активности обменивающихся ионов в фазе полиамфолита изменяются не монотонно с ростом степени заполнения сорбента. Значения рассчитанных термодинамических характеристик ионного обмена увеличиваются с ростом температуры от 298 к 338 К при эндотермической энтальпии ионного обмена.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Белова Н.В., Обязалова В.

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

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – это химические соединения, состоящие из двух и более конденсированных бензольных колец. В настоящее время идентифицировано более тысячи ПАУ – соединений, каждое из которых отличается по количеству и расположению ароматических колец, а также позицией заместителей. ПАУ встречаются в нефти, каменном угле, отложениях смолы, а также выступают в роли побочных продуктов при сгорании топлива (вне зависимости ископаемое ли это топливо или полученное из биомассы). ПАУ являются высокоустойчивыми соединениями, способны к биоаккумуляции и могут приводить к неблагоприятным последствиям, таким как канцерогенез, мутагенез, тератогенез, нарушению функционирования эндокринной и нервной систем, причем канцерогенное действие их часто проявляется при дозах, которые на 1–2 порядка ниже, чем дозы общетоксического действия. В настоящее время загрязнение ПАУ носит глобальный характер – они обнаружены во всех элементах окружающей среды (воздух, почва, вода, биота) от Арктики до Антарктиды [1–4].

В настоящее время к одним из перспективных способов очистки воды являются плазмохимические методы. Диэлектрический барьерный разряд атмосферного давления (ДБР) – один из наиболее распространенных типов разряда, используемых для защиты окружающей среды. Это связано с тем, что совокупность физико-химических компонентов плазмы (УФ-излучение, высокоэнергетические электроны, химически активные частицы) взаимодействуя с загрязняющими веществами, инициирует процессы их деструкции [5]. В ряде исследований показано, что сочетание ДБР с традиционными методами очистки, такими как адсорбция, позволяет существенно повысить скорость разложения органических соединений и, соответственно, эколого-экономическую эффективность, т.к. приводит к снижению энергетических затрат и позволяет уменьшить количество промежуточных продуктов деструкции, которые могут быть не менее токсичны, чем исходное соединение [6]. Для глубокого понимания процессов, проте-

кающих в процессе разложения органических веществ в ДБР и направленного выбора подходящих адсорбентов, необходимы сведения о геометрическом и электронном строении поллютантов.

В настоящей работе выполнено квантово-химическое исследование структуры и распределения электронной плотности в молекулах некоторых ПАУ. Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса GAUSSIAN 03 [7] и теории функционала электронной плотности (вариант B3LYP [8–10]). Для всех атомов использовались корреляционно-согласованные валентно-трехэкспонентные базисы *cc-pVTZ* [9]. Топологический анализ распределения электронной плотности проводилось в рамках теории «Атомы в молекулах» (QTAIM) с использованием программного пакета «AIMAll» [12]. Для каждой рассмотренной молекулярной структуры проведена оптимизация геометрических параметров с последующим вычислением матрицы вторых производных полной энергии по декартовым координатам ядер. Отсутствие мнимых частот колебаний в каждом случае подтверждает, что все рассмотренные конфигурации соответствуют минимуму на поверхности потенциальной энергии.

Выполненное исследование позволяет сделать выводы о влиянии количества и относительного расположения ароматических колец в ПАУ на их геометрические и электронные характеристики и предположить вероятные механизмы их деструкции в окислительных условиях, что позволит подбирать наиболее оптимальных параметры процесса очистки в ДБР.

Литература

- [1] Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. // *Atmospheric Environment*. **2008**. V. 42, N 13. P. 2895–2921.
- [2] Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. U.S. Department of Health and Human Services // Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1995.
- [3] Nisbet I.C.T., Lagoy P.K. // *Regulatory toxicology and pharmacology*. **1992**. V. 16, N3. P. 290–300.
- [4] Izvekova T.V., Kobeleva N.A., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Rybkin V.V. // *Chemosphere*. **2020**. V. 242. P. 125150.
- [5] Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Y., Kvitkova E.Y., Rybkin V.V. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. **2018**. V. 31, N1. P.123–124.
- [6] Gushchin A.A., Grinevich V.I., Gusev G.I., Kvitkova E.Y., Rybkin V.V. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. **2018**. V. 31, N5. P. 1021–1033.
- [7] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et. al. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003.
- [8] Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* **1993**. V. 98. P. 5648–5652.
- [9] Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F. et. al. // *J. Phys. Chem.* **1994**. V. 98. P. 11623–11627.
- [10] Hertwig R.H., Koch W. // *Chem. Phys. Lett.* **1997**. V. 268. P. 345–351.
- [11] Dunning T.H.J. // *J. Chem. Phys.* **1989**. V. 90, N 2. P. 1007–1023.
- [12] Keith T.A. Overland Park, KS, USA, **2016**.

ВЛИЯНИЕ ПИРОЛИЗА НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ – КРЕМНЕЗЕМ

**Белоусова М.Е.¹, Бровко О.С.¹, Богданович Н.И.², Паламарчук И.А.¹,
Горшкова Н.А.¹, Ивахнов А.Д.^{1,2}, Чухчин Д.Г.², Архилин М.А.²**

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова УрО РАН, Россия, г. Архангельск.
E-mail: marinabelousovae@yandex.ru.

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Архангельск.

Методы формирования углеродных структур путем пиролиза полимеров и композиций на их основе, разработанные в течение последних десятилетий, привели к появлению новых материалов различного назначения. Изменения надмолекулярной структуры полимеров в процессе пиролиза, влияние этих изменений на формирование структуры углеродного материала является актуальной задачей. Понимание этих механизмов позволит управлять формированием углеродных структур, их прочностными, упругими характеристиками, а также электрофизическими и сорбционными свойствами. Привлекательными прекурсорами для создания высокопористых углеродных материалов являются диоксид кремния и технические лигнины (лигносульфонаты) – вторичные продукты целлюлозно-бумажных предприятий [1–3]. Целью настоящей работы является исследование влияния пиролиза композиционных материалов на основе лигносульфоната натрия и кремнезема, полученных в процессе золь-гель синтеза, на формирование их пористой углеродной структуры.

Смешение водного раствора лигносульфоната натрия (ЛСNa) и щелочного золя кремнезема при определенных мольных соотношениях и последующее снижение агрегативной устойчивости смеси снижением pH приводит к образованию сетки геля. Для получения сухой модификации продукта образцы гелей были предварительно промыты ацетоном и высушены при комнатной температуре. Полученные ксерогели ЛСNa/SiO₂ представляют собой твердые порошкообразные продукты. Термообработкой ксерогеля при температуре 600 °С получен пористый углеродный материал. Изотермы ксерогеля и карбонизата имеют различный тип петли гистерезиса (рис. 1а). По-видимому, в процессе естественной сушки, возникающие капиллярные напряжения оказывают влияние на формирование структу-

ры ксерогеля. Петля гистерезиса органоминерального ксерогеля относится к типу Н2 по классификации ИЮПАК (рис. 1а). Подобный вид петель гистерезиса характерен для адсорбентов, в структуре которых присутствуют поры щелевидной формы и возможно различного диаметра (рис. 2а).

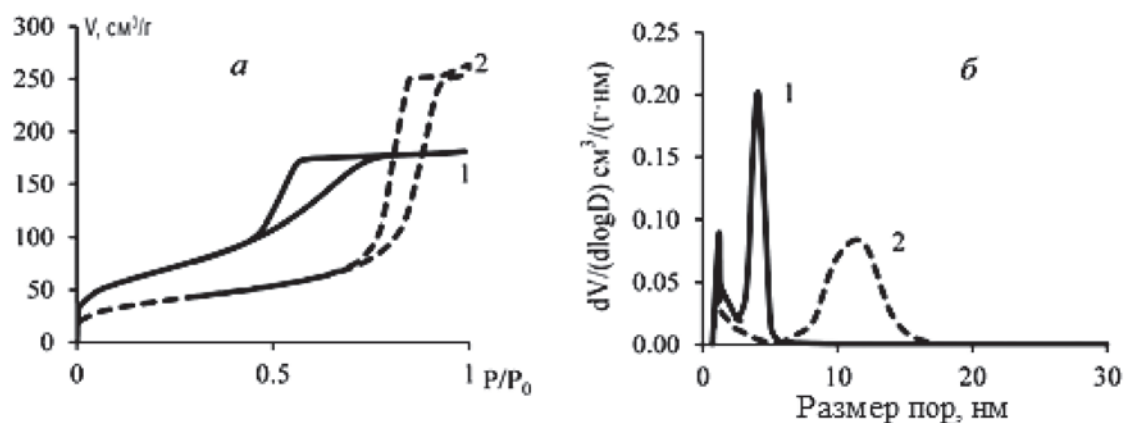


Рис. 1. Изотермы адсорбции (а) и распределение пор по размерам (б):

1 – ксерогель, 2 – карбонизат

Следует отметить, что в результате карбонизации в углеродном материале наблюдается перераспределение пор по размерам: объем мезопор в карбонизате увеличивается в 1,6 раз, из микропор преобладают супермикропоры шириной 0,7–1,3 нм, средняя ширина пор увеличивается в 2,6 раза (рис. 1б, табл.).

Таблица. Текстульные характеристики образцов

| Образец | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | | $V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$ | | | $d_{\text{ср. пор}}, \text{нм}$ |
|------------|---|------------------|--|--------|-------|---------------------------------|
| | общая | мезо- и макропор | общий | микро- | мезо- | |
| ксерогель | 242 | 198 | 0,28 | 0,01 | 0,25 | 4,6 |
| карбонизат | 136 | 109 | 0,40 | 0,01 | 0,40 | 12,0 |

Петля гистерезиса полученного карбонизата относится к типу Н1. Гистерезис такого типа относят к порам щелевидной формы. На основе адсорбционных и электронно-микроскопических исследований, можно предположить, что снижение поверхности карбонизата почти в два раза связано с увеличением размера мезопор (рис. 2б).

По данным СЭМ исследования морфологии ксерогеля LCNa/SiO_2 прослеживается слоистая аморфная структура материала и видны устья пор,

которые можно отнести к мезопорам. На микроснимках видно, что форма и размер частиц ксерогеля в процессе пиролиза изменяются: структура пиролизованного ксерогеля представляет собой систему плотно упакованных вытянутых кристаллических образований, состоящих из агрегатов размером 2,1–4,3 мкм, поперечным размером 0,5–0,9 мкм. Щелевидные поры формируются в пространстве между почти параллельными макромолекулярными слоями и в щелях между пакетами кристаллов (рис. 2б). Тип петли гистерезиса карбонизата соответствует H1.

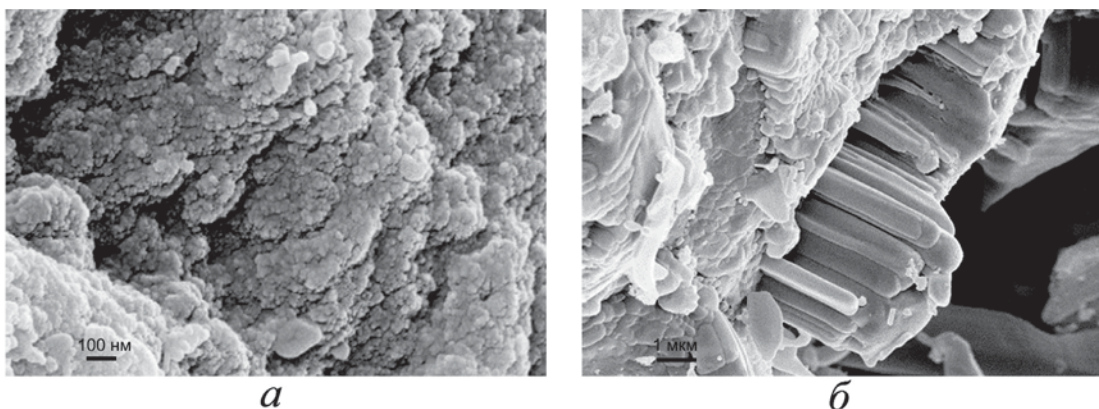


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности,
а – ксерогель LSCNa/SiO_2 , б – карбонизат LSCNa/SiO_2

Новые формы пористых углеродных материалов получены при различных мольных соотношениях компонентов и температурно-временных режимах. Такие углеродные композиты являются перспективными материалами для нано- и микроэлектроники [4–6].

Литература

- [1] Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G. // *Macromolecular Research*. **2015**. V. 23. Is. 11. P. 1059–1067.
- [2] Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Ivakhnov A., Valchuk N. // *Holzforchung*. **2017**. V. 71. Is. 7–8. P. 583–590.
- [3] Brovko O., Palamarchuk I., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Malkov A., Volkov A., Arkhilin M., Gorshkova N. // *Microporous and Mesoporous Materials*. **2019**. V. 282. P. 211–218.
- [4] Бровко О.С., Паламарчук И.А., Сысоева Н.В., Вальчук Н.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Дубовый В.К. // *Изв. вузов. Лесн. журн.* **2017**. № 1. С. 186–194.
- [5] Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Khviuzova K., Valchuk N. // *Holzforchung*. **2019**. V. 73, Is. 2. P. 181–187.
- [6] Бровко О.С., Паламарчук И.А., Горшкова Н.А., Ивахнов А.Д. // *Изв. вузов. Лесн. журн.* **2020**. № 3. С. 159–168.

ЭФФЕКТ ТЕПЛОВОЙ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТОК АЭРОСИЛА НА СОРБЦИЮ-ДЕСОРБЦИЮ ПАРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ВОДЫ

Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Жужукин К.В.

ФГБОУ ВО Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Россия, г. Воронеж. E-mail: chem@vgtu.ru.

Аэросил по химической структуре является аморфным высокодисперсным наноразмерным непористым диоксидом кремния, относится к неорганическим полимерам [1]. В работах, опубликованных ранее [2, 3] приводятся результаты исследований физических обработок (тепловой и электромагнитной) на процессы адсорбции формальдегида алюмосиликатами, в состав которых входит оксид кремния. Обнаружено аномально высокое возрастание сорбционной ёмкости формальдегида клиноптилолитом, монтмориллонитом и др. магнитоактивированными алюмосиликатами и одновременное подавление десорбционных процессов или их отсутствии.

В данной работе объектом исследования выбран аэросил марки А-300. По данным Снайдера [4] на поверхности кремнезёма может находиться пять видов групп: свободные группы ОН, физически связанная вода с силанольными (Si-O-H) группами (аэросил ведет себя как слабая кислота), силоксановыми (Si-O-Si) группы (дегидратированные оксиды), близнецовые группы ОН, связанные с одним атомом кремния, реакционноспособные вицинальные близко расположенные ОН группы, связанные водородной связью. Удельная адсорбционная поверхность аэросила составляет 300 м²/г, средний размер частиц 5–20 нм, насыпной объем равен 50 г/л, плотность – 2,36 г/см³ [1]. Исследование влияния различных видов предварительных обработок (термическая, электромагнитная в поле СВЧ, слабое импульсное магнитное поле, СИМП) на адсорбционную способность аэросила проводилось, используя в качестве сорбата токсичных пары формальдегида (класс опасности 2) [5]. Установление селективности адсорбционного процесса проводили, определяя суммарную и индивидуальную сорбцию паров формальдегида и воды гравиметрическим методом (погрешность измерения составила 0,1 % процент). При нагревании аэросила до 200 °С физически сорбированная вода удаляется и поверхность полностью гидроксилируется, т.е. количество силанольных (гидрофильных) групп будет максимальным, а силоксановых (гидрофобных) минимальным.

Изучали влияние тепловой обработки (ТО) аэросила, при которой возрастает амплитуда колебаний атомов аморфных тел, хаотичное движение частиц переходит в тепловое, колебательным относительно положения равновесия.

Обработка в электромагнитном поле сверхвысокой частоты (ЭМП СВЧ) происходит под действием микроволнового излучения, приводящего к движению молекул с огромной частотой и изменением полярности $4,9 \cdot 10^9$ раз в секунду. Используется явление разогрева водосодержащих веществ электромагнитным излучением дециметрового диапазона с частотой 2,45 ГГц. Существенным отличием СВЧ-нагрева от традиционного поверхностного теплового является проникновение энергии электромагнитного поля внутрь образца, быстрый нагрев молекул, малая продолжительность обработки [6].

В слабом импульсном магнитном поле (СИМП) обработка аэросила может, изменяя спиновое состояние частиц, ускорить физико-химические процессы, в том числе адсорбционные.

Оптимальные режимы предварительных обработок определены ранее.

Предварительная ТО аэросила проводилась при 433 К в течении 1 часа. Установлена сорбционная ёмкость по сумме адсорбированных молекул формальдегида и воды, равная 82 мг/г, которая в 5,5 раза выше, чем на исходном необработанном аэросиле. При нагревании возрастает содержание адсорбционно активных центров аэросила в результате деструкции водородной связи между гидроксилами аэросила и молекулами адсорбированной атмосферной воды; сорбция молекул формальдегида и воды повышается (в 6,4 и 4,4 раза соответственно). В результате предварительной ТО установлена селективная сорбция аэросилом формальдегида в виду большей реакционной способности альдегидной функциональной группы в сравнении с гидроксильной группой молекулы воды.

При воздействии ЭМП СВЧ, проводимом 4 минуты при температуре 433 К и мощности поля 800 Вт, суммарная сорбционная ёмкость аэросила повысилась в 8,7 раз, превывсив эффект тепловой обработки. Сорбция формальдегида при обработке в ЭМП СВЧ возросла в 7,8, а воды – в 9,9 раза, определив изменение преимущественной сорбции аэросилом в пользу молекул воды.

При воздействии на аэросил СИМП (время активации 30 секунд, величина магнитной индукции 71 мТл) суммарная сорбция формальдегида и воды повышается незначительно (в сравнении с другими видами обработок) в 1,8 раза, адсорбция формальдегида – в 2,4, воды – в 1,1 раза. При обработке в СИМП, вероятно, происходит поляризация связи в гидроксильной группе, более интенсивное взаимодействие между собой активных сорбционных центров в виде гидроксильных групп, приводящее к снижению воз-

возможности образовывать связи с молекулами сорбата. Таким образом, спиновый механизм активации, характерный для СИМП, способствует снижению роста процесса адсорбции в сравнении с результатами, полученными при других видах обработок и аннулирует эффект аномального повышения сорбции исследуемых адсорбатов на аэросиле.

Десорбция сорбатов с поверхности аэросила наблюдается для всех исследуемых типов обработок. Совместная десорбция молекул формальдегида и воды с поверхности аэросила в результате ТО составляют 22 %, при обработке в ЭМП СВЧ и в СИМП – 11 %. Установленное подавление десорбционных процессов при магнитной обработке аэросила в ряду ЭМП СВЧ \approx СИМП > ТО позволяет сделать опосредованный вывод о повышении доли хемосорбции аэросилом исследуемой смеси сорбатов в результате электромагнитных обработок.

Литература

- [1] Манченко Л.В. Аэросил, его свойства, применение и технические условия. – Львов: Каменяр, **1965**. 36 с.
- [2] Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Anisimov M.V., Petukhova G.A. – Regulation of sorption processes in natural nanoporous aluminosilicates. 3. Impact of electromagnetic fields on adsorption and desorption of formaldehyde by clinoptilolite // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. Т. 53. №5. С. 793–800.
- [3] Ходосова Н.А., Бельчинская Л.И., Стрельникова О.Ю., Анисимов М.В. Сорбция формальдегида и воды природными и термообработанными клиноптилолитом и монтмориллонитом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. **2012**. Т. 12. №3. С. 445–452.
- [4] Snyder G.H. (2001). "Methods for silicon analysis in plants, soils, and fertilizers". *Studies in Plant Science*. 8: 185–196. doi:10.1016/S0928-3420(01)80015-X
- [5] Вредные вещества в промышленности. Органические вещества :справочник / Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной. – Л.: Химия, **1977**. 623с.
- [6] Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Новикова Л.А. Влияние различных механизмов нагрева слоистого алюмосиликата на сорбционные процессы. Сообщение 1. Сорбция воды при тепловом и электромагнитном (СВЧ) нагреве монтмориллонита // *Сорбционные и хроматографические процессы*. **2017**. Т. 17. №5. С. 781–791.

ИОНООБМЕННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (II) ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Бондарева Л.П., Гринь К.В., Чесноков А.И.

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

В ряду загрязнителей окружающей среды выделяют катионы никеля, как наиболее опасные для здоровья человека. В связи с этим очистка природных и сточных вод от катионов никеля и контроль их содержания является важной задачей. Для очистки сточных вод от тяжелых металлов применяются разнообразные методы от химической очистки до сорбционных методов. Наиболее перспективным и эффективным является метод ионообменной очистки.

Целью работы стало установление условий ионообменного выделения катионов никеля (II) из водных растворов, содержащих катионы кальция, кобальта (II), кадмия(II), меди (II) и железа (III).

Разделения катионов металлов проводили на колонках, заполненных иминокарбоксильным полиамфолитом, карбоксильным или фосфорнокислым ионитом в натриевой форме. Через ионообменные колонки различной высоты с изменяющейся скоростью подачи пропускали водные растворы бинарных и многокомпонентных смесей катионов с различным соотношением концентраций. Проведение ионного обмена контролировали титриметрическим, потенциометрическим и кондуктометрическим методами.

В работе получены выходные кривые ионного обмена и десорбции катионов на иминокарбоксильной смоле. Благодаря различию сорбционных свойств катионов, выделение ионов никеля (II) из смеси с кобальтом (II), кадмием (II), кальцием (II) и железом (III) происходит при высоте ионообменного слоя 0,03 м. Такая высота слоя может быть использована в сорбционном патроне не только для идентификации, но и для количественного определения катионов никеля (II) при их совместном присутствии с указанными катионами.

Более сложная задача состоит в установление условий разделений близких по свойствам ионов меди (II) и никеля (II), полное разделение катионов может наблюдаться при высоте слоя иминокарбоксильного ионообменника не менее 0,13 м. При увеличении высоты колонки на 0,1 м степень разделения (R_s) возрастает в 2 раза и становится равной $R_{s_{0,66}} = 0,35$, при увеличении высоты сорбционного слоя на 0,2 м – $R_{s_{0,76}} = 0,43$. Данная степень

разделения позволяет считать, что разделение катионов меди (II) и никеля (II) на полиамфолите проведено полностью. Однако, высота сорбирующего слоя большая, что не позволяет проводить идентификацию ионов в концентрирующем патроне.

В работе подобраны условия выделения никеля (II) из водных растворов, содержащих катионы кобальта (II), кадмия (II), меди (II) и железа (III), на карбоксильной и фосфорнокислой смолах в натриевой форме. Получено, что на обеих смолах выделение происходит в определенном порядке с различающимся временем удерживания катионов. Наиболее полное разделение хроматографических пиков наблюдается на фосфорнокислом ионообменнике.

Установлено, что скорость подачи растворов оказывает влияние на форму выходной кривой, не изменяя ее положения. Сорбционный фронт представляет традиционную форму «волны». По виду выходных кривых в первом приближении можно утверждать, что ионообменная кинетика сохраняется как при низких, так и при более высоких концентрациях сорбируемого вещества.

В работе подобраны условия элюирования катионов металлов из ионообменников. Десорбцию проводили растворами соляной и серной кислот, а также растворами гидроксида аммония различной концентрации. Установлено, что лучшее разделение хроматографических пиков происходит при элюировании раствором серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³. Отмечено, что из карбоксильного и фосфорнокислого ионитов катионы никеля (II) десорбируются первыми, что позволяет контролировать процесс и определять концентрацию катионов кондуктометрическим методом.

Технохимический контроль ионообменной сорбции в динамических условиях может осуществляться несколькими методами: количественным определением концентрации целевого компонента, электрической проводимости и pH внешнего раствора. Зависимость $pH = f(c)$ характеризуется изменением идентичным скачку титрования, но при этом нельзя однозначно судить об окончании сорбции. О завершении процесса выделения целевого компонента можно судить по изменению электрической проводимости внешнего раствора. Зависимость $\kappa = f(c)$ имеет вид параболы с минимумом в точке соответствующей полному извлечению целевого компонента.

Таким образом, в работе осуществлено выделение катионов никеля из растворов, содержащих катионы с близкими и различающимися сорбционными свойствами на различных типах ионообменников. Установлена возможность выделения катионов никеля на всех изученных смолах, однако наиболее полное разделение происходит на фосфорнокислом ионообменнике в натриевой форме.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТНЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ТЕРМОПРОГРАММИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ

Борисова Т.Н., Афанасьева Е.Е., Клягина К.С., Гордина Н.Е.

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

Мембранные материалы являются важными материалами для решения экологических проблем. Благодаря уникальным свойствам цеолитов, таким как термическая и химическая стабильность, высокая селективность и проницаемость, а также свойству молекулярного сита, они нашли широкое применение в мембранных технологиях [1, 2]. Исследование каталитических свойств цеолитов, а именно количество кислотных и основных центров, позволяет управлять свойствами данных цеолитов и его характеристиками. Важными характеристиками, влияющими на каталитическую активность цеолитов, являются количество и сила кислотных центров.

Среди многообразия методов измерения поверхностной кислотности, благодаря доступности, скорости, хорошей визуализации результатов, наибольшую популярность приобрел метод термопрограммированной десорбции (ТПД) [3]. Его использование позволяет по десорбции веществ – зондов записывать энергетический спектр образцов и количественно определять концентрации активных центров, энергии активации десорбции веществ-зондов в различных формах десорбции. В данной работе для исследования кислотных свойств цеолитных структур в качестве зонда использовали аммиак и диоксид углерода.

Общую поверхностную кислотность и основность образцов оценивали по адсорбции NH_3 и CO_2 , а именно по количеству хемосорбированных молекул, основываясь на допущении, что каждая зондовая молекула занимает один кислотно-основной центр на поверхности. При этом десорбция данных газов, вне зависимости от типа мембран, полностью завершалась при подъеме температуры в реакторе до 500 °С.

Существенной характеристикой, определяющей сорбционные и каталитические свойства цеолитов в реакциях такого типа, является энергия связи аммиака с поверхностью образца. Установлено, что в ТПД-спектрах аммиака, десорбированного с поверхности мембран типа NaA и SOD, присутствуют как минимум 5 десорбционных температурных максимумов

по оси x . Наблюдаемые максимумы соответствуют десорбции аммиака с поверхностных кислотных центров. При этом для мембраны NaA они располагаются при следующих температурных максимумах: 100, 150, 200, 253 и 306 °C, и отнесенные к центрам слабой, умеренной кислотной силы и сильнокислотным центрам. В случае же цеолитной мембраны типа SOD данные температурные максимумы на кривой располагаются при 96, 155, 216, 265, 304 °C

В случае десорбции CO₂ характер кривых ТПД для цеолита NaA и содалита значительно разнился. Если в случае образца на основе NaA можно выделить 2 температурных максимума при 105, 156 °C и большое плечо в интервале температур 269–500 °C, то для SOD только один максимум при 423 °C. Однако в данном случае, количество основных центров у мембраны на основе SOD в 5 раз больше, чем у мембраны NaA (6,140 и 1,173 ммоль/г, соответственно).

Исследование каталитических свойств мембран выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–33–90075. Синтез образцов выполнен в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020–0010. При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

- [1] *Julbe A.* Zeolite membranes – A short overview // *Studies in Surface Science and Catalysis*. **2005**. Vol. 157. P. 135–160.
- [2] *Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B.* Investigation of mechanochemical synthesis of zeolite NaA made of metakaolin in the mills with shock-shear type of strain // *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2012**. Vol. 85. № 7, P. 1077–1082.
- [3] *Klepel O., Hunger B.* Temperature-programmed desorption (TPD) of carbon dioxide on alkali-metal cation-exchanged faujasite type zeolites // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2005**. Vol. 80. P. 201–206.

ПОВЫШЕНИЕ КОНТРАСТНОСТИ СОРБЦИОННЫХ И ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ШЕЕЛИТА И КАЛЬЦИТА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ (МЭМИ)

Бунин И.Ж., Рязанцева М.В.

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Россия, г. Москва.
E-mail: bunin_i@mail.ru.*

Проблема селективной флотации вольфрамо-молибденовых руд в значительной мере обусловлена близостью флотационных свойств основных разделяемых минералов (шеелита, флюорита и кальцита). Результаты многолетних систематических исследований эффективности влияния ионизирующих излучений и электромагнитных импульсных воздействий на процесс флотации свидетельствуют о целесообразности их использования для интенсификации флотации руд и других полезных ископаемых. В докладе представлены новые экспериментальные данные о механизме изменения физико-химических свойств поверхности шеелита и кальцита при воздействии мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ), вызывающего увеличение контрастности флотационных свойств кальцийсодержащих минералов. Исследования проводили на мономинеральных фракциях шеелита (CaWO_4) и кальцита (CaCO_3) месторождения Тырныауз (Россия).

Обработку образцов минералов в виде измельченных проб (навески 1,00 г; размер частиц от 100 до 63 мкм) мощными (высоковольтными) электромагнитными периодически следующими импульсами проводили на воздухе при стандартных условиях (время обработки $t_{\text{обр.}} = 10\text{--}150$ с, частота повторения импульсов ~ 100 Гц; длительность импульса ~ 10 нс, амплитуда импульса ~ 25 кВ, напряженность электрического поля $E \sim 10^7$ В \times м $^{-1}$).

В качестве дополнительных к олеату натрия (NaOl) флотационных реагентов использовали ЭДТА–Na (комплексон III), октаногидроксамовую кислоту и эфирамин (смесь эфиров первичных моно- и диаминов). Количество адсорбированных на поверхности минералов реагентов определяли методами ИК-фурье-спектроскопии и УФ-ВИД-спектроскопии по остаточной концентрации в фильтрате пульпы (патент SU 1322130, ПНД 14.1.: 2.215-06) после агитации минерала с исследуемым реагентом. При оценке

селективности действия и собирательной способности выбранных реагентов наиболее эффективным для цели флотационного разделения шеелита и кальцита оказался эфирамин.

Методом ИКФ-спектроскопии исследовали поверхность минералов после контакта с эфирамином, силикатом натрия и сульфатом алюминия. Для идентификации форм адсорбции эфирамина получены объемные соединения вольфрамат-ионов и ионов кальция с эфирамином в присутствии силиката натрия и сульфата алюминия. В качестве источника ионов WO_4^{2-} и Ca^{2+} использовали вольфрамат натрия и кальция – хлорид маркировки ХЧ. Эксперименты проводили таким образом, чтобы максимально имитировать условия проведения флотационных опытов.

При сравнении ИКФ-спектров, полученных для объемных соединений Ca^{2+} и WO_4^{2-} , и спектральных кривых минералов после контакта с эфирамином в присутствии Na_2SiO_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, сделано предположение, что в условиях флотации на поверхности *шеелита* адсорбируется гидрофобное соединение эфирамина с WO_4^{2-} при участии $\text{H}_3\text{SiO}_4^{2-}$, вызывающее гидрофобизацию поверхности минерала. Анализ интегральных характеристик спектров шеелита показал, что для образца, подвергнутого воздействию МЭМИ ($t_{\text{обр.}} = 10$ с), площадь под кривой поглощения в интервале $1350\text{--}1950\text{ см}^{-1}$ увеличивалась в 1,2–1,4 раза.

В спектрах *кальцита* признаков адсорбции эфирамина не наблюдали: на поверхности частиц кальцита, по всей видимости, адсорбировались гидрофильные соединения, состоящие из ассоциатов Na_2SiO_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, что вызывало гидрофилизацию поверхности минерала. Площадь под кривой поглощения, относящейся к адсорбированным реагентам, возрастала в 1,2–1,5 раз, что приводило к депрессии кальцита.

Оптимизация условий селективной флотации шеелита и кальцита направлена на поиск режима, при котором достигалась максимальная разница значений выхода ($\Delta \epsilon_{\text{max}}, \%$) рудного и породообразующего минералов в пенный продукт. В результате синергетического влияния двух факторов – *нетеплового* воздействия наносекундных МЭМИ и эмпирически подобранного сочетания реагентов ($\text{NaOl} - 150$ г/т, Na_2SiO_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 200$ г/т, эфирамин – 500 г/т) на флотируемость шеелита и кальцита получены следующие результаты. В исходном (без обработки МЭМИ) состоянии выход шеелита и кальцита в пенный продукт составил 41,2 % и 74,7 % соответственно; после кратковременной ($t_{\text{обр.}} = 10$ с) электромагнитной импульсной обработки минеральных проб флотационная активность кальцита снизилась в 1,8 раза (выход минерала 41,1 %), в то время как выход шеелита существенно увеличился (до 58,8 %); таким образом, $\Delta \epsilon_{\text{max}}$ при $t_{\text{обр.}} = 10$ с составила ~18 %.

В результате проведенных исследований установлены рациональные параметры электромагнитной импульсной обработки и предложены

сочетания флотационных реагентов, обеспечивающие повышение селективности разделения близких по свойствам кальцийсодержащих минералов. Повышение извлечения шеелита в пенный продукт флотации на 10–20 % в результате кратковременной ($t_{\text{обр.}} = 10$ с) обработки МЭМИ обеспечивалось использованием нового для практики переработки кальцийсодержащих минералов реагента-аминна и различием в форме закрепления реагента на шеелите и кальците.

УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЙ АДсорбЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

Варнавская А.Д., Фидченко М.М., Алехина М.Б.

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

Неионогенные поверхностно-активные вещества являются трудноудаляемыми компонентами при очистке воды. Так как данные вещества являются основными компонентами промышленных и бытовых моющих средств, при обезвреживании сточных вод необходимо применять эффективные методы очистки от неионогенных ПАВ. Одним из таких методов является адсорбция молекул неионогенного ПАВ из водных растворов на углеродных и углеродно-минеральных адсорбентах (УМА).

В данной работе проводилось изучение процесса адсорбции неионогенного ПАВ типа Неонол АФ 9-10 на углеродно-минеральных адсорбентах, полученных из монтмориллонитовой глины и шинной крошки, продукта механического измельчения отработанной автомобильной резины.

Неионогенное поверхностно-активное вещество Неонол АФ 9-10 представляет собой оксиэтилированный нонилфенол [1], имеет эмпирическую формулу $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$ и структурную формулу, представленную на рисунке 1.

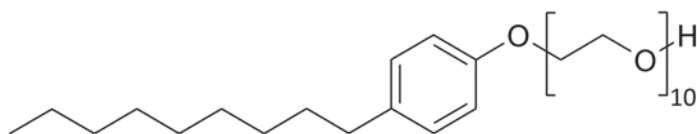


Рис. 1. Структурная формула Неонола АФ 9-10

Для получения углеродно-минеральных адсорбентов исходную глину и шинную крошку смешивали в соотношении 75:25, затем формовали с помощью экструдера и высушивали для придания прочностных свойств при 105 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. После этого проводили пиролиз гранул в кварцевом реакторе без доступа воздуха в температурном диапазоне от 350 до 800 °С с шагом в 50 °С в течение 2 ч. В процессе пиролиза из шинной крошки выделялся углерод, который осаждался на внешней поверхности и в межпакетном пространстве монтмориллонитовой глины.

Условное изображение получения материала и его последующее использование в качестве адсорбента ПАВ приведено на рис. 2.

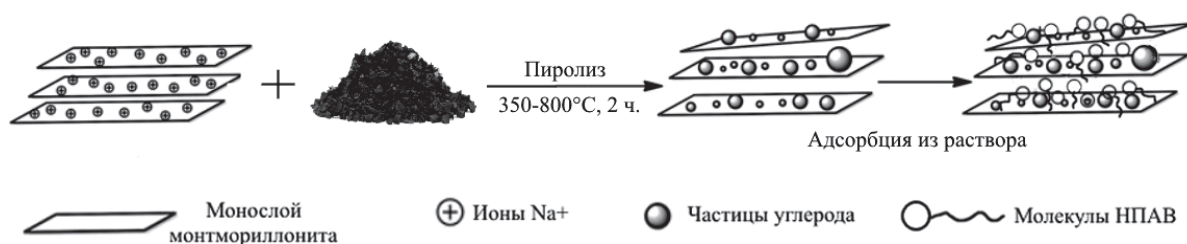


Рис. 2. Условное изображение процесса получения материала и его последующего использования в качестве адсорбента ПАВ

Для изучения адсорбционных свойств полученных углеродно-минеральных материалов были проведены исследования по адсорбции неионогенного ПАВ Неонол АФ 9-10 из модельных водных растворов с концентрацией НПАВ 100 мг/л. Для получения изотерм адсорбции использовали фракцию углеродно-минерального материала 0,5–1 мм. Остаточное содержание ПАВ в растворе после адсорбции определяли с помощью спектрофотометра Specord M40 в кюветах с длиной оптического пути 10 мм при длине волны $\lambda = 272$ нм по калибровочной зависимости оптической плотности раствора неонола АФ 9-10 от концентрации [2]. По полученным данным рассчитывались значения избыточной адсорбции Γ для каждого адсорбента и строились изотермы избыточной адсорбции неионогенного ПАВ при 20 °С. Для сопоставления результатов так же был проведен эксперимент по адсорбции неонола АФ 9-10 на исходной глине, которая не подвергалась пиролизу. На рисунке 3 представлены изотермы адсорбции неионогенного ПАВ неонол АФ 9-10 на углеродно-минеральных адсорбентах, пиролизированных при различной температуре.

Как следует из рисунка, изотермы адсорбции имеют две области: мономолекулярная сорбция и после завершения формирования плотноупакованного монослоя молекул ПАВ наблюдается дальнейшее увеличение

адсорбции. Стоит отметить, что полученные адсорбенты имеют большую сорбционную емкость, чем исходный монтмориллонит, на котором величина адсорбции Неонола АФ 9-10 составила не более 3 мг/г.

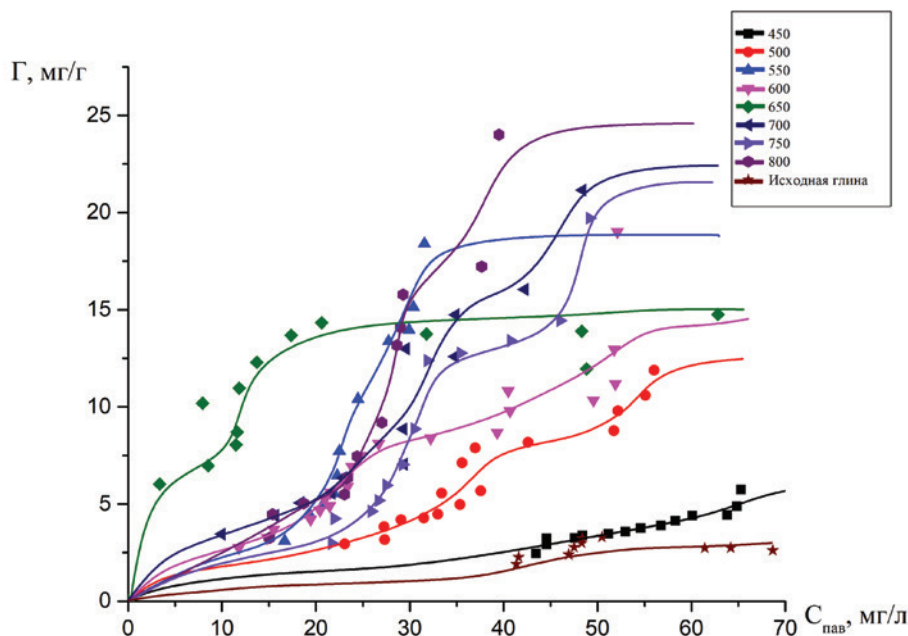


Рис. 3. Изотермы адсорбции Неонола АФ 9-10 при 20 °С на углеродно-минеральных адсорбентах

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что с увеличением температуры пиролиза образцов адсорбентов постепенно увеличивается величина адсорбции в начальной области изотермы. Исключением является образец, пиролизованный при 650 °С. Он характеризуется резким ростом величины избыточной адсорбции в начальной области в диапазоне изменения концентрации 0–12 мг/л и формированием плато при $C_{\text{нпав}} \sim 20$ мг/л.

Такое увеличение может быть объяснено большим сродством органических молекул НПАВ к углеродной поверхности материала, поскольку с увеличением температуры пиролиза на поверхность монтмориллонита осаждается большее количество пиролитического углерода. Исследование пористой структуры образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что повышение температуры пиролиза привело к снижению значений удельной поверхности и объемов пор образцов, что связано с заполнением углеродом монтмориллонитовой матрицы. Эти результаты были подтверждены рентгенофазовым анализом. Из дифрактограмм было отчетливо видно увеличение количества пиков, соответствующих углеродным и графитоподобным отложениям на поверхности у образцов УММ, пиро-

лизированных при температуре > 600 °С. В зависимости от температуры пиролиза содержание углерода на поверхности монтмориллонита, как показал элементный анализ, находилось в диапазоне от 17 до 48 мас. %, что может оказывать различное влияние на адсорбционные свойства материала.

Подводя итог можно сказать, что полученный нами адсорбент является перспективным материалом для очистки сточных вод от загрязнений органической природы. Модифицирование поверхности монтмориллонитовой глины углеродом из шинной крошки существенно увеличило величину адсорбции Неонола АФ 9-10 по сравнению с исходной глиной.

Литература

- [1] Холмберг К. и др. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – Москва: Изд. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
- [2] Учанов П.В., Каменчук И.Н., Жолдабекова Н., Мухин В.М. Изучение равновесной адсорбции и кинетики поглощения активированными углями неонола АФ 9-10 из водных растворов. // Химическая промышленность сегодня. 2014. №9. С. 50–56.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА $\text{ZrO}_2(\text{Yb}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3$ С ПВП

**Вахрушев Н.Е.², Пищулина А.Е.¹, Михаленко И.И.¹, Ильичёва А.А.²,
Коновалов А.А.², Подзорова Л.И.²**

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Российский университет дружбы народов, Россия, г. Москва. E-mail: mikhalenko_ii@pfur.ru.

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, г. Москва. E-mail: vakhrushev@yandex.ru.

Проблема загрязнение воды в условиях ограниченного водоснабжения становятся все более актуальной. В г. Иваново по всей длине реки Уводь расположены предприятия текстильной промышленности, с чем связано высокое содержание в реке свободной углекислоты (170 мг/мл) и других органических загрязнителей, согласно исследованиям экологов [1]. В гальваническом производстве и текстильной промышленности используются соединения Cr(VI), которые относятся к категории чрезвычайно опасных веществ

(ПДК Cr(VI) в водоемах 0,001 мг/л). Авторами работы [2] предложена упрощенная технология очистки сточных вод от шестивалентного хрома.

Адсорбция является эффективным и универсальным методом очистки воды от вредных примесей, поэтому поиск активных и экономичных сорбентов остается приоритетной задачей.

В работе [3] приводятся данные адсорбция катионов Ni^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} на оксидных сорбентах состава 65мол.%Al–35%Zr(3%Yb)-ПВП, полученных обратным золь-гель синтезом.

В настоящей работе представлены характеристики адсорбции поллютантов-анионов (органический и неорганический) на ксерогелях состава 35мол.%Al–65%Zr(3%Yb)-ПВП, синтезированных по аналогичной методике при разных температурах – 10°, 25° и 60 °С.

Эксперимент. Прекурсорами реакции гидролиз-конденсации были оксихлорид циркония, нитрат алюминия, нитрат иттербия. Осадитель – раствор аммиака, содержал добавку неионогенного полимера поливинилпирролидона (ПВП) как структурообразующего агента. Длительность синтеза 1 ч с последующим высушиванием гидрогелей при 180 °С. Значения удельной поверхности порошков ксерогелей и размер пор определены на анализаторе Tristar-3000 (табл. 1). Адсорбционную способность сорбентов в отношении метиленового оранжевого (МО) и дихромат-ионов (ДХ) характеризовали степенью извлечения $\beta = 100(A_0 - A)/A_0$ и величинами гиббсовской адсорбции $\Gamma_m = (A_0 - A)V \cdot (Emx)^{-1}$, $\Gamma_s = (A_0 - A)V \cdot (EmxS_{\text{уд}})^{-1}$, которые определяли фотометрическим методом (ПП-5300ВИ и Эквью УФ1200) по снижению оптического поглощения раствора до (A_0) и после (A) адсорбции. Масса сорбента и объем раствора составляли для МО $V = 5$ мл, $m = 20$ мг; для ДХ $V = 10$ мл; $m = 50$ мг. Аналитическая полоса поглощения λ в нм, экстинция E в $\text{см}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$, начальная концентрация раствора C_0 в мМ имеют следующие значения: метилоранж – 462; 18800; 0,075; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 368; 4890; 0,307. Температура адсорбции – 25 °С. Длительность адсорбции – 24 ч. Кинетические опыты проводили в течение 10 мин с интервалом 30 с ($V = 5$ мл, $m = 20$ мг).

Результаты.

С повышением температуры золь-гель синтеза (ЗГС) удельная поверхность уменьшается линейно ($R^2 = 0,99$), что говорит о различии текстурных свойств и изменении пористой структуры материала. Тем не менее для длительной адсорбции степень извлечения обоих веществ изменяется мало с небольшой тенденцией к увеличению в случае $t_{\text{ЗГС}} = 60^\circ$. Аналогично и для величин Γ_m .

Значение Γ_s , т.е. специфическая активность поверхности возрастает с повышением температуры ЗГС (зависимость экспоненциальная). Низкая активность образца с $t_{\text{ЗГС}} = 10^\circ\text{C}$, возможно, связана с образованием твердого раствора Al-O-Zr, согласно данным ИК спектроскопии. Кроме того, из ана-

лиза гистерезиса изотерм адсорбции-десорбции азота следует, что ксерогель с $t_{зГС} = 60^\circ$ имеет щелевидные поры, образованные плоско-параллельными частицами (тип H_3), тогда как у других образцов структура частиц корпускулярная, с неоднородными по размеру порами (тип H_2).

Таблица 1. Степень извлечения метилоранжа и дихромат-ионов, гиббсовская адсорбция, отнесенная к единице массы (Γ_m , мкмоль/г) и поверхности сорбента (Γ_s , мкмоль/м²) и скорости адсорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ для быстрой (W^0) и медленной (W) стадий в нмоль/(г·мин) и нмоль/(м²·мин)

| $t_{зГС}$ | $S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $\beta, \%$ | | $\Gamma(\text{МО})$ | | $\Gamma(\text{ДХ})$ | | $W^0(\text{ДХ})$ | | $W(\text{ДХ})$ | |
|-----------|--|-------------|-------------|---------------------|------------|---------------------|------------|------------------|---------|----------------|-------|
| | | МО | ДХ | Γ_m | Γ_s | Γ_m | Γ_s | W_m^0 | W_s^0 | W_m | W_s |
| 10 °С | 427 | 62,2 | 92,5 | 11,6 | 0,027 | 57,8 | 0,135 | 2000 | 4,7 | 1110 | 2,6 |
| 25 °С | 272 | 55,7 | 91,4 | 10,4 | 0,038 | 57,1 | 0,210 | 1061 | 3,9 | 160 | 0,6 |
| 60 °С | 2,3 | 67,2 | 95,0 | 12,5 | 5,44 | 59,4 | 25,8 | 6810 | 2961 | 2370 | 1030 |

Кинетическая зависимость адсорбции Γ_m (рис. 1) и в большей степени Γ_s для ДХ лежит намного выше у образца с $t_{зГС} = 60^\circ$, однако через 5 мин наблюдается десорбция вещества, т.е. активные центры не стабильны. Начальный участок кинетических кривых до 4–5 мин линейный, поэтому были определены скорости двух стадий адсорбции с использованием уравнения $\Gamma = a + bt$, где $a = W^0$, $b = W$. Начальная, быстрая стадия имеет значения W^0 (при $t \rightarrow 0$), а вторая стадия W (табл. 1). Самые высокие значения скорости адсорбции, отнесенные к единице массы и к единице поверхности, показывает образец с более высокой температурой ЗГС, что подтверждает активность центров, доступных для адсорбции и в динамических условиях.

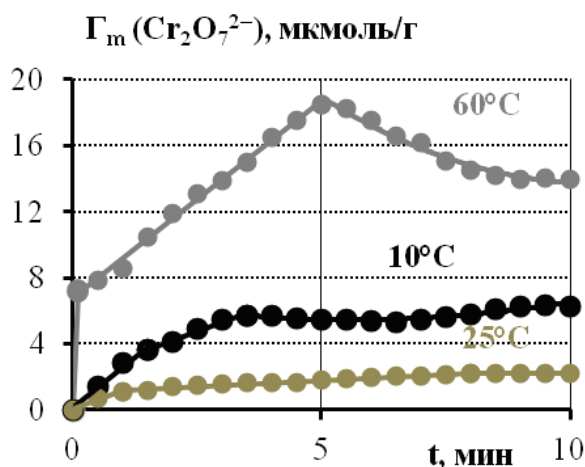


Рис. 1. Кинетика адсорбции ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на ксерогеле Al-Zr(Yb)-ПВП

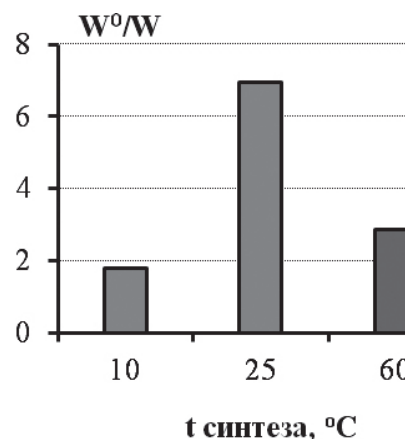


Рис. 2. Соотношение скоростей двух стадий адсорбции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Сравнение кинетики адсорбции при $t \rightarrow 0$ и на интервале времени до 5 минут показывает, что при $t_{згс} = 25^\circ$ наблюдается наибольшее 7-кратное различие между значениями W^0 и W (рис. 2).

Таким образом, ксерогели, являющиеся промежуточным продуктом получения алюмоциркониевой керамики, могут успешно использоваться как сорбенты анионов-полютантов разной природы, а для регулирования их активности целесообразно варьировать температуру золь-гель синтеза. Показано, что увеличение $t_{згс}$, несмотря на снижение удельной поверхности, повышает удельную активность сорбента.

Работа выполнена в рамках плана НИОКР секции «Адсорбционные явления» научного совета РАН по физической химии на 2021 год (21-03-460-18 и 21-03-460-23).

Литература

- [1] Стаковецкая О.К., Куликова Н.А., Калинина Н.Г., Графова В.В. Статья в сборнике трудов. Материалы Международной научно-практической конференции «Современная наука: проблемы, идеи, инновации». **2019**. С. 32–35.
- [2] Каратаев О.Р., Кудрявцева Е.С., Мингазетдинов И.Х. // Вестник Казанского технологического университета. **2014**. Т. 17. №3. С. 183–185.
- [3] Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Кутузова В.Е., Подзорова Л.И. Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» Москва. 23–27 ноября 2020 г. / Сборник материалов. Т. I. **2020**. С. 877–879.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕД

Высотина А.Е.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск. E-mail: ali.ishutina@gmail.com.

Металлы платиновой группы широко применяются в технике и различных отраслях промышленности. В настоящее время потребление платиновых металлов превышает объем их добычи. В связи с этим в переработку вовлекаются бедные и упорные руды, разнообразные промышленные

и техногенные отходы. Вторичными источниками Pd, Pt и Rh являются отработанные автомобильные катализаторы [1].

Для эффективной переработки сырья, содержащего металлы платиновой группы необходимо требуется высокий уровень аналитического сопровождения и методов исследования, которые позволят определить точное содержание примесей.

Определение низких концентраций металлов платиновой группы в промышленных продуктах и минеральном или вторичном сырье с использованием только инструментальных методов анализа зачастую не представляется возможным. Для повышения конечной точности анализа с использованием инструментальных методов и нивелирования влияния эффекта матрицы пробы используют сорбционный метод для выделения аналитов [2].

Целью исследования является описание процесса адсорбции Pt, Pd и Rh при концентрировании на карбонизированный мезопористый сорбент Lewatit AF5. Данный сорбент характеризуется большой площадью поверхности и четкой пористой структурой. По сравнению с обычным гранулированным активированным углем, он имеет узкое распределение гранул по размерам и высокую механическую стабильность.

Сорбционное концентрирование металлов осуществлялось в статических условиях из модельных хлоридных растворов в течение 24 часов с помощью платформенных шейкеров. Концентрация аналитов в исходных растворах составляла от 3 до 50 ммоль/дм³. Равновесные концентрации металлов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Экспериментальные данные показали применимость линейного уравнения изотермы Ленгмюра для описания процесса адсорбции, что говорит о равномерном распределении сорбированных молекулы по всей поверхности сорбента в виде монослоя. Были рассчитаны предельные значения адсорбции, с помощью которых проведена оценка сорбционной емкости AF5, которая для Pt, Pd и Rh составила 1,21 ммоль/г; 1,16 ммоль/г и 0,49 ммоль/г соответственно.

Однако стоит отметить, что AF5 – пористый сорбент, а адсорбционная изотерма Ленгмюра не описывает процесс сорбции в порах. Поэтому для определения степени заполнения пор была использована модель Дубинина-Радushкевича, степень заполнения пор для Pt, Pd и Rh составила 90 %; 81 % и 75 % соответственно.

Также была изучена кинетика сорбционного концентрирования ионов Pt, Pd и Rh в хлоридных средах на AF5. Время, необходимое для достижения сорбционного равновесия составило 4 часа для каждого из металлов.

Помимо прочего были проведены эксперименты по совместному сорбционному концентрированию этих металлов. При совместной сорбции Pt, Pd и Rh из раствора, содержащего все эти металлы в равных количествах, сорбционная активность AF5 возрастает в ряду $Rh < Pt < Pd$.

Таким образом в ходе исследования были определены типы сорбционных изотерм, сорбционная емкость, степень заполнения пор и время необходимое для достижения сорбционного равновесия при сорбционном концентрировании Pt, Pd и Rh на карбонизированном мезопористом сорбенте Lewatit AF5.

Литература

- [1] Izatt S.R., Bruening R.L., Izatt N.E. Metal separations and recovery in the mining industry // Journal of the minerals metals & materials society. **2012**. Vol. 64. № 11. P. 1279–1284.
- [2] Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. Л.: Изд-во ЛГУ, **1997**. 200 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МУЛЛИТА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЫ

Гафаров Р.Е., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г.

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск. E-mail: GreexRayne@gmail.com.

Исследованы муллитсодержащие продукты плавления бёмита и каолина, полученные в среде низкотемпературной плазмы. Экспериментальным путем показано, что при скорости охлаждения продуктов плавления в 2,5 °С формируются центры рекристаллизации муллита. Кристаллы представлены в виде нитевидно-игольчатых объектов пронизывающих участки стеклофазной области.

Электронно-микроскопические исследования поперечного шлифа продукта плавления показывают, что в структурной матрице формируются нитевидно-игольчатые волокна $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Относительный диаметр волокон варьируется от 2 до 37 мкм. На рисунке 1 представлены электронные снимки нитевидно-игольчатых кристаллов, формируемых в продукте плавления.

Проведенный EDX анализ с поверхности продукта плавления свидетельствует о высоком содержании $Al \sim 35,35 \pm 0,75$ масс. %; $Si \sim 20,63 \pm 2,41$

масс. %; O $\sim 39,07 \pm 1,56$ масс. %. Данные результаты констатируют о выполнении соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:2 \pm 0,23$ %.

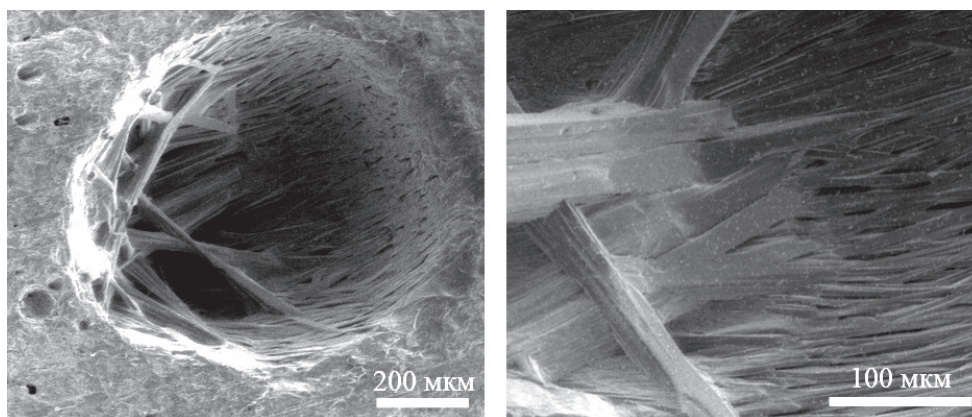


Рис. 1. Электронные снимки нитевидно-игольчатых кристаллов муллита

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-79-10102).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Гришин И.С., Смирнов Н.Н.

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

К кремнийоксиуглеродным композитам чаще всего относят материалы на основе оксикарбида кремния (SiOC), которые формально могут быть описаны как продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. Структура оксикарбидов кремния представляет собой смешанную сеть из атомов кремния, тетраэдрически связанных с атомами кислорода и углерода. Тем не менее, эта сетевая структура отличается от наноразмерного карбида и диоксида кремния, поскольку обладает всем спектром структурных единиц, отвечающих общей формуле $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$, то есть SiO_4 , SiO_3C , SiO_2C_2 , SiO_3C и SiC_4 [1].

Кроме указанных выше структурных единиц, в оксикарбидах кремния также присутствует фаза сегрегированного sp^2 -гибридизированного

углерода, который представлен в виде сильно разупорядоченного, турбо-стратного углерода. То есть в структуре SiOC имеют место два типа углерода: карбидный углерод, являющийся частью сети с гибридизацией sp^3 , и вторичный, sp^2 -гибридизированный углерод. В настоящий момент точная нано- и микро-структура SiOC до сих пор не установлена [2].

Уникальная структура кремнийоксиуглеродных композитов определяет все их свойства, в частности высокую прочность, химическую и термическую устойчивость. На основе SiOC получают большое количество различных типов материалов, в частности покрытия, трубки, волокна и т.д. Наибольший интерес вызывают пористые структуры. Такие композиты хорошо подходят на роль носителей, например Ni, Co и Pt. Например, отмечается высокая каталитическая активность композита Pt/SiOC в процессе конверсии CO в CO_2 , которая была достигнута улучшенным распределением частиц Pt [3]. Другая область применения кремнийоксиуглеродных композитов – получение высокоэффективных адсорбентов. Известны случаи их применения для очистки сточных вод. В отличие от активированного угля, процесс десорбции углеводородов [4] и метиленового синего [5] с пористого оксикарбида кремния протекает легче, а также упрощается регенерация.

Несмотря на все преимущества оксикарбидов кремния и композитов на их основе, ключевым недостатком является высокая стоимость их получения. В настоящее время оксикарбиды кремния получают на основе кремнийорганических полимеров, в частности полиорганосилоксанов, которые подвергаются пиролизу при температурах выше 1200 °C. Нами предложен новый подход к синтезу кремнийоксиуглеродных композитов, основанный на взаимодействии более дешевых активированного угля и белой сажи при их механической обработке в измельчающем оборудовании. Деформационные процессы значительно изменяют структуру реагентов, а подводимая механическая энергия ускоряет протекающие реакции за счет локальных перегревов.

Механохимический синтез кремнийоксиуглеродных композитов проводили следующим образом. Несколько смесей исходных материалов – активированного угля и белой сажи – с различным массовым соотношением подвергались механической обработке в течение 15 минут в ролико-кольцевой вибромельнице. Образцы были проанализированы с использованием различных экспериментальных методов, среди которых рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, потенциометрическое титрование, сканирующая электронная микроскопия и синхронный термический анализ.

Выявлено, что механохимический синтез кремнийоксиуглеродных композитов протекает совместно с окислением активированного угля, в результате чего увеличивается концентрация поверхностных функци-

ональных групп, в частности фенольных и карбоксильных. Значительный прирост концентрации кислородсодержащих групп также вызван появлением силанолов различных типов. Вероятно, именно благодаря этим группам происходит образование связей Si-O-C. Структура получаемых композитов меняется в зависимости от состава исходной смеси, при этом сохраняется высокая степень аморфности. Чем больше доля белой сажи, тем больше связей Si-O-C образуется. Однако если сравнивать степень связывания активированного угля и белой сажи, то она будет уменьшаться, поскольку избыток белой сажи наслаивается на сетевую структуру оксикарбидов кремния посредством конденсации связей Si-OH в Si-O-Si, а не связывается непосредственно с активированным углем. Данные по низкотемпературной адсорбции азота показали, что с увеличением содержания БС в смесях, подвергаемых механической обработке, происходит снижение удельной поверхности и объема пор кремнийоксиуглеродных композитов по сравнению с исходным активированным углем. Одна из причин – частичное разрушение пористой структуры вследствие интенсивных механических воздействий. Другая возможная причина снижения удельной поверхности может заключаться в блокировании доступа к порам в результате намола частиц белой сажи на поверхность активированного угля.

На основе полученных экспериментальных данных и информации из литературных источников смоделирована структура кремнийоксиуглеродных композитов. Показаны основные пути связывания частиц активированного угля и белой сажи на примере их модельных фрагментов. Изменения в структуре происходят вследствие деформационных процессов, приводящих к разрыву связей и, как результат, образованию активных участков на поверхности активированного угля и белой сажи. Радикалы и оборванные связи выступают центрами присоединения. Вкупе с наличием окислительной среды это также приводит к окислению угля. По этой же причине в условиях механической обработки активированного угля и белой сажи невозможно их прямое соединение с образованием связей Si-C. На примере модельных фрагментов также показано, каким образом происходит изменение структуры композитов при увеличении доли белой сажи в смеси.

Научное исследование выполнено при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (№ проекта 01-ISUCT-21). При выполнении исследования привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

- [1] *Stabler C., Ionescu E., Graczyk-Zajac M., Gonzalo-Juan I., Riedel R.* // Journal of the American Ceramic Society. **2018**. Vol. 101. P. 4817–4856.
- [2] *Roth F., Schmerbauch C., Ionescu E., Nicoloso N., Guillon O., Riedel R.* // Journal of Sensors and Sensor Systems. **2015**. Vol. 4. P. 133–136.
- [3] *Adam M., Vakifahmetoglu C., Colombo P., Wilhelm M., Grathwohl G.* // Journal of the American Ceramic Society. **2013**. Vol. 97(3). P. 959–966.
- [4] *Wilhelm M., Soltmann C., Koch D., Grathwohl G.* // Journal of the European Ceramic Society. **2004**. Vol. 25. P. 271–276.
- [5] *Pan J., Ren J., Xie Y., Wei X., Guan Y., Yan X., Tang H., Cheng X.* // Research on Chemical Intermediates. **2017**. Vol. 43. P. 3813–3832.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Гришин И.С., Смирнов Н.Н.

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

Кремнийоксиуглеродные композиты – это материалы на основе оксикарбида кремния (SiOC), которые могут быть описаны как продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. Структура оксикарбидов кремния представляет собой смешанную сеть из атомов кремния, тетраэдрически связанных с атомами кислорода и углерода. Эта сетевая структура отличается от наноразмерного карбида и диоксида кремния, поскольку обладает всем спектром структурных единиц, отвечающих общей формуле $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$ [1].

В оксикарбидах кремния также присутствует фаза сегрегированного sp^2 -гибридизированного углерода, который представлен в виде сильно упорядоченного, турбостратного углерода. То есть в структуре SiOC имеют место два типа углерода: карбидный углерод, являющийся частью сети с гибридизацией sp^3 , и вторичный, sp^2 -гибридизированный углерод. В настоящий момент точная нано- и микро-структура SiOC до сих пор не установлена [2].

Уникальная структура кремнийоксиуглеродных композитов определяет все их свойства, в частности высокую прочность, химическую и термическую устойчивость. На основе SiOC получают большое количество раз-

личных типов материалов, в частности покрытия, трубки, волокна и т.д. [3]. Наибольший интерес вызывают пористые структуры. Такие композиты хорошо подходят на роль носителей, например Ni, Co и Pt. Отмечается высокая каталитическая активность композита Pt/SiOC в процессе конверсии CO в CO₂, которая была достигнута улучшенным распределением частиц Pt [4]. Другая область применения кремнийоксиуглеродных композитов – получение высокоэффективных адсорбентов [5].

В настоящее время оксикарбиды кремния получают на основе кремний-органических полимеров, в частности полиорганосилоксанов, которые подвергаются пиролизу при 1200 °С и выше. Нами предложен новый подход к синтезу кремнийоксиуглеродных композитов, основанный на взаимодействии более дешевых активированного угля и белой сажи при их механической обработке в измельчающем оборудовании. Деформационные процессы значительно изменяют структуру реагентов, а подводимая механическая энергия ускоряет протекающие реакции за счет локальных перегревов.

Термическая обработка продуктов механохимического синтеза может приводить к различным структурным изменениям, которые в свою очередь влияют, например, на адсорбционные свойства. Так, при термической обработке возможно увеличение удельной поверхности, а значит и повышение адсорбционной емкости по отношению к различным соединениям. Таким образом, целью работы было исследование влияния условий термической обработки на структурные характеристики и химические свойства кремнийоксиуглеродных композитов, получаемых посредством механохимического синтеза.

Синтез композитов проводили следующим образом. Несколько смесей исходных компонентов – активированного угля и белой сажи – с различным массовым соотношением подвергались механической обработке в течение 15 минут в мельнице вибрационного типа. Полученные материалы были прокалены при 400 и 800 °С. Анализ синтезированных и прокаленных образцов осуществлялся с использованием различных экспериментальных методов, среди которых рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, потенциометрическое титрование, сканирующая электронная микроскопия и синхронный термический анализ.

По полученным данным установлено, что термическая обработка может стать достаточно эффективным инструментом управления структурой кремнийоксиуглеродных композитов. Так, их нагрев до сравнительно низких температур (до 400 °С) приводит к реструктурированию композитов, формированию более сложной сетевой архитектуры, а также наноструктур. Тем не менее, уже при таких температурах происходит частичное разложение угля с удалением функциональных групп в виде

оксидов углерода, а также в результате конденсации силанолов. В данном случае необходимо проведение дополнительных исследований и оптимизация температурного режима, а кроме этого, возможно, смена среды с окислительной на инертную с целью сохранения максимальной концентрации функциональных групп. При температуре 450–530 °С протекает процесс горения углерода, при этом отмечаются значительные потери массы. Нагрев при 800 °С приводит к значительным структурным изменениям, которые выражаются в кристаллизации диоксида кремния, а также его спекания. Это негативно влияет на адсорбционные свойства, поскольку разрушается пористая структура, а кроме того композиты лишаются большого количества функциональных групп. При этом наиболее термически устойчивым являлся образец с наименьшей концентрацией белой сажи в исходной смеси, поскольку по результатам ИК-спектроскопии его структура практически не изменилась, несмотря на кристаллизацию диоксида кремния.

Научное исследование при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (№01-ISUCT-21). При выполнении исследования привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

- [1] Stabler C., Ionescu E., Graczyk-Zajac M., Gonzalo-Juan I., Riedel R. // Journal of the American Ceramic Society. **2018**. Vol. 101. P. 4817–4856.
- [2] Roth F., Schmerbauch C., Ionescu E., Nicoloso N., Guillon O., Riedel R. // Journal of Sensors and Sensor Systems. **2015**. Vol. 4. P. 133–136.
- [3] Colombo P. // Journal of the European Ceramic Society. **2008**. Vol. 28(7). P. 1389–1395.
- [4] Adam M., Vakifahmetoglu C., Colombo P., Wilhelm M., Grathwohl G. // Journal of the American Ceramic Society. **2013**. Vol. 97(3). P. 959–966.
- [5] Pan J., Ren J., Xie Y., Wei X., Guan Y., Yan X., Tang H., Cheng X. // Research on Chemical Intermediates. **2017**. Vol. 43. P. 3813–3832.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФТОРИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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.

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) является одним из основных продуктов неорганического синтеза. ЭФК получают путем серно-кислотного разложения фосфатного сырья. Производство экстракционной фосфорной кислоты в настоящее время потребляет по разным данным от 70 до 90 % добываемого фосфатного сырья. Получаемая ЭФК содержит в среднем 7–10 % примесей, которые переходят в нее в процессе разложения природных фосфатов. Среди этих примесей можно выделить соединения фтора, кремния, алюминия, железа, тяжелых и редкоземельных металлов, сульфат-ионы и т.д. В основном фосфорная кислота идет на производство различных фосфорных удобрений, в том числе аммофоса и полифосфата аммония, которые в настоящее время имеют спрос на российском и мировом рынках. Получение этих удобрений можно отнести к процессам глубокой переработки природного газа, так как сырьем для синтеза аммиака, необходимого для нейтрализации фосфорной кислоты, является водород. Это соединение в свою очередь производят путем риформинга природного газа.

В связи с вышесказанным не теряет своей актуальности вопрос о комплексной очистке экстракционной фосфорной кислоты, поскольку ежегодно возрастает потребность в ней и продуктах на ее основе, а соответственно и их производство. Особенно важно максимально удалить соединения фтора. Несмотря на то, что человек нуждается во фторе, избыточное его количество пагубно влияет на человеческий организм. Соединения фтора опасны и с экологической точки зрения. Основным источником фтористых соединений, попадающих в окружающую среду, является химическая промышленность. При этом наибольший вклад в накопление фтора вносят предприятия по производству минеральных удобрений, которые используют природные фосфаты с содержанием фтористых соединений до 3 мас. % в пересчете на фтор.

Среди существующих методов очистки ЭФК перспективным представляется адсорбция на углеродных материалах, которая совместно с обработкой кислоты горячим воздухом или паром способна обеспечить оптимальную степень дефторирования. Наиболее подходящими адсорбентами для данного процесса считается активированный уголь (АУ), обладающий хорошо развитой пористой структурой, а также материалы на его основе.

Данная работа посвящена установлению закономерностей процесса очистки ЭФК на различных углеродных материалах, включая исходный гранулированный АУ, механохимически модифицированный АУ и кремний-оксиуглеродные композиты, полученные на основе АУ и белой сажи посредством механохимического синтеза. Комплексную очистку ЭФК проводили в трехфазной системе: твердый адсорбент – жидкая ЭФК – воздух или водяной пар. Рабочая температура составляла 60–80 °С. Установка для очистки также подразумевала удаление горячих отходящих газов, содержащих соединения фтора, которые предварительно охлаждались в водяном холодильнике, а затем барботировали через слой дистиллированной воды. На анализ после очистки отбирались очищенная ЭФК, отработанный адсорбент, а также раствор, содержащий растворенные соединения фтора. Исходные и отработанные адсорбенты исследовались с применением рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования и сканирующей электронной микроскопии. В жидких материалах определялось содержание фтора, а в очищенной ЭФК также содержание P_2O_5 .

Известно, что существенная часть фтора в экстракционной фосфорной кислоте находится в виде фторидных комплексов, в первую очередь с алюминием и железом. Поэтому эффективность дефторирования ЭФК напрямую связана с процессом разрушения этих комплексов, которые являются устойчивыми даже при нагревании. Взаимодействие жидкой, твердой и газовой фаз, которое протекает в условиях интенсивного теплообмена и перемешивания, приводит к дроблению потока на фрагменты. Формально можно выделить адсорбент с пленкой кислоты на поверхности, капли ЭФК, а также пузырьки поднимающегося газа. В результате диспергирования этих компонентов происходят локальные разрывы двойного ионного слоя, который окружает частицы адсорбента. Фактически это приводит к образованию избыточных концентраций отдельных ионов и плотности зарядов как у поверхности адсорбента, так и в объеме ЭФК. Восстановление разорванных фрагментов невозможно. Из-за этого в системе должны протекать химические реакции, чтобы вернуться в равновесное состояние. Эти реакции подразумевают в первую очередь диссоциацию фторидных комплексов, а также выпадение осадка. Удаление фтористых соединений и влаги происходит либо из капли ЭФК, либо с пленки жидкости, окружающей частицы адсорбента.

В зависимости от селективности адсорбента в приповерхностном слое жидкости будет либо избыток, либо недостаток фторсодержащих ионов по сравнению с объемной фазой. В связи с этим дефторирование может протекать в основном с поверхности адсорбента либо из раствора. Установлено, что введение адсорбента в раствор ЭФК приводит к изменению компонентного состава системы в результате ионного обмена и их сорбции. После установления нового равновесия в растворе возрастает концентрация фтора в химически несвязанном виде и, соответственно, упругость паров фтористых газов, что дает возможность ускорить процесс их отдувки и обеспечить глубокое дефторирование экстракционной фосфорной кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследования привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ФЕНОЛА И ЕГО ХЛОПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИАТОМИТОМ

Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Филиппов Д.В., Шильке М.А.

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

Фенол и его производные относятся к одним из наиболее опасных загрязняющих природные воды веществ. Поэтому, разработка методов и технологий удаления подобных соединений, которые должны отвечать современным требованиям – является актуальной задачей [1].

Одним из эффективных методов очистки сточных вод от органических соединений является адсорбционный метод. Преимуществом метода является его высокая эффективность (до 95 %) и возможность очистки многокомпонентных сточных вод [2]. Однако, сорбционные характеристики сорбентов в отношении к фенолу и его производным изучены недостаточно, что существенно сдерживает использования этого метода в реальных системах очистки. Поэтому, целью данной работы являлось исследование закономерностей процесса сорбции фенола и 2,4-ДХФ из водных растворов на силикатном сорбенте – диатомите.

В качестве объектов исследования были выбраны фенол и 2,4-ДХФ с начальными концентрациями (C_0), варьирующимися в диапазоне 10–100 мг/л; объём раствора (V_0), пропускаемого через сорбент, составлял 100 мл, масса сорбента (m) – 2 г. В качестве которого использовался природный сорбент диатомит марки СМД Сорб.

Сорбционный процесс в динамических условиях заключался в фильтровании раствора, содержащего вещество, через слой сорбента. Сорбционная ёмкость сорбента оценивалась по формуле (1):

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} - C_{конт})}{m} \cdot V_a = \frac{V_0 \cdot (C_{исх} - C_{конт})}{m}, \text{ мг / г,}$$

где Γ – сорбционная ёмкость, мг/г; V – объём пробы модельного раствора, пропущенный через сорбент, л; $C_{исх}$ и $C_{конт}$ – концентрация исходного и контактного растворов, мг/л; m – масса образца сорбента, г [2].

Концентрация 2,4-ДХФ определялась методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Хроматек 5000.2» (СКБ «Хроматэк», Россия) с детектором по электронному захвату [3]. Концентрация фенола в водных растворах определялась флуориметрическим методом на флуориметре марки «Флюорат 2-М» (Люмэкс, Россия) [4]. Обработка полученных изотерм осуществлялась в рамках модели Лэнгмюра [5]. Кроме того, экспериментальные данные были обработаны по уравнению Дубинина-Радушкевича [5]. По величинам адсорбции a_i и определенной предельной адсорбции a_m для сорбента были рассчитаны максимальные степени заполнения поверхности θ_i .

Результаты экспериментов по влиянию C_0 фенола и 2,4-ДХФ в растворе на сорбционную ёмкость исследуемого сорбента показывают, что увеличение концентрации, а также температуры, при которой протекает процесс адсорбции, приводит к росту сорбционной емкости диатомита по отношению как к 2,4-ДХФ (рис. 1), так и к фенолу (рис. 2).

Наибольшая сорбционная емкость в условиях эксперимента, наблюдается для концентраций 2,4-ДХФ и фенола 100 мг/л и температуры 50 °С и составляет 13,3 мкмоль/г для 2,4-ДХФ, и 51,0 мкмоль/г для фенола, соответственно. Полученные изотермы имеют практически идентичный характер с ярко выраженным линейным участком в области невысоких концентраций и соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции и удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра, а также уравнением Дубинина-Радушкевича. Аналогичные изотермы, описывающие адсорбцию 2,4-ДХФ, были получены авторами [6] при адсорбции 2,4-ДХФ на активированном угле.

Результаты формальной обработки изотерм адсорбции для всех температур представлены в табл. 1. Следует отметить, что величины a_m , расчи-

танные по линейным координатам изотермы Дубинина-Радушкевича, имеют большие значения, чем найденные в рамках модели Лэнгмюра, что вполне очевидно, так как использованные сорбенты характеризуются развитой пористой структурой. Полученные значения согласуются с экспериментальными данными по сорбционной емкости (табл. 1). Однако полученные величины примерно в 5 раз меньше по сравнению с величиной предельной адсорбции для диатомита по НП [7] при температуре адсорбции 25 °С, что может быть связано как с размером молекул, так и разной растворимостью данных веществ в воде.

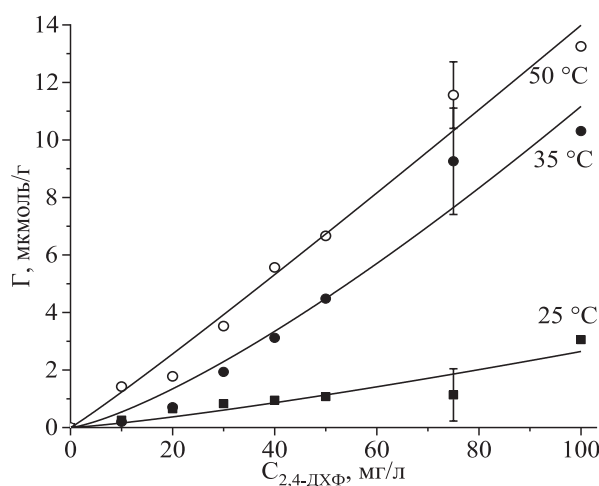


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости диатомита от начальной концентрации 2,4-ДХФ и температуры

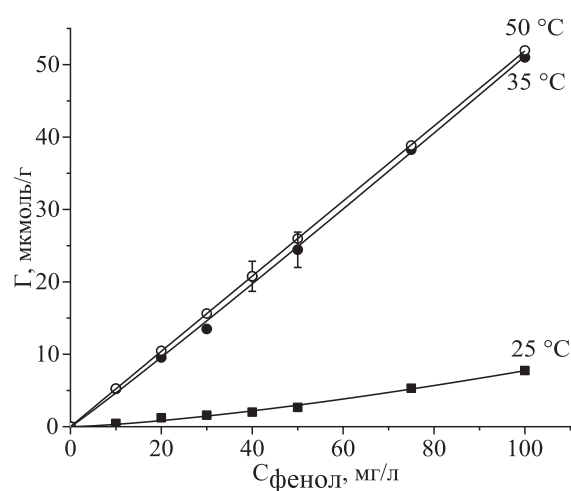


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости диатомита от начальной концентрации фенола и температуры

Таблица 1. Результаты обработки полученных изотерм адсорбции 2,4-ДХФ и фенола

| t, °С (вещество) | Коэффициент распределения K_d | Предельная адсорбция a_m , мкмоль/г | | Адсорбционный коэффициент Лэнгмюра b | Константа Генри H | θ |
|---------------------|------------------------------------|--|--|--|---------------------|----------|
| | | по линейным координатам уравнения Лэнгмюра | по линейным координатам уравнения Дубинина-Радушкевича | | | |
| 25 (ДХФ) | 0,0040 | 1,56 | 1,22 | 0,0378 | 0,0096 | 0,52 |
| 35 (ДХФ) | 0,0240 | 15,64 | 28,42 | 0,0194 | 0,0495 | 0,18 |
| 50 (ДХФ) | 0,0210 | 13,54 | 9,88 | 0,0118 | 0,0261 | 0,21 |
| 25 (фенол) | 0,0055 | 564,0 | 18,61 | 0,0055 | 0,0061 | 0,66 |
| 35 (фенол) | 0,0480 | 881,0 | 82,93 | 0,0004 | 0,0495 | 0,05 |
| 50 (фенол) | 0,0482 | 892,0 | 88,06 | 0,0048 | 0,0261 | 0,55 |

Интересен тот факт, что с ростом температуры величины адсорбции растут, что не характерно для процесса физической адсорбции, для которой наблюдаются обратные корреляции. Характер подобной зависимости адсорбции от температуры можно связать с изменением структуры поверхностного слоя сорбента, что подтверждается в работе [8]. Увеличение адсорбции при высоких температурах соответствует началу поверхностной конденсации.

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

Литература

- [1] *Исмаилов Р.Р.* Проблема загрязнения воды и ее решения. Молодой ученый. **2012**. № 11. С. 127–129.
- [2] *Собгайда Н.А.* Сорбционные материалы для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов. Вестн. Харьков. нац. Автомобил.-дорожн. ун-та. **2011**. № 52. С. 120–124.
- [3] ГОСТ Р 51209-98. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией.
- [4] 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».
- [5] *Мамлеева Н.А., Лунин В.В.* Изотермы адсорбции фенола на поверхности древесины //Журнал физической химии. **2016**. Т. 90. №3. С. 436–442. DOI: 10.1134/S0036024416030249.
- [6] *Половнева С.И., Ёлишин В.В., Носенко А.А.* Удельная поверхность активных углей в процессах десорбции и реактивации // Фундаментальные исследования. **2015**. Т. 6. №2.
- [7] *Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Filippov D.V., Izvekova T.V.* Physical and chemical properties of sorbents used for wastewater purification from oil products. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. **2018**. V. 61. N 7. P. 137–143. DOI: 10.6060/ivk-kt.20186107.5686.
- [8] *Яковлева А.А., Нам Ч.С., Линь Л.М.* Зависимость адсорбции олеата натрия на тальке от температуры //Вестник Иркутского государственного технического университета. **2011**. № 1 (48).

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Дыба А.Р., Калинин Р.Г.

ОАО «Красцветмет», Россия, г. Красноярск.

E-mail: info@krastsvetmet.ru.

Для аффинажных предприятий остается актуальной задача, связанная с обеспечением глубоко извлечения металлов платиновой группы из растворов с содержанием целевого компонента до 500 мг/л. Выделение металлов из данных растворов, реализуемое через осаждение их малорастворимых соединений, характеризуется недостаточной степенью извлечения (не более 90 %). Альтернативным способом является сорбция, позволяющая извлекать целевой компонент до остаточных концентраций менее 0,1 мг/л. Целью настоящей работы является изучение сорбционного извлечения платины из солянокислых растворов ОАО «Красцветмет».

Для определения сорбционной активности сорбентов к платине, а также установления оптимального значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) осуществили серию статических экспериментов в условиях неполного насыщения. Установлено, что среди опробованных сорбентов наибольшую селективность к платине проявляют сорбенты анионообменного типа, а оптимальное значение ОВП лежит в пределах 775 ± 10 мВ.

Наиболее перспективный сорбент проявляет селективность к платине величиной более 95 %. Для данного сорбента осуществили серию динамических экспериментов по подбору скорости и способа подачи исходного раствора. Оптимальная скорость подачи раствора составила 1 КО/ч (КО – объем сорбента). Наилучший способ подачи заключается в пропускании раствора снизу-вверх, позволяющий избежать пристеночных эффектов. Нарушение режима подачи раствора приводит к нежелательным ранним проскокам и возникновению избыточного давления в теле колонны.

Для выбранного сорбента осуществили подбор десорбирующей системы и оптимизацию режима десорбции. Исследования показали, что при использовании в качестве десорбирующего агента водного раствора 5 % тиомочевины средняя концентрация платины в полученном десорбате составляет 20 г/л при степени десорбции не менее 90 %. В качестве способа подачи выбрано пропускание десорбирующего агента сверху-вниз. Установлено что изменение направления подачи раствора при десорбции приводит к увеличению содержания целевого компонента в концентрированной фракции десорбата. Оптимальной скоростью пропускания раствора при десорбции является 5 КО/ч.

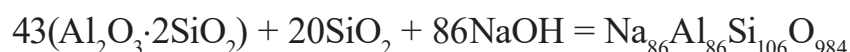
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ ТИПА FAU

Елизарова А.М., Цветова Е.В., Колобкова А.Е., Клягина К.С., Гордина Н.Е.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: elizarova284@gmail.com.

Фундаментальное понимание процессов образования цеолитов является одной из наиболее важных задач, решение которой позволит целенаправленно управлять их свойствами и структурой [1]. Цеолиты типа FAU являются одними из наиболее важных цеолитов, используемых в коммерческих целях [2].

В данной работе изучался синтез цеолитов из следующих сырьевых ингредиентов, взятых в стехиометрии по следующей реакции:



Из выше указанного сырья были приготовлены суспензии посредством ультразвуковой обработки (УЗО). Далее смесь упаривалась до состояния формовочной пасты, и формировались гранулы диаметром 3 мм, которые далее прокаливали при 650 °С. Кристаллизацию гранул проводили в растворе NaOH концентрациями 0,5 моль/л, 1 моль/л и 1,5 моль/л двумя способами: в микроволновой печи (СВЧ) 5, 10, 20 минут и 2 часа на горелке (ГТК).

Показано, что на стадии микроволновой кристаллизации из смеси метакаолина, NaOH и оксида кремния наблюдаются преимущественно пики, характерные для цеолита типа FAU, но в малоугловой области 20 град наблюдается пик содалита. Увеличение концентрации NaOH до 1,5 моль/л не приводит к особому изменению кристаллической фазы. При увеличении времени пребывания образцов на стадии СВЧ до 20 минут происходит уменьшение интенсивности пиков цеолитов типа FAU. На основе полученных данных было установлено, что исследуемые образцы представляют смешанные структуры, а именно на РФА присутствуют пики содалита, алюмината натрия и несколько пиков цеолита типа FAU

Установлено, что при увеличении времени кристаллизации образцов в растворе NaOH на стадии СВЧ происходит уменьшение интенсивности пиков цеолитов типа FAU, увеличивается образование содалитовых структур. При увеличении концентрации NaOH с 0,5–1,5 моль/л увеличивается интенсивность пиков FAU и уменьшение содалита. В результате можно сделать вывод, что на стадии кристаллизации оптимальным является 1,5 М раствор NaOH и время кристаллизации в СВЧ 5 минут.

Синтез образцов выполнен при финансовой поддержке в рамках государственного задания на выполнение НИР Тема № FZZW-2020-0010. Исследование структуры и свойств образцов выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90075. При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

- [1] Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B. Investigation of mechanochemical synthesis of zeolite NaA made of metakaolin in the mills with shock-shear type of strain // Russian Journal of Applied Chemistry. **2012**. Vol. 85. № 7. P. 1077–1082.
- [2] Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam: Elsevier. **2007**.

АЛЮМОФОСФАТНЫЕ КСЕРОГЕЛИ И ИХ СТРУКТУРНО-АДСОРБИЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Ещенко Л.С.¹, Сумич А.И.²

¹Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, г. Минск. E-mail: yeshchanko@belstu.by.

²Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск. E-mail: detergent@tut.by.

В данной работе алюмофосфатные ксерогели получали в системе активный $\text{Al}(\text{OH})_3$ –пептизатор– H_3PO_4 . В качестве пептизатора использовали HNO_3 , HCl , CH_3COOH , активного гидроксида алюминия – байерит и бемит. Введение H_3PO_4 в пептизированный гидроксид алюминия сопровождается образованием текучих тиксотропных алюмофосфатных зольей, коагулирующих в гель. Время коагуляции зависит от количества пептизатора, соотношения $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ в смеси, температуры и концентрации золя. Увеличение количества H_3PO_4 в золе при постоянном соотношении $\text{HAn}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,1\text{--}0,4$ (где An – анион пептизирующей кислоты) сокращает время коагуляции. Так, при $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,75$ золь коагулирует сразу после прекращения перемешивания, но в этих условиях образуется меловидный продукт, содержащий после термообработки при 600 °С кристаллическую фазу AlPO_4 .

Характер пористой структуры, формирующейся при золе- и гелеобразовании в исследуемой системе активный $\text{Al}(\text{OH})_3$ –пептизатор– H_3PO_4 , зависит от морфологических свойств гидроксида алюминия, количества пептизатора и H_3PO_4 , pH алюмофосфатного золя. Ксерогели алюмофосфатов, приготовленные из байерита, являются крупнопористыми сорбентами, в которых объем пор с эффективным радиусом ($r_{\text{эф.}}$) от 2,0 до 25 нм составляет 27 %, а с $r_{\text{эф.}}$ больше 25 нм – 70 % от общего сорбционного объема. В то же время использование бемита при прочих равных условиях приводит к формированию пористой структуры, в которой содержится до 63 % пор с $r_{\text{эф.}}$ от 2 до 25 нм, а с $r_{\text{эф.}}$ больше 25 нм – 30 %.

При уменьшении количества P_2O_5 в алюмофосфате сокращается его сорбционный объем и размер пор. Более низкие сорбционный объем и величина удельной поверхности характерны для гидрогелей, образующихся в кислых средах и высушенных при температурах 100–120 °С, что обусловлено преобладанием в этих условиях мелких глобул, покрытых мощной гидратной оболочкой, в результате чего при сушке, особенно медленной, под действием сил капиллярной контракции, происходит сильное сжатие скелета геля и образование слабо развитой пористой структуры.

Интенсивная дегидратация алюмофосфатного гидрогеля при увеличении температуры сушки сопровождается разрыхляющим действием воды и образованием сорбционно емкой структуры.

Сопоставление экспериментальных данных показало, что более крупнопористые алюмофосфатные структуры формируются при пептизации гидроксида алюминия уксусной кислотой.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ МЕТАЛЛФОСФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СВОЙСТВА

Ещенко Л.С.^{1*}, Сумич А.И.^{2}**

¹*Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, г. Минск. E-mail: yeshchanko@belstu.by*.*

²*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск. E-mail: detergent@tut.by**.*

Распространенным вариантом процесса осаждения фосфатных катализаторов, носителей является введение основания в раствор соли метал-

ла и фосфорной кислоты. При таком гетерогенном осаждении создаются огромные пересыщения растворов, что ведет к очень быстрому формированию рыхлых, неупорядоченных металлфосфатных структур переменного состава. Более равномерное распределение зародышей в объеме раствора достигается при введении карбамида, который является донором аммиака, выделяющегося при нагревании. Характерной особенностью такого способа является образование золя, переходящего затем в гель. Интервал молярных соотношений P_2O_5/Me_2O_3 , в котором образуются гелеобразные продукты, зависит от природы катиона. Для фосфатов алюминия, железа, хрома он составляет 0–0,9; 0,1–0,7 и 0–1,0, соответственно. При молярных соотношениях P_2O_5/Me_2O_3 , выше указанных максимальных граничных значений, в металлфосфатных растворах выпадают хорошо отстаиваемые осадки, характеризующиеся более низкими величинами удельной поверхности, чем ксерогели фосфатов металлов. Для фосфатов металлов, получаемых по схеме раствор–золь–гель–ксерогель, величина удельной поверхности зависит от молярного соотношения P_2O_5/Me_2O_3 и может составлять 250–450 м²/г. Соотношение P_2O_5/Me_2O_3 в гидрогелях металлфосфатов соответствует отношению в растворе и практически не изменяется при их старении и отмывке.

Физико-химические превращения гидрогелей фосфатов алюминия, железа и хрома физико-химические превращения, протекающие при гидротермальном старении, связаны с разложением карбамида, растворением мельчайших частиц твердой фазы и осаждением новой фазы. Общей закономерностью процессов гидротермального модифицирования является снижение удельной поверхности, увеличение сорбционного объема и размера пор ксерогелей металлфосфатов. Резкое уменьшение величины удельной поверхности и объема пор ксерогелей фосфатов металлов связано с кристаллизацией аморфной фазы. Отмечено, что при старении гидрогелей происходит перераспределение объема пор из микропористой структуры в мезопористую.

Выделение воды и аммиака в интервале 100–450 °С ведет к освобождению пор и увеличению удельной поверхности металлфосфатов, максимальные сорбционные характеристики которых достигаются при 300–350 °С. Дальнейшее увеличение температуры нагревания способствует активации процессов спекания, заключительной стадией которых является кристаллизация.

Согласно структурно-адсорбционным данным, хром-железофосфатные ксерогели можно отнести к смешанным адсорбентам с бидисперсной структурой и эффективным радиусом пор 2–6 нм, сорбционным объемом 3–5 м³/кг, в то время как алюмофосфаты – к однородно-крупнопористым адсорбентам. Преобладающий размер пор в алюмофосфатах, осажденных

в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--CO}(\text{NH}_2)_2$, равен $\sim 4\text{--}5$ нм; после гидротермальной обработки и последующей термообработки при $500\text{--}550^\circ\text{C}$ он увеличивается до $6\text{--}8$ нм, а основной вклад в сорбционную емкость вносят мезопоры с эффективным радиусом $3\text{--}10$ нм, доля которых составляет $80\text{--}90\%$ от суммы сорбционного объема, равного $3,5\text{--}6,5$ м³/кг.

Совокупность полученных результатов о химическом составе, строении, структурно-адсорбционных, термических свойствах ксерогелей трехвалентных металлов позволили представить их как неорганические полимерные соединения, остов которых состоит из тетраэдров PO_4 , MeO_4 и функциональных ОН-групп. Благодаря такому составу и структуре они обладают рядом уникальных свойств, как например, наличие на их поверхности кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Установлено, что на поверхности ксерогелей фосфатов металлов присутствуют кислотные центры средней силы с функцией Гаммет H_0 от $+6,8$ до $-5,6$, концентрация которых достигает максимальных значений при температурах $350\text{--}500^\circ\text{C}$, соответствующих удалению основного количества гидратной воды. Показано, что кислотность ксерогелей металлфосфатов определяется, главным образом, льюисовскими кислотными центрами, обусловленными образованием на поверхности трехкоординированных атомов металла. Наиболее высокой поверхностной кислотностью в широком температурном интервале обладают алюмофосфатные ксерогели.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Зайцев Д.С.¹, Твардовский А.В.¹, Фомкин А.А.²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
наб. Афанасия Никитина, 22, г. Тверь, Российская Федерация, 170026.
E-mail: zaytsev.d.s@mail.ru, tvardovskiy@tstu.tver.ru.

²ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», Ленинский просп., 31, корп. 4, г. Москва, Российская Федерация, 119071. E-mail: fomkinaa@mail.ru.

На рисунках 1, 2, 3, 4 представлены изотермы адсорбции паров бензола на адсорбенте ФАС-3 и зависимости относительной линейной деформации этого адсорбента ($\Delta l/l$) при адсорбции тетрахлорметана, бензола

и гексана из потока газа-носителя азота от времени t для различных количеств введенного адсорбтива в неравновесных условиях соответственно. В работе использовали установку для исследования адсорбционной деформации твердых адсорбентов, изготовленную в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Для измерений применялся проточный dilatометр, позволяющий измерять адсорбционную деформацию адсорбента при пропускании через него порции исследуемого вещества или смеси в потоке газа – носителя [1]. На изотерме адсорбции бензола в области давлений $p/p_s \geq 0,65$ обнаружена петля адсорбционного гистерезиса «адсорбции-десорбции». В этой области структурные характеристики определяли с использованием уравнения Кельвина. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики пористой структуры микропористого углеродного адсорбента ФАС-3.

| | |
|--|------|
| Удельный объем микропор; W_o , см ³ /г | 0,51 |
| Стандартная характеристическая энергия адсорбции; E_o , кДж/моль | 23,9 |
| Эффективная ширина микропор, X_o , нм | 1,0 |
| Удельная поверхность по БЭТ; $S_{уд}$, м ² /г | 1088 |
| Поверхность мезопор; $S_{ме}$, м ² /г; | 32,2 |
| Диаметр мезопор; d_{max} , нм | 12,8 |
| Суммарный объем пор; W_s , см ³ /г | 0,73 |

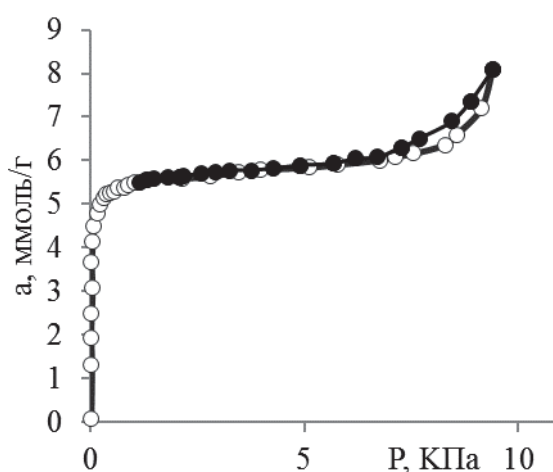


Рис. 1. Изотерма адсорбции (светлые маркеры) и десорбции (черные маркеры) паров бензола на микропористом углеродном адсорбенте ФАС-3 при 293 К

На рисунках 2–4 представлены кривые сорбострикции – изменения относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента ФАС-3 во времени при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана из потока газа-носителя азота при различных вводимых объемах в газ-носитель.

Как видно на рисунках 2–4 в самой начальной области для всех трех кривых наблюдается небольшой пик зависимости $\Delta l/l$ от t . Это объясняется тем, что микропористый адсорбент обладает некоторой неоднородностью пористого пространства. Наименьшие поры имеют наибольшую энергетику адсорбционного взаимодействия с молекулами органического адсорбти-

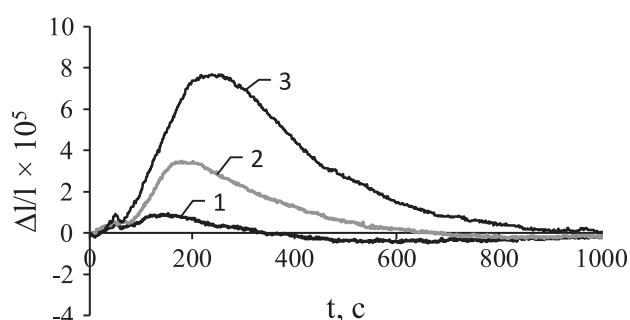


Рис. 2. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции четыреххлористого углерода из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива:

1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К.

Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с

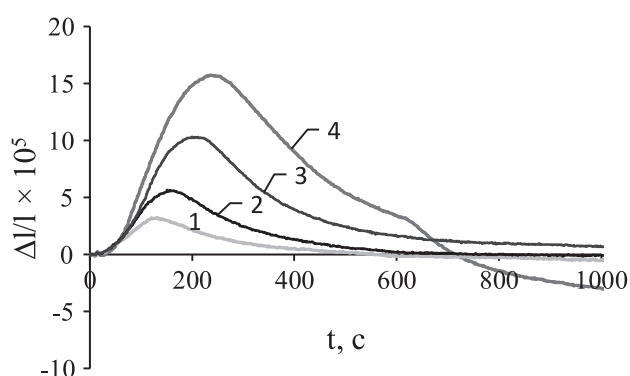


Рис. 3. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции бензола из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,075 мл, 2 – 0,125 мл, 3 – 0,25 мл, 4 – 0,5 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот.

Скорость потока газа-носителя 2 мл/с

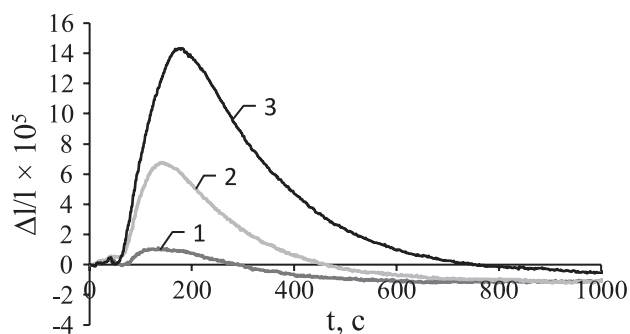


Рис. 4. Зависимости относительной линейной деформации $\Delta l/l$ микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции н-гексана из потока от времени t для различных количеств введенного адсорбтива: 1 – 0,125 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,75 мл. Температура эксперимента $T = 493$ К. Газ-носитель – азот. Скорость потока газа-носителя 2 мл/с

ва, эти поры заполняются в первую очередь. Далее мы видим стремительный рост адсорбционной деформации адсорбента для всех кривых в связи с заполнением всего пористого пространства ФАС-3 молекулами адсорбтива, что сопровождается ростом внутреннего давления в адсорбционной системе из-за нарастания сил отталкивания между молекулами адсорбирующегося вещества. Заполняется основное пористое пространство адсорбента, в котором поры имеют ширины около 1,0 нм. После прохождения пика на кривых наблюдается падение величин $\Delta l/l$ как функции t , поскольку происходит постепенное вымывание молекул адсорбтива из пористого пространства адсорбента.

Из рисунков 2–4 видно, что амплитуда сорбострикции коррелирует с количеством введенного вещества. При этом время выхода на максимум деформации также изменяется – в общем случае, увеличивается с увеличением количества вводимого вещества.

ВЫВОДЫ

В работе представлен анализ адсорбционной деформации адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров тетрахлорметана, бензола и гексана в неравновесных условиях.

Литература

- [1] Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А. Сорбострикция микропористого углеродного адсорбента ФАС-3 при адсорбции паров органических веществ из потока газа-носителя азота. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. **2017**. Т. 60. №4. С. 54–59.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИДЖИТ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Зо Е Найнг¹, Эпштейн С.А.², Нистратов А.В.¹, Клушин В.Н.¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва. E-mail: zawaye7@mail.ru.

²Лаборатория физико-химии углей Горного института НИТУ МИСиС (НУИЛ), Россия, г. Москва.

Из важнейших полезных ископаемых уголь и в настоящее время является одним из наиболее востребованных и используемых с энергетическими и иными целями природных ресурсов во всем мире [1–4]. Ряд ископаемых углей выполняет в настоящее время еще и крайне важную роль в качестве дешевого сырья для производства активных углей – пористых углеродных адсорбентов, широко используемых в подавляющем большинстве отраслей мировой экономики и в решении задач защиты биосферы от негативного антропогенного воздействия [5, 6].

Республика Союз Мьянма – это страна, потенциально способная благодаря климату и уникальным природным ресурсам обеспечить собственное производство углеродных адсорбентов весьма разнообразным, качественным и дешевым сырьем. К числу сырьевых источников, практически не охарактеризованных с названных позиций, следует отнести и ископаемые угли отечественных месторождений, разрабатываемых открытым способом.

Многочисленные источники научно-технической информации [7–11] свидетельствуют о принципиальной возможности получения на базе значительного числа разновидностей ископаемых углей дефицитной и ценной продукции в виде активных углей, производства которых в Мьянме практически отсутствуют: функционирует лишь компания «Rectangle Co., Ltd», производящая с целью экспорта с использованием японской техники на фабрике в г. Зейявадди (район Таунгнгу) активный уголь преимущественно из бамбука в количестве 20–30 т/год [12]. Наряду с этим рост экономики Мьянмы, сопровождаемый увеличением проблем защиты окружающей среды, как и значительная стоимость углеродных адсорбентов на мировом рынке, обуславливают насущную необходимость и актуальность организации и выполнения исследований, ориентированных на решение проблем

получения активных углей на базе отечественного сырья и их использования в интересах национальных производств.

В части действенных предпосылок к решению в Мьянме этих задач в работе применительно к представительному образцу ископаемого угля месторождения Тиджит выполнены петрографические исследования, отражающие значимость и специфичность изучаемого образца [13–17].

Для проб угля, представленных кусками с поперечником до 50 мм, в лаборатории физикохимии углей Горного института НИТУ МИСиС названный анализ включал определение мацерального состава и произвольного показателя отражения витринита согласно стандартным методикам [18,19] с использованием аншлиф-брикетов, приготовленных согласно [20].

Оценка петрографического состава и показателя отражения витринита пробы образца привела к определенным в соответствии с [20] величинам объемных долей мацералов группы витринита (Vt) 89,5 %, группы семивитринита (Sv) 3,8 %, группы инертинита (I) 4,4 % и группы липтинита (L) 2,2 %, содержания фюзенизированных компонентов на чистый уголь (ΣOK) 7,0 % и произвольного показателя отражения витринита в масле ($R_{o,r}$), определенного по [19], при среднем квадратичном отклонении (СКО макс.) 0,056.

Таким образом, значение произвольного показателя отражения витринита составляет ~0,6 %. Этот же показатель для длиннопламенных углей (Д), используемых в промышленных масштабах для производства активных углей, находится в пределах от 0,40 до 0,79 % [16].

Микрофотографии проб, полученные с использованием комплекса SIAMS 620, представлены на рис. 1 и 2.

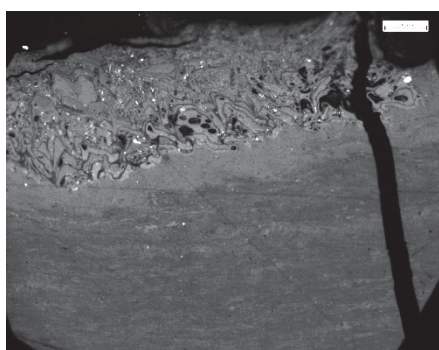


Рис. 1. Образец 1:
витринит (коллинит) и суберинит

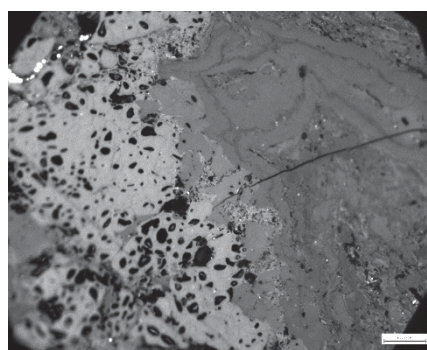


Рис. 2. Образец 1:
инертинит и витринит

Согласно данным рис. 1 и 2, мацералы группы витринита представлены преимущественно коллинитом в виде отдельных участков, либо в составе суберинита. Инертинит представлен в основном крупными участками с неповрежденной структурой клеточных стенок, либо в виде отдельных зерен.

Липтиниты представлены преимущественно кутинитом, а также в виде суберинита – вещества с хорошо сохранившейся клеточной структурой, стенки клеток которого образует липтинит, а внутриклеточное пространство заполняет витринит. В пробе угля обнаружены включения пирита, размер которых составляет от 1 до 10 мкм.

Таким образом, использование соответствующих стандартам петрографических методов исследования твердых горючих ископаемых позволяет определение качества угля по окисленным его пробам, так как ни количественный петрографический состав, ни признаки метаморфизма микрокомпонентов не изменяются.

Проведенные исследования дают возможность судить о высокой перспективности выполнения исследований по использованию ископаемого угля месторождения Тиджит для производства активных углей.

Литература

- [1] *Shifeng Dai, Robert B Finkelman*. // *Int. J. Coal Geol.*, 186 (2018), pp. 155–164.
- [2] *Shifeng Dai, Robert B Finkelman*. // *Int. J. Coal Geol.*, 2019, Volume 212, 1 August pp. 103–251.
- [3] Сырьевой комплекс зарубежных стран. Мьянма [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mineral.ru/facts/world/116/145/index.html> (дата обращения: 15.02.2019).
- [4] *Shifeng Dai, Achim Bechtel, Cortland F. Eble* // *International Journal of Coal Geology*., Volume 219, 15 February 2020, pp. 103–383.
- [5] Кинле Х., Бадер Э. Л.: Химия, 1984. 215 с.
- [6] Мухин В.М., Клушин В.Н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.
- [7] Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог – М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. 280 с.
- [8] Химия в интересах устойчивого развития – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск: СО РАН, 2016, №3. 135 с.
- [9] Сарыглар Ч.А., Чысыма Р.Б. // *Фундаментальные исследования*. 2018. № 11 (часть 1), с. 121–127.
- [10] Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. Том 1. 2008. 417 с.
- [11] Котельников В.И., Куликова М.П., Прудников С.Г. // *Новые исследования Тувы*. 2020, № 2, с. 225–240.
- [12] Bamboo Utilization in Myanmar [Электронный ресурс], режим доступа: <http://hdl.handle.net/2433/53170> (дата обращения 10.5.2017).
- [13] Довжикова Е.Г. Практическая петрография – Ухта: УГТУ, 2012. 79 с.
- [14] Криштофович А.Н. Геологический словарь – М.: Рипол Классик, 2013. 454 с.
- [15] Соболева Е.В., Гусева А.Н. Химия горючих ископаемых – М.: Издательство Московского университета, 2010. 312 с.
- [16] Столбова Н.Ф., Исаева Е.Р. Петрология углей – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. 77 с.
- [17] Шестакова О.Е. Петрографический состав, строение и генезис ископаемых углей // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2010, вып. 2, № 1, с. 1–8.
- [18] ГОСТ Р 55662-2013. Часть 3. М.: Стандартиформ, 2014. 21 с.
- [19] ГОСТ Р 55659-2013. (ИСО 7404-5:2009). Часть 5. М.: Стандартиформ, 2014. 29 с.
- [20] ГОСТ Р 55663-2013 (ИСО 7404-2:2009). Часть 2. М.: Стандартиформ, 2014. 19 с.

СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 И ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Золотарёв А.А., Овчинников Н.Л.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, г. Иваново. E-mail: snchk92@mail.ru.*

Среди всех оксидных материалов корундовая керамика наиболее широко применяется во многих областях техники благодаря совокупности высоких физико-технических свойств. Керамические материалы с мелкокристаллической структурой на основе корунда обладают прекрасными электроизоляционными свойствами, высокими огнеупорностью (могут применяться до 1750–1800 °С), пределом прочности при изгибе 300–800 МПа, теплопроводностью, светопрозрачностью и радиационной стойкостью, химической стойкостью, а также повышенными твердостью, износостойкостью и биологической инертностью. Свойства корундовой керамики можно улучшить при введении незначительного количества нанодисперсного порошка диоксида циркония. Это позволяет обеспечить равномерную кристаллизацию, ограничить рост кристаллов и, следовательно, повысить механическую прочность, стойкость к удару, износостойкость и другие эксплуатационные показатели керамики.

Цель работы состояла в получении керамических материалов на основе нанопорошков Al_2O_3 и ZrO_2 при пониженной температуре спекания на воздухе 1650 °С и изучение их физико-механических свойств.

В данной работе исходные наноразмерные (10–100 нм) порошки Al_2O_3 , MgO , тетрагонального ZrO_2 и моноклинного ZrO_2 получены методом обратного гетерофазного осаждения. Морфология, фазовый, элементный состав, размер частиц полученных порошков охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и динамического рассеяния лазерного луча, соответственно. Результаты РФА и РФЛА порошков показали, что метод обратного гетерофазного осаждения позволяет получить монофазные продукты 100 % чистоты.

Методом холодного прессования получены керамические заготовки из оксида алюминия с добавками (5,10,15,20 мас.%) тетрагонального и моноклинного диоксида циркония. Выявлено влияние указанных добавок на кажущуюся плотность, открытую пористость, водопоглощение керамиче-

ских материалов. Показано, что с повышением количества добавки кажущаяся плотность образцов уменьшается относительно теоретической. Методами СЭМ и РФА установлено, что спеченная керамика характеризуется однородной и гладкой структурой, что указывает на хорошо спекшийся материал, а также обладает микронными и субмикронными размерами частиц. Обнаружено, что наибольшие показатели прочности при трехточечном изгибе наблюдаются у образцов, содержащих тетрагональный диоксид циркония в количестве 5 % и 10 %.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СУБМИКРОННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СВИНЦА(II)

Ильясова Р.Р., Ганиева З.А., Зайнуллина Г.Р., Усманова Г.С., Юсупова А.И.

*ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Россия,
г. Уфа. E-mail: Ilyasova_R@mail.ru.*

Диоксид олова имеет достаточно широкую область практического применения – это прозрачные и электропроводящие пленки различного назначения, газовые сенсоры, катализаторы, электроды, функциональные композиционные материалы, сорбенты и др. В соответствии с назначением применяют самые разнообразные технологии получения диоксида олова, при этом размер полученных частиц в значительной степени зависит от способа получения вещества. В ряде случаев традиционного применения диоксида олова целесообразно применять промышленный порошок SnO_2 . Однако современные области использования SnO_2 часто связаны с высокодисперсными продуктами в виде нано- и субмикропорошков, а также тонких пленок, поэтому наиболее распространенными методами получения диоксида олова в последнее время являются жидкофазные методы неорганической химии: химическое осаждение, золь-гель-метод в различных вариациях и т.д.

Целью настоящей работы было изучение возможности простого и экономичного способа синтеза диоксида олова SnO_2 в субмикронном состоянии и исследования его сорбционных свойств по отношению к ионам свинца (II).

Синтез диоксида олова осуществили по известной в неорганической химии реакции химического осаждения [1].



Распределение по размерам частиц диоксида олова определено с помощью лазерного анализатора SALD 7071 (Шимадзу, Япония), позволяющего проводить измерения в режиме реального времени, размер частиц на момент их синтеза составил около 5–8 мкм. С целью предотвращения процесса агрегации полученных активных частиц диоксида олова в реакционную смесь добавили 10 %-ный глицерин в соотношении 1:1000.

Изучение сорбционных характеристик и равновесия сорбции ионов свинца (II) частицами полученного диоксида олова проводили в статическом режиме по известной методике [2].

Эффективность сорбции исследовали по измерению степени извлечения R (%) и величины сорбции α (ммоль/г) по формулам:

$$R = [C - C_p / C] \times 100 \%$$
$$\alpha = (C - C_p) V/m$$

где C и C_p – исходная и равновесная концентрации извлекаемых ионов в водном (модельном) растворе, (моль/л); V – объем раствора соли, л; m – масса сорбента, г.

Аналитические исследования выполнены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (атомно-абсорбционный спектрофотометр АА-7000 фирмы «Shimadzu») по известной методике [3]. Для приготовления водных растворов использовали ГСО 10278–2011 ионов свинца (II).

Авторами изучены и установлены факторы, влияющие на установление сорбционного равновесия: температура – 20 °С; время установления сорбционного равновесия – 30 минут; pH 6,0; соотношение массы сорбента к объему исследуемого раствора – 1 г на 25 мл водного раствора соли.

По результатам исследований степень извлечения R % ионов свинца (II) частицами субмикронного диоксида олова составила 95 %. Полученные результаты свидетельствуют о высокой сорбционной эффективности сорбента по отношению к ионам Pb(II).

Установлено, что по виду полученная изотерма сорбции ионов свинца (II) соответствует модели Ленгмюра, т.е. сорбция протекает по мономолекулярному механизму и все активные центры поверхности диоксида олова обладают равной энергией сорбции.

По результатам проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы: сорбция ионов свинца (II) частицами субмикронного диоксида олова эффективна, температура сорбции практически соответствует температуре окружающей среды, что позволяет обходиться без существенных затрат на поддержание температурных параметров во время проведения сорбционного процесса.

Отходы, образовавшиеся в результате сорбции ионов свинца (II) достаточно легко переработать с использованием хорошо известных методов металлургии.

Литература

- [1] *Лидин Р.А. и др.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия. **2000.**
- [2] Практикум по общей химии. Под ред. В. А. Попкова и др. Высшая Школа, **2001.**
- [3] ПНДФ 16.1: 2:2. 2:2. 3.78-2013. Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков, сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

АДСОРБЦИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ПРЕПАРАТА ДИОКСИДИНА С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Касьянов В.К., Гольнева П.А., Конькова Т.В.

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

В последние годы фармацевтические субстанции, такие как антибактериальные препараты, рассматриваются как новые загрязнители окружающей среды. Это вызывает множество серьезных экологических проблем [1, 2]. Антибиотики проявляют биологическую активность даже в микроконцентрациях, особенно при взаимодействии друг с другом, имеют тенденцию к синергизму и накоплению, поэтому существует необходимость в полном удалении фармацевтических веществ из сточных вод. Процесс удаления должен быть эффективным и недорогим. Адсорбция загрязнителей природным монтмориллонитом отвечает этим требованиям и может использоваться для очистки сточных вод [3–5].

Диоксидин – антибактериальный препарат широкого спектра действия из группы хиноксалинов. Его активность проявляется в основном в анаэробной среде. Препарат обладает высокой токсичностью, особенно для детей, разрушая кору надпочечников. Диоксидин может присутствовать в сточных водах больниц или оставаться в сточных водах после очистки такими методами, как осаждение, коагуляция, фильтрация [6]. К сожалению, в литературе нет описанного метода удаления диоксида из воды.

В данной работе рассмотрен процесс адсорбции диоксида, а также оптимизация параметров адсорбции: количество адсорбента и концентрация диоксида.

В качестве адсорбента использовали модифицированные методом пилларирования в концентрированной среде природные слоистые алюмосиликаты различного состава с содержанием 95 % монтмориллонита Таганского месторождения (Казахстан). Кобальт вводился в монтмориллонит в виде гетероядерных полигидроксикомплексов смешанных с алюминием.

Кинетический анализ позволил определить скорость адсорбции диоксида и время, необходимое для завершения процесса адсорбции. Согласно результатам исследования, наноструктурированный монтмориллонит эффективен для адсорбции диоксида. Время адсорбционного равновесия наступило в пределах 240–300 минут, при этом основная доля диоксида адсорбировалась в течение 60 минут.

Экспериментальная работа была проведена для оценки эффекта дозы адсорбента от 1 до 7 г/л. Результаты показывают (рис. 8а) эффективное удаление диоксида. Адсорбция увеличилась с 40 до 96,5 % при дозе адсорбента от 1 до 5 г/л и при концентрации диоксида 30 мг/л. Увеличение количества адсорбента до 7 г/л не влияло на величину адсорбции. Наконец, было обнаружено, что адсорбент в количестве 5 г/л позволяет максимально удалить диоксид.

Проведена экспериментальная работа по оценке влияния начальной концентрации диоксида от 10 до 50 мг/л на адсорбцию диоксида. Результаты показаны на рисунке 8b. Из данного рисунка видно, что процент удаления диоксида снизился с 96,5 % до 56 % при увеличении концентрации от 30 до 50 мг/л. При концентрации диоксида меньше 30 мг/л, диоксид почти полностью удалялся в течение 1 часа времени контакта.

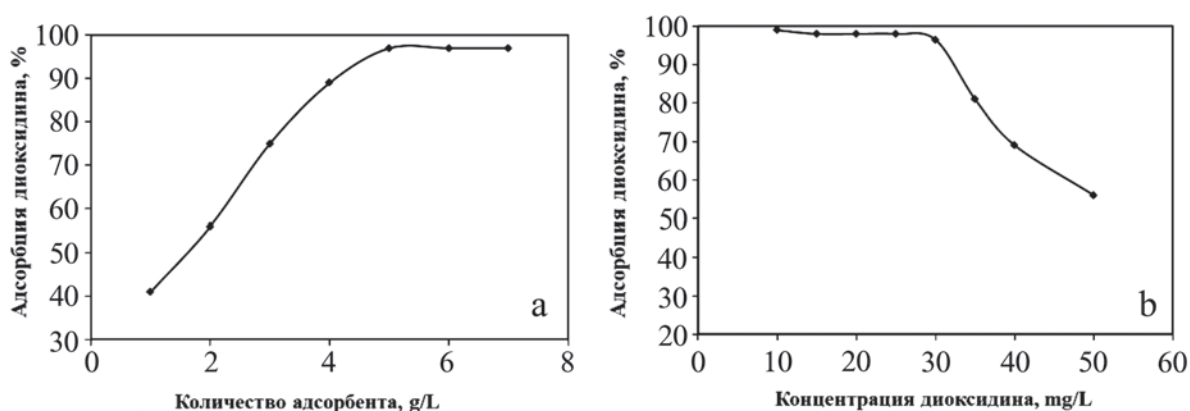


Рис. 1. Оптимизация параметров адсорбции:
а) количество адсорбента; б) концентрация диоксида

Адсорбент эффективно использовался для удаления диоксида из воды. Максимальная адсорбция диоксида 96,5 % была достигнута в течение 60 минут контакта при его концентрации в воде 30 мг/л и количестве адсорбента 5 г/л. Процесс адсорбции наноструктурированным природным монтмориллонитом можно рассматривать как эффективный метод удаления диоксида из сточных вод.

Литература

- [1] Kyzas G.Z., Fu J., Lazaridis N.K., Bikiaris D.N. and Matis K.A. // New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials // *Journal of molecular liquids*. **2015**. V. 209, PP. 87–93.
- [2] Ali I., Afshinb S., Poureshgh Y., Azari A., Rashtbari Y., Feizizadeh A., Hamzezadeh A. and Fazlzadeh M. // Green preparation of activated carbon from pomegranate peel coated with zero-valent iron nanoparticles (nZVI) and isotherm and kinetic studies of amoxicillin removal in water // *Environmental Science and Pollution Research*. **2020**. V 27(29). PP. 36732–36743.
- [3] Fang L., Wang L., Zhou T., Liu L., Zhou J. et al. // Preparation and characterization of Fe,Co,Si-pillared montmorillonites with aminosilanes as silicon pillars precursor // *Applied Clay Science*. 2017. V. 141. PP. 88–94.
- [4] Wen K., Wei J., He H., Zhu J., Xi Y. // Keggin-Al30: An intercalant for Keggin-Al30 pillared montmorillonite // *Applied Clay Science*. **2019**. V. 180. PP. 1–8.
- [5] Wu H., Song Z., Lv M., Zhao D., He G. // Iron-pillared montmorillonite as an inexpensive catalyst for 2-nitrophenol reduction // *Clays and Clay Minerals*. **2018**. V. 66. PP. 415–425.
- [6] Vernaya O.I., Shabatin V.P., Shabatina T.I., Khvatov D.I., Semenov A.M., Yudina T.P. and Danilov V.S. // Cryochemical modification, activity, and toxicity of dioxidine // *Russian Journal of Physical Chemistry*. **2017**. V. 91(2). PP. 229–232.

ПРИМЕНЕНИЕ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ БИомЕТАЛЛОВ В МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Кириллов В.С., Найдено Е.В.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: Vladimir13kirillov@yandex.ru.

Масложировая промышленность является ведущей отраслью пищевой индустрии Российской Федерации и определяет продовольственную безопасность страны. Растительные масла, как используемые непосредственно в пищу, так и направляемые на переработку, необходимо подвергать полному циклу рафинации с целью выведения вредных для организма веществ,

улучшения товарного вида, повышения органолептических характеристик, а также обеспечения стойкости к окислению.

Одним из приоритетных направлений развития современных технологий производства растительных масел является создание новых дешевых и эффективных адсорбентов. В последнее время металлоорганические каркасные структуры (МОКС) привлекают большое внимание в связи с перспективами их использования в качестве адсорбентов.

Металлоорганические каркасные структуры (МОКС) представляют новый класс кристаллических гибридных нанопористых адсорбентов. Структура МОКС образована ионами или малыми кластерами металлов и полиденатными органическими лигандами, соединенными прочными ковалентными связями в трехмерный решетчатый каркас. Эти гибридные органо-неорганические материалы характеризуются уникальными структурными и текстурными характеристиками. В отличие от активированных углей с нерегулярной структурой МОКС характеризуются четко определенной регулярной кристаллической структурой, высокой пористостью и удельной поверхностью, однородным распределением пор по размерам и форме, большим совокупным объемом пор и вследствие этого высокой адсорбционной емкостью. Высокоупорядоченная система каналов позволяет использовать МОКС для задач селективной (по размерам и форме) адсорбции.

Для синтеза МОКС обычно используются соли переходных металлов, таких как цинк, никель, кобальт. Перспективным направлением является использование солей биометаллов, таких как кальций и магний. Методы синтеза МОКС на основе кальция и магния мало разработаны и слабо освещены в литературе, несмотря на то, что данные соединения представляет несомненный научный и практический интерес.

В настоящей работе был проведен синтез кальций и магнийсодержащих металлоорганических каркасных структур ($\text{Ca-МОКС}_{\text{тер}}$, $\text{Mg-МОКС}_{\text{тер}}$) на основе терефталевой кислоты, изучено применение каркасных соединений в качестве сорбента для очистки нерафинированных растительных масел (подсолнечного, оливкового, льняного) с большим содержанием легко окисляющихся полиненасыщенных жирных кислот.

В ходе работы было установлено, что с течением времени и с ростом концентрации МОКС значения КЧ и ПЧ исследуемых растительных масел уменьшаются. Таким образом, металлоорганические каркасные соединения улучшают физико-химические свойства растительных масел за счет связывания образующихся при хранении (окислении) масла свободных жирных кислот и перекисных соединений. Результаты по влиянию добавок МОКС на основе терефталевой кислоты на степень сорбции свободные жирные кислоты (СЖК) и перекисные соединения (ПС) из нерафинированных масел сведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние сорбентов (0,15 мас.%) на степень сорбции примесных ингредиентов из растительных масел

| Сорбент | Степень сорбции*, % | | | | | |
|------------------------|---------------------|------|-----------|------|---------|------|
| | Подсолнечное | | Оливковое | | Льняное | |
| | СЖК | ПС | СЖК | ПС | СЖК | ПС |
| Ca-МОКС _{тер} | 80,8 | 27,9 | 68,1 | 31,0 | 64,7 | 28,3 |
| Mg-МОКС _{тер} | 81,7 | 26,4 | 61,2 | 22,4 | 70,2 | 25,8 |

*Время сорбции 3 ч.

Из таблицы видно, что Ca-МОКС_{тер} и Mg-МОКС_{тер} проявляют высокую сорбционную активность в отношении свободных жирных кислот и перекисных соединений по сравнению с другими МОКС, но преимуществом являются биометаллы в составе адсорбентов.

Результаты работы свидетельствуют о перспективности применения МОКС в качестве новых адсорбентов в процессах очистки растительных масел.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InP-ZnS

Кировская И.А., Эккерт Р.В., Эккерт А.О., Черноус Н.В., Жигарова О.Ю.

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия.

Работа выполнена в аспекте проблемы поиска новых адсорбентов – материалов современной, в частности, сенсорной техники. Объектами исследований являлись многокомпонентные алмазоподобные полупроводники – твердые растворы на основе бинарных алмазоподобных полупроводников типа $A^{III}B^V$ (InP) и $A^{II}B^{VI}$ (ZnS), обладающих уникальными свойствами (электрофизическими, оптическими, оптоэлектрическими, нанооптоэлектрическими и др.) [1] и потому уже нашедших широкое применение. Возможности использования новых материалов существенно зависят от полноты знаний их свойств, особенно поверхностных, в значительной мере определяющих параметры полупроводниковых приборов, протекание каталитических и многих технологических процессов.

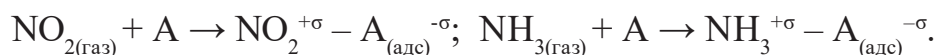
Соответственно в данной работе речь пойдет об адсорбционных свойствах бинарных и многокомпонентных полупроводников системы InP-ZnS. Выбор адсорбатов (NO_2 , NH_3) определялся интересом к ним, как к газам различной электронной природы и токсичным составляющим окружающей и технологических сред.

Для получения твёрдых растворов $(\text{InP})_x - (\text{ZnS})_{1-x}$ ($x = 3, 6, 10, 18, 85, 93, 96, 98$ мол. %) была разработана методика с обоснованным режимом и программой температурного нагрева, базирующаяся на изотермической диффузии и известных объемных физических, физико-химических свойствах исходных бинарных соединений (InP, ZnS) [2].

О завершении синтеза, образовании и структуре твердых растворов заключали по результатам рентгенографических исследований в совокупности с результатами микро-, электронно-микроскопических исследований [2]. Согласно таковым, в системе InP-ZnS образуются твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита.

Адсорбционные свойства изучали методами пьезокварцевого микро-взвешивания (чувствительность $1,23 \cdot 10^{-11}$ г/см²Гц) и волюметрическим [2], в интервалах температур: 250–490 К и давлений: 15–30 Па.

Уже по внешнему виду изобар адсорбции $\alpha_p = f(T)$ было сделано предварительное заключение о температурных областях протекания физической и химической активированной адсорбции. Оно подтверждено результатами анализа равновесных ($\alpha_t = f(p)$) и кинетических ($\alpha_t = f(t)$) изотерм адсорбции, подчиняющихся соответственно уравнениям Лэнгмюра и Рогинского-Зельдовича-Еловича, и расчетов значений дифференциальной теплоты (q_a), дифференциальной энтропии ($-\Delta S$) и средней энергии активации (E_a) адсорбции [3]. При различных температурах величины адсорбции q_a составляет 4,2–12,4 кДж/моль, $-\Delta S \geq 67,6$ Дж/моль, $E_a \geq 18$ кДж/моль. При этом рост E_a , $-\Delta S$, падение q_a с ростом α свидетельствуют о неоднородном характере поверхностей и подтверждают присутствие на них различных по силе и энергетическому состоянию активных центров, показанное на основе исследований кислотно-основных свойств поверхностей [2]. Результаты этих исследований [2], а также результаты адсорбционных исследований на других алмазоподобных полупроводниках [1] позволяют в данном случае говорить о протекании адсорбции NO_2 , NH_3 по донорно-акцепторному механизму с участием в роли акцепторов поверхностных координационно-ненасыщенных атомов (преимущественно более металлических атомов А – In, Zn). То есть, механизм адсорбированных взаимодействий можно представить схемами:



Возможность такого механизма демонстрируют ИК-спектры МНПВО, содержащие полосы валентных колебаний адсорбированных, координаци-

онно-связанных (с поверхностными атомами) молекул H_2O , CO_2 , и результаты определения удельной электропроводности (σ) [1]. Последние указали на зарядение и соответственно изменение электронного состояния поверхностей адсорбентов в условиях адсорбции, свидетельствуя о ее химической природе и о зависимости адсорбционной активности не только от локального фактора (химических свойств молекул адсорбата и активных центров), но и от коллективного (электронного), который определяется положением уровня Ферми и характером энергетического спектра поверхностей. По результатам выполненных исследований новые материалы – адсорбенты были рекомендованы для изготовления сенсоров на микропримеси NO_2 . Получены патент (№2724290) и положительное решение о выдаче патента на изобретение.

Литература

- [1] Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, **2015**, 367 с.
- [2] Кировская И.А., Эккерт Р.В., Эккерт А.О. и др. Новые материалы на основе системы InP-ZnS для полупроводниковых газоанализаторов // Омский научный вестник, **2019**. №2(164), с. 56–61.
- [3] Кировская И.А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во ИрГУ, **1995**. 300 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ

**Кожкенова Н.К.¹, Конюхов В.Ю.¹,
Овчинников-Лазарев М.А.², Спицин Б.В.²**

¹*РХТУ имени Д.И. Менделеева. E-mail: volkon_1@mail.ru.*

²*ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва.*

Наноалмаз, ультрадисперсный алмаз – это углеродная наноструктура размером от 1 до 10 нанометров, атомы в кристаллической решетке которой расположены так же, как и в алмазе. Внешне представляет собой полидисперсный светло-серый порошок, состоящий из агломератов размером от одного до сотен микрометров. Как и все наноуглеродные материалы: графен, фуллерен, углеродные нанотрубки и т.д., наноалмаз обладает уникальными свойствами, что позволяет использовать его в качестве мощного структурообразователя в различных материалах для существенного улучшения их характеристик.

В этой связи с каждым годом расширяется область их применения. На кафедре физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева методом обращенной газовой хроматографии исследовали адсорбционные свойства красочных пигментов [1, 2]. Представляло интерес провести аналогичные исследования наноалмазов и их модификаций.

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, CCl₄, 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 полученные экспериментальные данные в лэнгмюровских координатах ложатся вдоль прямых и выходят из одной точки на оси ординат, это позволило рассчитать константы уравнения Лэнгмюра (b и a_{∞}) для исследованных адсорбатов при различных температурах.

Литература

- [1] Конюхов В.Ю. // Журнал прикладной химии. **2000**, Т. 73, Вып. 4, С. 563–566.
- [2] Конюхов В.Ю. Исследование гидрофильности поверхности модифицированных органических пигментов методом обращенной газовой хроматографии / В.Ю. Конюхов, А.М. Десяцкова, Ю.С. Фомина // IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов. Тверь, **2019**. С. 159–160.

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ Cu^{2+} МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ СУЛЬФОГРУППЫ, ИЗ ВОДНО-КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ

Козлов В.А., Никифорова Т.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
пр. Шереметевский, 7, Россия, Иваново. E-mail: tatianaenik@mail.ru.*

В настоящее время особый интерес вызывает возможность использования возобновляемого сырья в производстве материалов, предназначенных для решения проблем, связанных с процессами сорбции/десорбции ионов различных тяжелых металлов, протекающими в гетерофазных системах «водный раствор соли металла – полисахаридный материал». Материалы полисахариной природы неизменно привлекают к себе внимание благодаря таким важным свойствам как механическая прочность, гидрофильность, биосовместимость, биоразлагаемость и экологическая безопасность. Однако целлюлозосодержащие сорбенты, как правило, обладают сравнительно невысокой сорбционной емкостью. Поэтому с целью повышения их эффективности необходимо проводить модифицирование структуры целлюлозосодержащего материала.

Химическое модифицирование льняного волокна проводили в две стадии: 1) окисление хлопковой целлюлозы метаперйодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы; 2) обработка диальдегидцеллюлозы 1-амино-8-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислотой (АНД-кислотой).

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора. Начальная концентрация ионов металла составляла $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию ионов металла методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210 VGP. Обработка кинетических кривых была проведена в рамках наиболее часто используемых моделей кинетики. Обнаружено, что наиболее корректно процесс описывается в рамках модели кинетики псевдо-второго порядка.

Для определения максимальной сорбционной емкости (A_{∞}) образцов нативного и модифицированного льна были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора в области концентраций ионов металла $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Линеаризация изотерм сорбции позволяет графически определить в уравнении Ленгмюра величины A_{∞} и K . Предельная сорб-

ционная емкость модифицированного сорбента возрастает по сравнению с нативным льном примерно в 2,9 раза.

На величину равновесной обменной емкости определяющее влияние оказывает кислотность среды. Также значение pH оказывает воздействие на процесс комплексообразования, электростатическое взаимодействие при физической адсорбции, а также на заряд поверхности сорбента. Для определения оптимального диапазона значения кислотности было изучено влияние pH раствора на сорбцию ионов Cu(II) льняным волокном, модифицированным АНД-кислотой, из водных растворов соли металла. Для катионитов с сульфогруппами значение pH оказывает меньшее влияние, чем для слабокислых катионитов, содержащих карбоксильные группы. Ограничение интервала $\text{pH} < 7$ связано с началом выпадения в осадок гидроксидов тяжелых металлов в щелочной области pH. Значение pH оказывает влияние как на состояние металла, так и сорбента в растворе.

Возрастание степени извлечения ионов меди при pH от 1 до 6,36 объясняется тем, что происходит связывание ионов металла с участием сульфогрупп сорбционного материала. Переход в щелочную область растворов ($\text{pH} > 7$) приводит к образованию гидроксидов металлов, и основным механизмом удаления металлов из раствора становится их выпадение в виде осадка гидроксидов и оксидов.

В водных растворах кислот идет конкуренция между ионами металла (M^{2+}) и протонами (2H^+) водного раствора за анионные центры сорбции. Сильнокислотные сульфогруппы в модифицированном целлюлозном сорбенте ($\text{Cell-SO}_3\text{H}$ $\text{pK}_a \approx -5,5$) в области pH 7–0 находятся в анионной форме и, как следствие, кислотность водного раствора мало может влиять на сорбцию M^{2+} из водных растворов в области pH 7–0. Небольшое снижение сорбции в этой области кислотности (примерно на 10 %) с точкой перегиба при pH 4 можно отнести за счет небольшого содержания карбоксильных групп (Cell-COOH $\text{pK}_a \approx 4$) в целлюлозном сорбенте.

Максимальное извлечение катионов Cu(II) модифицированным полисахаридным сорбентом наблюдается в интервале кислотности водных растворов близкой к нейтральной (pH 5–6), который является оптимальным для наиболее полного протекания сорбционного процесса. Тем не менее, сохранение высокой сорбционной емкости в широкой области кислотности ($\text{pH} \approx 7-1$) модифицированным биосорбентом с сульфокислотными группами $\text{Cell-(SO}_3\text{H)}$ позволяет рекомендовать такие сорбенты использовать и для сорбции тяжелых металлов из водных растворов с высокой кислотностью.

Изменения в ИК- спектрах льняного волокна после проведения модифицирования в области $1650-1450 \text{ см}^{-1}$ и $1300-1000 \text{ см}^{-1}$ указывают на появление амино- и сульфогрупп в составе сорбента в процессе модификации.

Это подтверждается результатами EDX-анализа, который позволил установить изменение элементного состава поверхности сорбента, обусловленное появлением S и N. Исследование структуры поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что в результате модификации изменяется микрорельеф поверхностного слоя образцов.

СИНТЕЗ РАЗЛИЧНЫХ КОМБИНАЦИЙ РАЗНОРАЗМЕРНЫХ МЕМБРАН ТИПА GIS И SOD

Колобкова А.Е., Клягина К.С., Борисова Т.Н., Гордина Н.Е.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: nastya.kolobkova@yandex.ru.

За счет ионообменной способности синтетические цеолиты применяются в промышленности (в разделении газообразных и жидких соединений в том числе и в процессах короткоциклового адсорбции).

Уникальность структуры цеолита NaP (семейство цеолитов GIS) заключается в его кристаллическом каркасе пересекающихся каналов с размерами $0,31 \times 0,44$ нм и $0,26 \times 0,49$ нм [1, 2].

В данной работе для проведения эксперимента использовали метасиликат натрия, оксиды алюминия и кремния, гидроксид натрия. Носитель изготавливался методом прессования из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Гидротермальную кристаллизацию проводили в растворе NaOH 2 или 6 моль/л в зависимости от типа цеолита. Полученные двухслойные наноструктурированные цеолитные мембраны анализировались на адсорбцию азота и аргона.

Для изучения физико-химических свойств использовали рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, ИК-спектроскопию, электронную микроскопию, синхронный термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота по БЭТ, фотоколориметрию, атомно-абсорбционную спектроскопию, другие методы исследований.

Выявлено, что подложку Al_2O_3 следует погружать в смесь $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с соотношением Si:Al = 2 (предварительно подвергнутую ультразвуковой обработке с частотой 22 кГц), для получения различных комбинаций мембран типа GIS и SOD. На самой поверхности образуются прекурсоры α - и $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ для цеолита GIS в растворе щелочи с концентрацией 2 моль/л. Тогда как образование SOD происходит при концентрации 6 моль/л. Именно комбинирование стадий гидротермальной обработки в растворах с концентрацией NaOH 2 или 6 моль/л и позволяет получать различные типы комбинированных мембран. Значения равновесной ад-

сорбции при 25 °С и 0,1 МПа для мембран GIS/SOD/Al₂O₃ и SOD/GIS/Al₂O₃ составляют: по азоту – 12,5 и 7,0; по аргону – 6,5 и 5,1, соответственно.

Исследование свойств мембран выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90075. Синтез образцов и исследование их структуры выполнены в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

- [1] Hansen S., Håkansson U., Landa-Canovas A.R., Falth L. On the crystal chemistry of NaP zeolites // Zeolites. **1993**. Vol. 13, N 4. P. 276–280.
- [2] Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Konstantinova E.M., Voynova V.V., Borisova T.N. Thermal treatment of a mixture for the NaP zeolite synthesis based on sodium metasilicate and alumina: Effect of ultrasound // Materials Chemistry and Physics. **2018**. Vol. 213. P. 76–82. DOI 10.1016/j.matchemphys.2018.03.090.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА МИКРОПОР ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПРИРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ПРИМЕРЕ ПОЧВ

Копчёнова М.В.¹, Аснин Л.Д.¹, Целищев Ю.Г.²

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, г. Пермь. E-mail: asninld@mail.ru.

²Институт технической химии УрО РАН, Россия, г. Пермь.

Определение объема микропор путем измерения изотерм адсорбции азота при 77 К в области низких относительных давлений ($p/p_0 < 0,01$) и обработки экспериментальных данных с помощью уравнений Дубинина-Радушкевича (ДР) или Дубинина-Астахова (ДА) широко применяется для изучения адсорбентов. Такой прием, однако, не всегда может быть использован при изучении композитных материалов, состоящих из нескольких фаз с разной структурой пористого пространства, включающих как микропоры, так и более крупные мезо- и макропоры и непористые микрочастицы, каковыми являются многие природные адсорбенты. Причиной этого является то, что уравнения ДР и ДА основаны на допущении, что весь объем адсорбата находится в микропорах. (В случае уравнения ДР структура

микропор предполагается гомогенной, в случае уравнения ДА допускается неравномерность в распределении микропор по размерам.) Если же заметный вклад в адсорбцию будет вносить поглощение на плоской поверхности, то применение указанных уравнений приведет к искаженным результатам.

Было обнаружено, что изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах глинистых почв в области заполнения микропор не могут быть удовлетворительно аппроксимированы ни уравнением ДР, ни уравнением ДА. Поскольку образцы содержат значительную песчаную фракцию, состоящую из непористых микрокристаллов кварца и полевого шпата и крупнопористых агрегатов минеральных микрочастиц, логично предположить, что это обусловлено вкладом адсорбции на поверхности данных образований. Дальнейшие расчёты показали, что этот вклад может достигать 12 % при $p/p_0 = 0,005$. Для описания адсорбции на таких материалах предлагается расширить уравнение ДР за счёт дополнительного члена адсорбции на внешней поверхности:

$$V = k \cdot \frac{p}{p_0} + V_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^2 \right]$$

где k – коэффициент адсорбции на внешней поверхности, V_0 – предельный объём микропор, E – характеристическая энергия адсорбции, $A = RT \ln(p_0/p)$ – дифференциальная мольная работа адсорбции (R – универсальная газовая постоянная, T – температура). Для описания адсорбции на внешней поверхности принята изотерма Генри, потому что эксперименты осуществляются при низких давлениях газа, где наблюдается линейный участок изотермы адсорбции на непористых элементах почв.

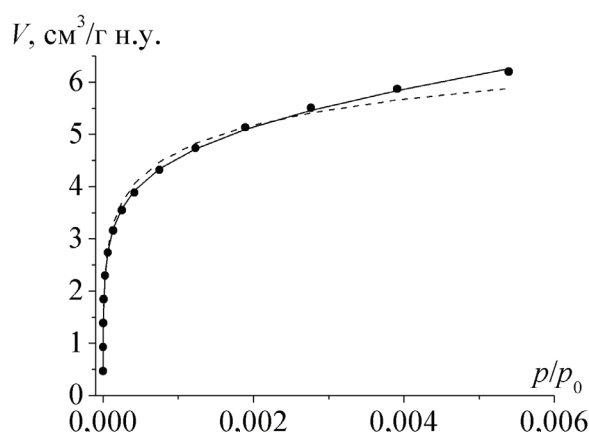


Рис. 1. Пример аппроксимации экспериментальных данных (точки) по адсорбции азота на образце почвы при 77 К уравнением ДР (штриховая линия) и расширенным уравнением ДР (сплошная линия)

На рисунке 1 показан пример изотермы адсорбции азота на типичном образце почвы, демонстрирующий неудовлетворительное качество аппроксимации экспериментальных данных уравнением ДР и отличную аппроксимацию расширенным уравнением ДР.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта №FSNM-2020-0024.

ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ТЕРМОДИНАМИКУ СОРБЦИИ БЕНЗИМИДАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ГЕКСАДЕЦИЛСИЛИКАГЕЛЕ

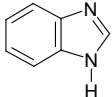
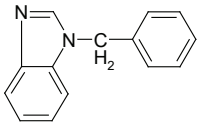
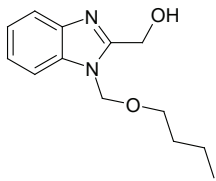
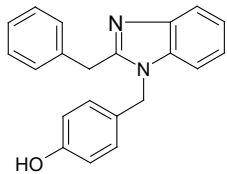
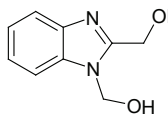
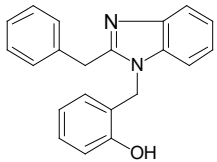
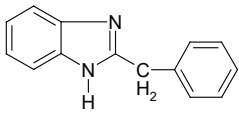
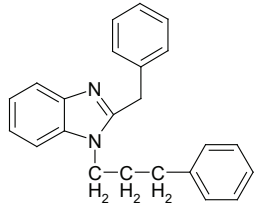
Копылова А.А., Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», Россия, г. Самара.
E-mail: yadrovaaa@mail.ru.*

Исследования сорбции ароматических соединений различной природы из многокомпонентных жидких растворов являются актуальными, так как затрагивают различные сферы человеческой деятельности, в частности, производств лекарственных препаратов. Кроме того, в связи с развитием производств, в том числе разработкой новых лекарственных средств, возрастает потребность в ужесточении контроля загрязнения водных ресурсов. Поэтому поиск новых подходов к анализу сложных многокомпонентных смесей, в том числе содержащих ароматические соединения, и их идентификации актуален как для различия теоретических основ, так и практических приемов анализа. Наиболее подходящим для этих целей методом анализа является обращено-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ). Однако в этом случае возникает ряд проблем: сложность одновременного разделения многокомпонентных смесей, зависимости факторов удерживания от свойств сорбента. Одним из возможных решений может стать использование ионных жидкостей (ИЖ) в качестве модификаторов подвижных фаз.

В работе были исследованы бензимидазол и семь его впервые синтезированных производных; чистота и структура соединений подтверждена ТСХ, ИК- и ^{13}C ЯМР методами.

Таблица 1. Структурные формулы исследуемых сорбатов

| № | Название соединения | Структурная формула | № | Название соединения | Структурная формула |
|---|--|---|---|---|---|
| 1 | 1-бензимидазол |  | 5 | 1-бензилбенз-имидазол |  |
| 2 | 1-(бутокс)метил-2-гидроксиметил-бензимидазол |  | 6 | 4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол |  |
| 3 | 1,2-бис-(гидроксиметил)-бензимидазол |  | 7 | 2-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол |  |
| 4 | 2-бензилбенз-имидазол |  | 8 | 2-бензил-1-(3-фенилпропил)-1Н-бензимидазол |  |

Хроматографический эксперимент проводили на жидкостном хроматографе «Милихром А-02» с УФ-спектофотометрическим детектором. Детектирование проводили при трех длинах волн: 254, 280 и 300 нм. Эксперимент проводили в изократическом режиме с применением водно-ацетонитрильных и водно-метанольных фаз, содержащих 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат ($[\text{BdMIM}] [\text{BF}_4]$) и 1-бутил-3 метилимидазолий бромид ($[\text{BMIM}][\text{Br}]$) в качестве модификаторов подвижных фаз. В качестве сорбента использовали гексадецилсиликагель Диасфер C_{16} с размером зерен - 5 мкм (размер хроматографической колонки составлял 120*2 мм; удельная площадь поверхности сорбента – 300 м²/г).

Было исследовано влияние температуры на процесс перехода сорбатов из объемной фазы элюента в фазу гексадецилсиликагеля. Из температур-

ных зависимостей были рассчитаны термодинамические параметры сорбции: энтальпия и энтропийный фактор. Было оценено влияние природы органического модификатора и ИЖ на термодинамику сорбции исследуемых бензимидазолов.

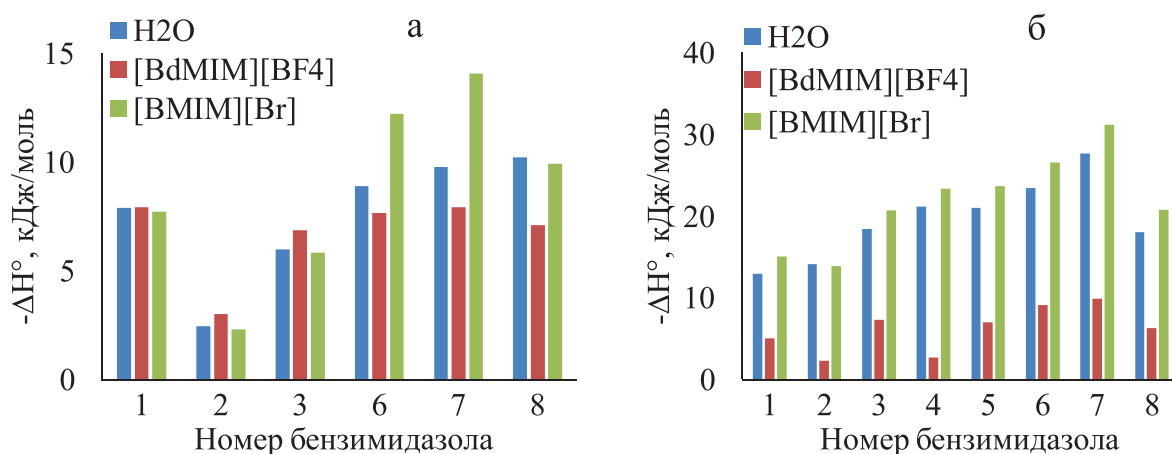


Рис. 1. Сравнительные диаграммы значений энтальпий для исследуемых производных бензимидазола в системах с ацетонитрилом (а) и метанолом (б) при 50 об.% органического растворителя

Выявлено, что максимальными значениями ΔH° практически для всех бензимидазолов характеризуются системы «водный раствор [BMIM][Br] – органический модификатор – гексадецилсиликагель». Однако значения энтальпий в системах с бромидной ионной жидкостью и в системах без ионных жидкостей сопоставимы. Сравнивая между собой разные ИЖ, обнаружено, что для большинства сорбатов значения энтальпий в системах с [BdMIM][BF₄] в качестве добавки в ПФ значительно ниже, чем для систем с добавкой [BMIM][Br]. Предположительно, это связано со значительным изменением вклада гидрофобного эффекта в энергетику процесса сорбции при использовании различных по природе ИЖ. Сравнивая между собой системы с одинаковой ИЖ и разными органическими растворителями, выявлено, что значения энтальпий сорбции бензимидазолов выше при использовании метанола. Был проведен анализ энтальпийно-энтропийных зависимостей для исследуемых систем. Выявлено, что для систем «водный раствор [BdMIM][BF₄] – ацетонитрил – гексадецилсиликагель» и «водный раствор [BdMIM][BF₄] – метанол – гексадецилсиликагель» компенсации не наблюдается. В остальных рассматриваемых системах можно видеть линейную зависимость между энтальпией и энтропийно составляющей процесса сорбции бензимидазолов на гексадецилсиликагеле. Отмечено,

что компенсация лучше в системах с использованием метанола в качестве органического модификатора, что, возможно, обусловлено преобладанием гидрофобного эффекта.

Работа выполнена в рамках гранта № FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ и Аспирантского гранта РФФИ № 19-33-90208.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО КРАСИТЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

**Кузнецова Т.С., Пасько Т.В., Мкртчян Э.С., Бураков А.Е., Ревякина Н.А.,
Ананьева О.А., Сухарева Я.И.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», Российская Федерация, г. Тамбов.

E-mail: kuznetsova-t-s@yandex.ru.

Проблема загрязненности водных систем является весьма актуальной. Быстрый рост промышленного производства приводит к большому количеству отходов, которые в конечном итоге попадают в водные источники и загрязняют их [1]. Красители – одни из самых распространенных загрязнителей. Они используются в различных отраслях – от текстильной и обрабатывающей до косметической промышленности. Далеко не все красители безопасны для здоровья человека и природных экосистем. В больших количествах они могут являться канцерогенами, мутагенами и аллергенами.

В данной работе исследования по сорбционному удалению синтетического красителя проводились с реагентом «метиленовый синий» (МС) (ЧДА) (АО «ЛенРеактив», г. Санкт-Петербург). МС широко используется в текстильной, косметической и бумажной промышленности, а также как индикатор в окислительно-восстановительных процессах [2].

Для проведения сорбционных исследований были синтезированы 4 аэрогельных графеновых материала, имеющие одинаковый состав исходных компонентов, но отличающиеся стадиями технологии получения.

Первый этап – идентичный для всех материалов – получение исходного гидрогеля. Для его получения смешивали окисленные углеродные нанотрубки (о-УНТ) и восстановленный оксид графена (ВОГ) (производства ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), полианилин и резольную водорастворимую фенолформальдегидную смолу «Фенотам-GR-326» (ФФС) (производства ПАО «Крата», г. Тамбов), в дистиллированной воде в соотношении 1:1:1 по сухому веществу компонентов о-УНТ, ОГ и полианилина, количество ФФС составляло ~ 25 % масс. от массы смеси. Полученную смесь обрабатывали на ультразвуковой установке ИЛ-10 (ЗАО «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ», Санкт-Петербург, Россия) при частоте 23 кГц в течение 1 ч. Затем к обработанной смеси добавляли уксусную кислоту в количестве 25 г (9 % -ный водный раствор (1,5 М) уксусной кислоты) с целью коагуляции раствора. Смесь настаивали в течение 1 ч для завершения коагуляции, и фильтровали (микрофильтр ПП-190, ООО НПП «Технофильтр», г. Владимир), далее промывали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов реакции.

Криогель (АЛ) из исходного гидрогеля получали путем лиофильной сушки материала в лиофильной сушилке Scientz-10n (Scientz, Китай). Карбонизированный криогель (АЛК) получали путем отжига криогеля АЛ при 800 °С в среде инертного газа в течении 1 часа в трубчатой печи ПТ-1.4-40 (ООО НПП «Теплоприбор», Россия). Для получения аэрогеля (АС) производили замену воды в гидрогеле на изопропиловый спирт, высушивали в сверхкритических условиях в автоклаве высокого давления NANO-MAG, (№ 719, NANO-MAG Technologies Pvt. LTD., Индия).

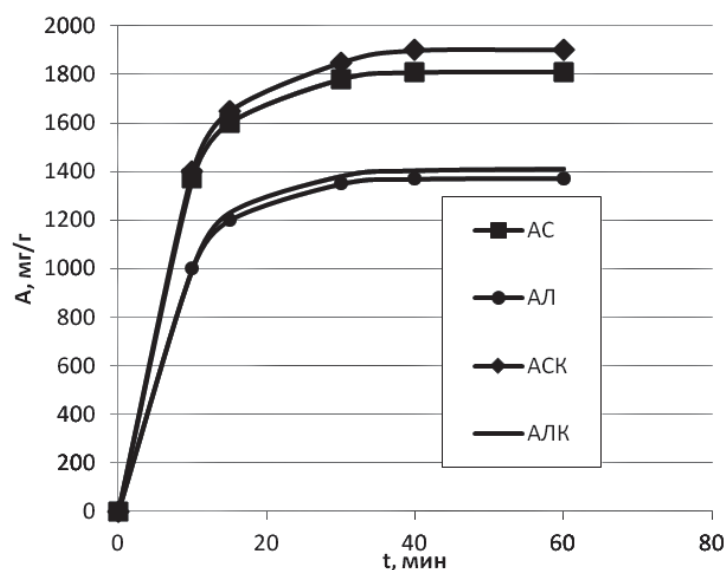


Рис. 1. Кинетические зависимости удаления красителя МС из модельного водного раствора

Карбонизированный аэрогель (АСК) получали путем отжига аэрогеля АС при 800 °С в среде инертного газа в течении часа в трубчатой печи ПТ-1.4-40 (ООО НПП «Теплоприбор», Россия).

Кинетические зависимости адсорбции красителя МС полученными композиционными материалами (начальная концентрация 1500 мг/л, масса сорбента 0,01 г, объем пробы 30 мл) представлены на рисунке 1.

Таким образом, адсорбционная емкость имеет значения: АЛ – 1375 мг/г, АЛК – 1400 мг/г, АС – 1800 мг/г, АСК – 1900 мг/г. Максимальную сорбционную эффективность при удалении красителя МС демонстрируют аэрогели, полученные в сверхкритических условиях.

Литература

- [1] *Ansari R., Mosayebzadeh Z.* Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbent for azodyes removal from textile waste waters. *Chem. Pap.*, **2011**, 65, 1–8.
- [2] *Tara N., Siddiqui S., Rath G., Asiri M.* Nano-engineered adsorbent for removal of dyes from water: A review. *Current Analytical Chemistry*. **2019**, 15.

ВЛИЯНИЕ ПОРОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ВЕЛИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Россия, г. Москва.
E-mail: S.Kulaishin@mail.ru, mvedenyapina@yandex.ru.*

Использование гербицидов в различных отраслях хозяйства неизбежно приводит к накоплению опасных органических соединений в почвах. Одним из таких соединений является 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д). 2,4-Д не адсорбируется почвой и, попадая в поверхностные и подземные стоки, создает угрозу хронического и токсического воздействия на живые организмы. Одним из эффективных и простых методов извлечения 2,4-Д из водной среды является адсорбция.

Как отмечается в литературе [1], наибольшей адсорбционной емкостью по отношению к органическим молекулам обладают микропористые активированные угли. Нами были исследованы образцы микропористых и ме-

зопористых активированных углей различного происхождения и активации. Оказалось, что для адсорбции 2,4-Д пригодны, как микропористые, так и мезопористые активированные угли. Были изучены микропористые образцы активированного угля из скорлупы кокосового ореха (АУКО) [2], гранулированный активированный уголь (ГАУ) [3], активированный уголь (АУ), мезопористый материал Сибунит [4] и мезопористые наносферические углеродные материалы (МНУМ) [5].

Для материалов Сибунит, АУКО, ГАУ, АУ методом потенциометрического титрования [6] были определены значения pH точки нулевого заряда (pH_{pzc}). Для образца Сибунит получено значение $pH_{pzc} = 7,1$ (рис. 1), что указывает на небольшой положительный заряд поверхности. Положительный заряд поверхности Сибунит способствует адсорбции 2,4-Д в анионной форме. Поэтому Сибунит может быть использован для адсорбции при различных значениях pH без значительного снижения адсорбционной емкости. Однако, следует отметить более низкую величину адсорбционной емкости у этого образца по сравнению с изученными микропористыми образцами.

Для образцов микропористых углей АУКО, ГАУ и АУ характерен отрицательный заряд поверхности, что способствует отталкиванию молекул 2,4-Д в анионной форме при росте значения pH раствора выше 2,7 (рис. 1).

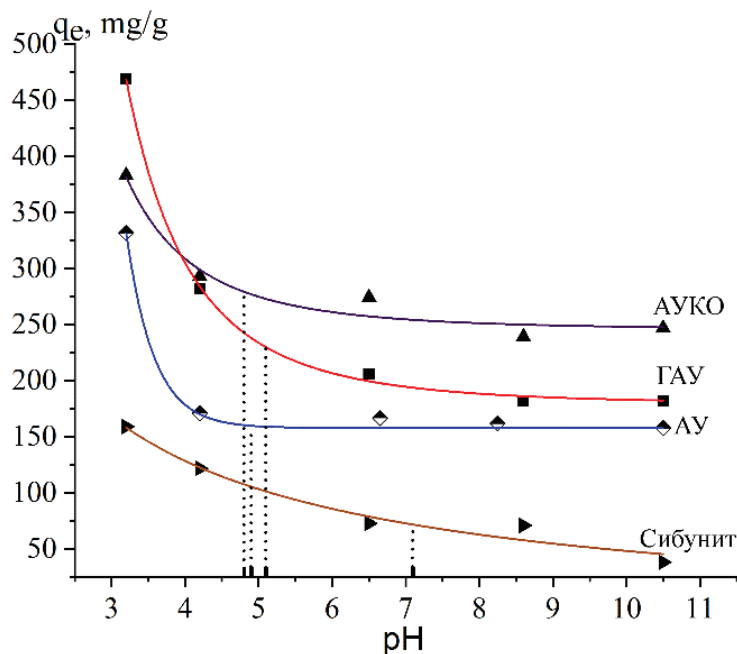


Рис. 1. Величина адсорбции 2,4-Д (200 мг/л) при различных значениях pH раствора. Пунктирными линиями отмечены значения pH точки нулевого заряда определенные для адсорбентов АУКО (4.8), АУ (4.88), ГАУ (5.1), Сибунит (7.1)

Нами был изучен образец коммерческого микропористого активированного угля фирмы Merck – АУ. Образец обладал не только микропорами, но и мезопорами с соотношением объема микро к мезопорам 1,5/1 (Табл. 1). Средняя ширина мезопор АУ оказалась большей относительно Сибунит, что, по-видимому, является более благоприятным для диффузии молекул в поры. И это также обеспечивает большую величину адсорбционной емкости АУ относительно Сибунит, как в первые часы эксперимента, так и по достижении адсорбционного равновесия на Сибунит за 24 часа.

Как видно из данных (табл. 1) с ростом объема микропор отмечается возрастание величины адсорбционной емкости. В случае образца МНУМ-2 относительно МНУМ-1 большая величина адсорбционной емкости МНУМ-2 вызвана сужением мезопор, что приводит к их перераспределению [5]. У образцов АУ и АУКО отмечается разница в средней ширине микропор. Для микропор меньшего диаметра образца АУКО при примерно равном объеме микропор образцов АУ и АУКО характерна большая величина адсорбционной емкости образца АУКО относительно АУ.

Для всех изученных образцов активированного угля характерна прямая зависимость объема микропор от величины адсорбционной емкости. Такая зависимость не проявляется для мезопор. Меньший диаметр пор всех образцов способствует большей адсорбционной емкости, что характерно, как для микро так и для мезопор. При этом больший диаметр мезопор, по-видимому, обеспечивает большую скорость диффузии к микропорам.

Таблица 1. Текстульные характеристики образцов

| Характер пористости | Название образца | Адсорбционная емкость образцов по 2,4-Д, мг/г | Объем пор микро $(V_{total}^a - V_{meso}^b)/\text{мезо}^c$ (ВН), см ³ /г | Средняя ширина микро (Н-К) ^г /мезопор (ВН) ^д , нм |
|---------------------|------------------|---|---|---|
| Мезо- | Сибунит | 160 | 0,006/0,64 | 0,8/6,4 |
| | МНУМ-1 | 185 | 0,04/0,65 | н.д./9,7 |
| | МНУМ-2 | 232 | 0,03/0,61 | н.д./6,1 |
| Микро- | АУ | 332 | 0,38/0,26 | 1,4/11 |
| | АУКО | 383 | 0,43/0,021 | 0,76/4,5 |
| | ГАУ | 470 | 0,64/0,04 | 0,76/3,5 |

а – общий объем пор определенный из величины адсорбции (N_2 , 77 К) при относительном давлении $P/P_0=0,99$; б – объем микропор рассчитанный по разности общего объема и объема мезопор; в – кумулятивный объем мезопор, рассчитанный по данным десорбционной ветви изотермы методом ВН (Barret–Joyner–Halenda) и стандартной толщине адсорбционной пленки; г – средняя ширина микропор, рассчитанная в соответствии с методом Хорвата-Кавазое для цилиндрических пор; д – средняя ширина мезопор, рассчитанная в соответствии с методом ВН из данных изотермы по ветви десорбции.

Литература

- [1] *Guedidi H., Lakehal I., Reinert L., Le've`que J.-M., Bellakhal N., Duclaux L.* // *Arabian Journal of Chemistry*. **2020**. V. 13. I. 1. P. 258–270.
- [2] *Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А., Веденяпин А.А., Лapidус А.Л.* // *Химия твердого топлива*. **2017**. №2. С. 51–57.
- [3] *Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Лapidус А.Л.* // *Химия твердого топлива*. **2020**. №1. С. 63–70.
- [4] *Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А., Стрельцова Е.Д., Веденяпин А.А., Лapidус А.Л.* // *Химия твердого топлива*. **2018**. №1. С. 55–58.
- [5] *Кулайшина С.А., Веденяпина М.Д., Райская Е.А., Бельская О.Б., Кряжев Ю.Г.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. **2021**. Т. 57 №3. С. 1–9.
- [6] *Fiol N., Villaescusa I.* // *Environmental Chemistry Letters*. **2009**. V. 7. P. 79–84.

ДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ИОННОГО ОБМЕНА В ЁМКОСТНОМ АППАРАТЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Лапшин Н.А., Шилов Н.М., Натареев С.В.

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Российская Федерация, г. Иваново.
E-mail: nikolaj.lapshin.93@bk.ru.*

В работе представлены результаты исследования переходных процессов ионного обмена в ёмкостном аппарате непрерывного действия с перемешиваемым слоем катионита. Для опытов использовали ёмкостной аппарат цилиндрической формы с эллиптическим днищем диаметром 100 мм и высотой 140 мм. Объектами исследования были выбраны растворы сульфата меди и сульфокислотный катионит Lewatit S-100 (Na-форма). Опыты проводили при следующих параметрах процессов: концентрация исходного раствора на входе в аппарат $C_{\text{вх}} = 0,01 \div 0,1$ кг–экв/м³; концентрация раствора в аппарате в начальный момент времени $C_0 = 0 \div 0,1$ кг–экв/м³; концентрация сорбируемого вещества в катионите на входе в аппарат и внутри аппарата в начальный момент времени $C_{\text{т.вх}} = C_{\text{т.0}} = 0$; объем раствора в аппарате $V_{\text{ж}} = 9,5 \cdot 10^{-4}$ м³; объем катионита в аппарате $V_{\text{т}} = 5 \cdot 10^{-5}$ м³, расход раствора в аппарат $Q_{\text{ж}} = 1,5 \cdot 10^{-5}, 2 \cdot 10^{-5}$ и $2,5 \cdot 10^{-5}$ м³/с; расход катионита в аппарат $Q_{\text{т}} = 1,4 \cdot 10^{-6}$ м³/с; частота вращения мешалки $n = 7$ 1/с. При проведении исследований снимались выходные кривые переходного процесса. Для этого через равные промежутки времени отбирали на анализ пробы раствора

на выходе из аппарата. Анализ растворов проводили на спектрофотометре Hitachi U-2001 (Япония). Погрешность измерений не превышала 3 %. На основании анализа полученных выходных кривых ионного обмена находили параметры переходного режима работы аппарата. Установлено, что концентрация и расход раствора, подаваемого на очистку, оказывают существенное влияние на временные характеристики процесса. С повышением расхода раствора в аппарат происходит увеличение инерционности процесса, так как время разгона возрастает, а также наблюдается уменьшение способности ионообменной системы рассеивать адсорбтив, поскольку происходит снижение постоянной времени. С повышением расхода раствора в аппарат также возрастают значения коэффициентов передачи и усиления объекта и максимальной скорости изменения концентрации раствора на выходе из аппарата, что указывает на снижение стабильности ионообменной системы и её способности к переходу в новое стационарное состояние.

Найденные характеристики переходного процесса могут быть использованы для прогнозирования работы ионообменного оборудования в переходном режиме.

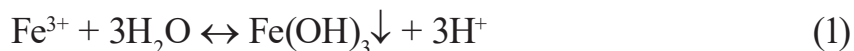
СОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ГИДРОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА(III) ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ КОАГУЛЯНТА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II)

Линников О.Д., Родина И.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), г. Екатеринбург, Россия.

E-mail: linnikov@mail.ru.

Коагулянты на основе солей железа (FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeCl_3) давно применяются для очистки загрязнённых вод от различных нерастворимых грубодисперсных и коллоидных примесей. Их коагулирующее действие обусловлено протеканием реакций гидролиза в водном растворе с образованием хлопьевидного осадка гидроксида железа(III):



Известно, что наряду с удалением из воды коллоидно-дисперсных загрязнений неорганические коагулянты могут очищать растворы и от истинно растворённых веществ, в частности, катионов тяжёлых металлов. Однако опубликованные литературные данные по этому вопросу очень противоречивы.

В настоящей работе исследовано влияние такого достаточно широко используемого неорганического коагулянта как железный купорос ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) на очистку загрязнённого водного раствора от ионов никеля при $\text{pH}=8$. Как известно, ионы никеля имеют очень низкие ПДК для питьевой воды (0,1 мг/л) и вод рыбохозяйственного назначения (0,01 мг/л). Поэтому проблема очистки загрязнённых растворов от них очень актуальна.

Исследование было проведено в лабораторных условиях при комнатной температуре (25 ± 2 °C) на модельном растворе, который представлял собой раствор сульфата натрия с концентрацией 400 мг/л. Этот раствор имитировал природные сульфатные шахтные воды и некоторые типы промышленных промывных сточных вод травления. Концентрация ионов никеля(II) в модельном растворе менялась от 3,13 до 10 мг/л.

Введение сульфата железа(II) в модельный раствор приводило к образованию в нём осадка гидроксида железа(III) и снижению в растворе концентрации ионов никеля (рис. 1).

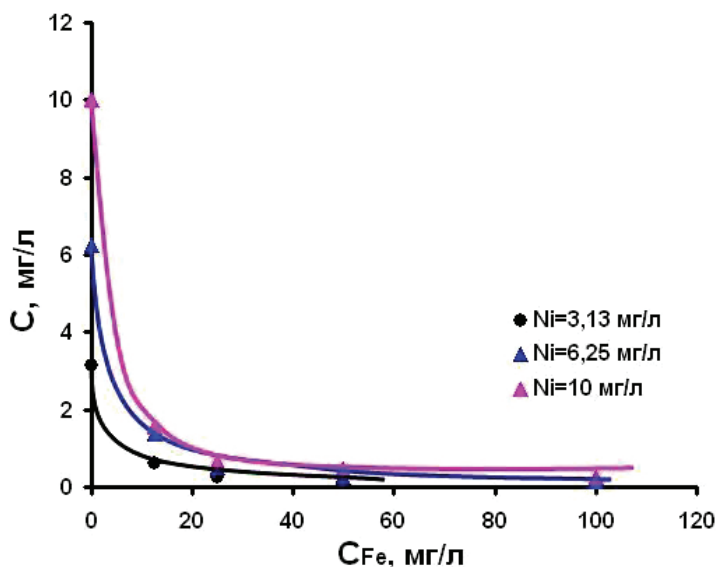


Рис. 1. Изменение остаточной концентрации (C) ионов никеля в модельном растворе при образовании в нём при $\text{pH} = 8$ осадка гидроксида железа(III) в результате гидролиза коагулянта FeSO_4 . C_{Fe} – начальная концентрация ионов железа(II) в растворе

Как видно, с увеличением концентрации ионов железа(II), введённых в раствор вначале опыта, остаточная концентрация ионов никеля в нём последовательно уменьшается. Так, при начальной концентрации железа(II) в модельном растворе 25 мг/л концентрация ионов никеля в нём падает почти в 10–20 раз, с 10 мг/л до 0,64 мг/л, с 6,25 мг/л до 0,52 мг/л и с 3,13 мг/л до 0,27 мг/л.

Обработка экспериментальных данных показала, что они с удовлетворительной точностью могут быть описаны классическим уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции:

$$A = A_{\infty} \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$$

где A_{∞} – ёмкость адсорбционного монослоя сорбента, мг/(мг Fe); K_L – константа адсорбционного равновесия, л/мг. Здесь величины адсорбции (A и A_{∞}) для удобства последующего использования полученных результатов в технологических расчётах рассчитаны на начальную концентрацию ионов железа(II) в растворе, а не на концентрацию в нём осадка гидроксида железа(III), который в данном случае является сорбентом. Поэтому они имеют размерность мг/(мг Fe).

Найденные параметры уравнения Ленгмюра имеют следующие значения: $A_{\infty} = 1,593$ мг/(мг Fe) и $K_L = 0,2987$ л/мг. Пересчёт ёмкости монослоя A_{∞} в привычные единицы, на грамм гидроксида железа(III), выполняющего в данном случае роль сорбента даёт значение 833,4 мг/г. Сравнение с литературными данными показывает, что сорбционная ёмкость многих минеральных и угольных сорбентов по ионам никеля примерно на один – два порядка ниже этого значения.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, а также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-48-660038.

СОРБЕНТЫ ДЛЯ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВ

Лисицкая Р.П., Шабельский В.С.

ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Россия,
г. Воронеж. E-mail: lisitskaya_raisa@mail.ru.

Пьезокварцевые резонаторы (ПКР) объемных акустических волн работают по принципу микровзвешивания на основе прямого и обратного пьезоэлектрического эффекта. Они активно применяются для детектирования паров летучих соединений в воздухе [1, 2]. Повысить селективность и чувствительность датчиков возможно нанесением тонких пленок сорбентов на электроды ПКР. Пьезокварцевый резонатор, электроды которого модифицированы нанесением сорбента – селективного и чувствительного к парам легколетучих веществ (ЛЛВ), – называется химическим сенсором и составляет основу детектирующего устройства «электронный нос».

Автомобильные бензины представляют собой сложную смесь легколетучих углеводородов (алканов разветвленного и линейного строения, алкенов, нафтенов, аренов) различной полярности. Все компоненты бензинов состоят из смеси индивидуальных углеводородов различных классов с числом углеродных атомов C_4 – C_{12} .

Изучена сорбция смеси ЛЛВ, составляющих летучую фракцию бензинов на тонких пленках сорбентов – модификаторов электродов ПКР. В качестве сорбентов изучены более 20 стандартные хроматографических фаз и специфических сорбентов различной полярности. По параметрам эффективности сорбции, чувствительности и сорбционной емкости модификаторов выбраны шесть оптимальных сорбентов, проявляющих повышенное сродство к органическим соединениям: полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен-(21)-сорбитан-моноолеат (Tween-40), октилполиэтоксифенол, Triton X-100 (ТХ-100), дициклогексан-18-краун-6 (18К6), ди- β,β' -цианэтокси-диэтиловый эфир (ДЦЭДЭЭ), триоктилфосфиноксид (ТОФО), составляющих основу пьезовесов для детектирования легколетучих углеводородов. Экспериментально выбрана оптимальная масса пленок сорбентов 8–15 мкг.

Выбранные на предварительных стадиях сорбенты характеризуются высокой устойчивостью пленок без обновления (возможно проведение 100–150 циклов сорбции/десорбции), потеря пленки по массе после 100 циклов сорбции не превышает 0,5 %.

В качестве объектов исследования изучены автомобильные бензины марки АИ-92 и АИ-95.

Получены хроночастотограммы – выходные кривые сорбции ЛЛВ в парах исследуемого топлива. Сорбция ЛЛВ, составляющих летучую фракцию бензина на разных пленках сорбентов проходит по-разному, например, для сенсоров на основе ТОФО, Tween-40 характерна самопроизвольная десорбция веществ в ячейке детектирования после достижения максимального сигнала, сенсоры на основе ДЦЭДЭЭ и ТХ-100 отличаются накопительной сорбцией ЛЛВ.

В закрытой ячейке детектирования оценили чувствительность наиболее эффективных сенсоров на основе 18К6, ДЦЭДЭЭ, ТОФО и Tween-40 к ЛЛВ бензина. Относительная масс-чувствительность микровзвешивания (S_m , Гц·м³/мг) рассчитали как отношение аналитического сигнала сорбции паров бензина (ΔF , Гц) к его концентрации в ячейке детектирования (C , мг/м³) [3]. Удельную сорбционную емкость (a) покрытия электродов оценили при экспонировании сенсоров в насыщенных парах бензина при 25 °С при разной массе пленок сорбентов. Величина a определяет верхний предел обнаружения бензина, рассчитана как отношение максимальной массы паров бензина, сорбированных на покрытии электродов без срыва автоколебаний ПКР, к массе сорбента.

Таблица. Оценка чувствительности и сорбционной емкости некоторых сорбентов ($P = 0,95$; $n = 4$)

| Характеристики | Сорбенты-модификаторы электродов ПКР | | | |
|--|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 18К6 | ДЦЭДЭЭ | ТОФО | Tween-40 |
| $S_m \cdot 10^3$, Гц·м ³ /мг | 760 ± 15 | 1350 ± 23 | 720 ± 16 | 2050 ± 30 |
| $a \cdot 10^3$ | 8,6 ± 0,6 | 20 ± 1,5 | 4,9 ± 0,5 | 25 ± 1,5 |

Установлено, что наибольшим сродством к легколетучим углеводородам бензина характеризуются пленки сорбентов на основе ДЦЭДЭЭ и Tween-40. Полученные результаты позволяют сформировать массив сенсоров пьезовесов для детектирования ЛЛВ бензина в воздухе, оценки качества бензинов и принадлежности топлива к разным категориям.

Литература

- [1] Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., **2001**. 280 с.
- [2] Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. // Рос. хим. журн. **2008**. Т. LII, №2. С. 92–100.
- [3] Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Коренман Я.И. // Журн. аналит. хим. **2005**. Т. 60. №2. С. 198–204.

СУПЕРМАКРОПОРИСТЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Hg(II) И Cs(I)

**Малахова И.А., Паротькина Ю.А., Паламарчук М.С., Балацкий Д.В.,
Братская С.Ю.**

*Институт Химии ДВО РАН, Россия, г. Владивосток.
E-mail: newira94@gmail.com.*

В данной работе рассматриваются методы получения монолитных композитных сорбентов для извлечения высокотоксичных ионов Hg(II) и радионуклидов цезия. В качестве полимерной матрицы используется ковалентно-сшитый полиэтиленимин (ПЭИ) [1].

Иммобилизация наночастиц неорганических сорбентов в полимерной матрице – один из широко применяемых и наиболее эффективных подходов к извлечению поллютантов различной природы. Ферроцианиды переходных металлов хорошо известны как высокоселективные сорбенты для извлечения радионуклидов цезия из жидких радиоактивных отходов и природных вод [2]; однако, из-за малого размера частиц и низкой механической прочности эти материалы не используются в сорбционных колонках без предварительной иммобилизации в органических или неорганических матрицах, которые уже могут применяться в динамических условиях. Для извлечения ионов Hg(II) в качестве эффективных сорбентов известны органические и неорганические серусодержащие соединения.

Композитные полимер-неорганические сорбенты в данной работе были получены *in situ* последовательным насыщением полимерной матрицы катионами и анионами прекурсорами неорганических сорбентов – Zn(II) и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ или S^{2-} для получения наноразмерного ферроцианида и сульфида Zn(II) соответственно. Композитные сорбенты продемонстрировали высокие сорбционные характеристики в динамическом режиме. Криогель ПЭИ/ZnS обеспечил извлечение ионов ртути до содержаний ниже ПДК ($< 0,0005$ мг/л) при исходной концентрации Hg(II) 200 мг/л. Полученные монолитные композитные материалы ПЭИ/ферроцианид Zn(II) обеспечили эффективность извлечения ионов цезия 99,99 % из раствора с концентрацией 20, 40 и 80 мгCs/л в динамических условиях при скорости потока 100 к.о./ч.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-33-90143.

Литература

- [1] *Malakhova I., Privar Yu., Parotkina Yu., Eliseikina M., Skatova A., Bratskaya S. // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. V. 8. I. 6. A. 104395.*
- [2] *Haas P. // Separation Science and Technology. 1993. V. 28. I. 17–18. P. 2479–2506.*

АДСОРБЦИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НА ПОРОШКАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Мараева Е.В.¹, Леншин А.С.²

¹*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, г. Санкт-Петербург.
E-mail: EVMaraeva@etu.ru.*

²*Воронежский государственный университет, Россия, г. Воронеж.
E-mail: lenshinas@mail.ru.*

Нанопорошки пористого кремния характеризуются высокой удельной поверхностью, которая обуславливает повышенную реакционную способность указанного материала. Ультрадисперсные порошки кремния находят широкое применение в химической индустрии в качестве каталитических добавок и адсорбентов, используются при производстве керамики и цементов, применяются в различных областях медицины в качестве носителя лекарственных препаратов, антибактериальных веществ, при блокировании и подавлении злокачественных опухолей и при искусственном протезировании зубов [1].

Целью настоящей работы является исследование особенностей применения метода сорбометрии (тепловой десорбции инертных газов) для анализа параметров пористой структуры порошков, сформированных с использованием электрохимической методики получения из пористого кремния с последующим измельчением пористого слоя.

Методика тепловой десорбции азота может быть реализована на динамических приборах серии Сорби. Принцип действия прибора основан на сравнении объемов газа-адсорбата, поглощаемого исследуемым образцом, и материалом с известной удельной поверхностью. Для определения объема адсорбированного газа через исследуемый образец пропускают смесь газов заданного состава при температуре кипения жидкого азота (77 К). Затем образец нагревают до 177 К, что обеспечивает полную десорбцию газа с поверхности образца. Изменение концентрации газа-адсор-

бата в смеси осуществляется с помощью датчика теплопроводности. Выходным сигналом является формируемый с датчика по теплопроводности десорбционный пик, его площадь которого прямо пропорциональна объему поглощенного (адсорбированного) азота [2]. На рисунке 1 представлен пример линий десорбции, которые наблюдаются при исследовании порошка пористого кремния с удельной поверхностью $400 \text{ м}^2/\text{г}$.

Порошки на основе пористого кремния были получены в Воронежском государственном университете из пластин как p-, так и n-типа электропроводности. Измельчение порошков осуществлялось и ультразвуковым, электрохимическим и механическим воздействием.

Исследования показали, что удельная поверхность порошков отвечает диапазону $60 \text{ м}^2/\text{г} - 500 \text{ м}^2/\text{г}$. Для всех образцов были проведены исследования процессов адсорбции-десорбции в широком диапазоне относительных парциальных давлений и получены полные изотермы адсорбции.

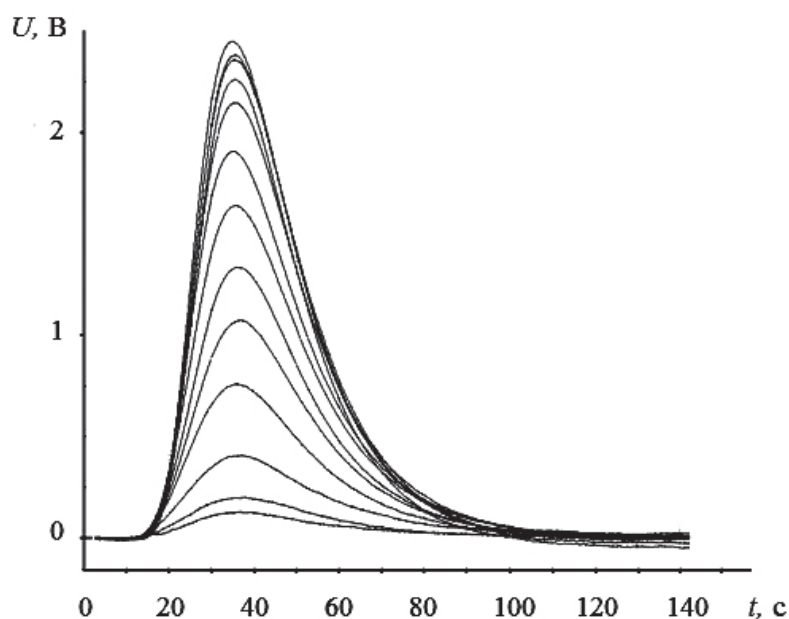


Рис. 1. Линии десорбции, наблюдаемые при исследовании (пример)

В ходе исследования выяснилось, что существенным ограничением для анализа может выступать недостаточная масса образца. Рекомендуемые значения массы навески при выборе данного метода исследования для получения устойчивого сигнала десорбции составляют не менее 5 мг. Рекомендуемые режимы пробоподготовки – 200°C , 40 минут. Рекомендуемый диапазон относительного парциального давления адсорбата – от 5 до 98 %. Превышение давления адсорбируемого газа выше 98 % приводит

к нестабильной работе регулятора расхода газа и может быть причиной неправильного анализа данных. Исследования в более узком диапазоне (от 5 до 40 %), традиционно используемом в сорбционном анализе для исследования микропор, не представляются рациональными, так как порошки характеризуются отсутствием системы пор менее 2 нм.

Литература

- [1] *Леньшин А.С.* Формирование и функциональные свойства наноструктур на основе пористого кремния // дисс. докт. хим. наук / ВГУ, Воронеж, **2021**.
- [2] Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование: Лабораторный практикум / под ред. В.А. Мошникова, О.А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», **2015**. 248 с.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЕРМИКУЛИТА

Мельников А.А., Севергина Е.Е., Синицын А.П., Гордина Н.Е.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Российская федерация, Иваново. E-mail: melnikoffwork@yandex.ru.*

Задача поиска неорганических материалов природного происхождения, обладающих достаточным адсорбционным и каталитическим потенциалом на сегодняшний день, является, несомненно, актуальной [1, 2]. К таковым относится слоистый гидросиликат – вермикулит, пакетная структура обуславливает его специфические свойства, при этом наблюдается прямая зависимость от изменения площади поверхности и структуры минерала, которая определяются напрямую способом модификации. С помощью различных форм воздействия на вермикулит добиваются расслоения основной структуры, как на отдельные слои, так и на набор из пакетов нескольких слоев, свободно ориентированных и независимых в матрице растворителя [3]. Одним из таких способов, исключая образование стоков, является механохимическая активация (МХА) [4].

В работе исследуется синтез высокоэффективных сорбционных и каталитических систем на основе модифицированного вермикулита с целью, в первом случае – удаления нефтепродуктов, а во втором – как катализаторов в окислительно-восстановительных процессах. Образцы синтезирова-

ны из природного вермикулита Ковдорского вермикулитового месторождения, с размером зерен до 0,6 мм механохимическим способом в вибрационной роliko-кольцевой мельнице (VM-4) в течение 5 ÷ 60 мин. На стадии измельчения вводили нитрат циркония в качестве катализатора окислительно-восстановительных реакций. Из приготовленного твердого раствора затворяли формовочную массу (влажностью до 25 мас.%), полученную пасту экструдировали в гранулы диаметром 3 мм, которые подвергались сушке при температуре 110–120 °С до постоянной массы и прокаливали при температуре 400–900 °С в течении 4 часов. В работе использовали следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), определение удельной поверхности образцов по методу БЭТ, термопрограммируемая десорбция (ТПД).

По данным РФА следует, что с увеличением количества подведенной энергии в процессе измельчения наблюдалось изменение межплоскостных расстояний, что подтверждается методом ИК-спектроскопии. Установлено, что новых функциональных групп в образцах вермикулита в процессе МХА не образовалось.

СЭМ показывает, что в процессе подведения механической энергии наблюдалось диспергирование и агрегирование образцов. В исходном вермикулите преобладали частицы размером от 1 до 2 мкм, также содержалась более крупная фаза (10–20 мкм). Для двухслойного слюдяного пакета средний размер частиц достигал от 1 до 3 мкм, кристаллы были агрегированы в сростки с незакономерным расположением частиц. При двухслойном состоянии – форма агрегатов хлопья от 1 до 2 мкм.

Исследование свойств всех модифицированных образцов методом ТПД показало, что в полученных десорбированных спектрах NH_3 присутствуют как минимум 4 десорбционных температурных максимума, относящиеся к кислотным центрам различной силы. При увеличении времени МХА количество кислотных центров увеличивается больше чем в два раза: с $1,83 \cdot 10^{19}$ до $4,17 \cdot 10^{19}$ ммоль/г. В случае десорбции CO_2 характер кривых ТПД для значительно изменился, а количество основных центров возрастает на порядок с $9,43 \cdot 10^{18}$ до $4,07 \cdot 10^{19}$ ммоль/г.

В свою очередь зависимость сорбционной емкости от времени МХА носит экстремальный характер. Наилучшие показатели по сорбции нефтепродуктов показывает синтезированный сорбент с МХА в течение 10 минут и последующей термической обработкой при 400°С: предельная адсорбция обработанного вермикулита возрастает на 47 % (по сравнению с промышленным образцом), удельная поверхность сорбента увеличивается с 5,4 м²/г до 52,2 м²/г, максимальная степень извлечения нефтепродуктов из модельного раствора возрастает с 75,5 до 95,5 %. Дальнейшее увеличение

количества подведенной энергии нецелесообразно, т.к. ухудшает сорбцию нефтепродуктов.

Таким образом, МХА позволяет значительно упростить традиционные методы синтеза сорбентов на основе вермикулита, позволяя сократить как время процесса модификации (за счет уменьшения числа стадий), так и расход компонентов, при этом обеспечив получение продукта в гранулированном виде.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема №FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература

- [1] Marcos C., Rodriguez I. Structural changes on vermiculite treated with methanol and ethanol and subsequent microwave irradiation. *Applied Clay Science*. **2016**. V. 123. P. 304–314.
- [2] Hiller S., Marwa E.M.M., Rice C.M. On the mechanism of exfoliation of vermiculite. *Clay minerals*. **2013**. V. 48. P. 563–582.
- [3] Bergaya F., Jaber M., Lambert J.F. In: Galimberti M, editor. Rubber Clay Nanocomposites: Science, Technology and Applications, Wiley. *Clays and Clay Minerals*. **2011**. P. 3–44.
- [4] Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B. Investigation of the mechanochemical synthesis of NaA zeolite from metakaolin in impact-shear mills. *Applied Clay Science*. **2012**. V. 85 (7). S. 1077–1082. DOI: 10.1134 / S1070427212070142.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, ДОПИРОВАННЫХ Ni И Mg

Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В.

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), Россия, г. Санкт-Петербург. E-mail: morozov.na@isrcas.ru.

Наноразмерные формы титанатов щелочных металлов последние годы активно изучаются. При этом их по праву можно отнести к multifunctional материалам благодаря свойствам, открывающим возможность их применения в различных областях. Это фотокаталитические и сорбци-

онные процессы [1,2], создание электродных компонентов [3] и фрикционных материалов [4].

Получать наночастицы титанатов щелочных металлов можно различными способами: реакцией в расплаве солей [5], с использованием гидротермальной обработки [6], золь-гель методом из алкоксидов металлов [7]. Одним из наиболее эффективных методов получения, с точки зрения затрат энергии и требований к оборудованию, является гидротермальный метод синтеза, который выполняют в автоклавах, заполненных концентрированным раствором щелочи. При этом есть данные о том, что применение КОН вместо NaOH в качестве щелочной среды может увеличить выход получаемых нанопорошков к исходной шихте практически до 100 % [8]. Помимо этого, гидротермальный метод синтеза позволяет получать материалы с гораздо большей удельной поверхностью, что положительно сказывается на процессах сорбции [9].

Данная работа направлена на получение нанопорошков титанатов калия с замещением части титана атомами никеля и магния в гидротермальных условиях и исследование их сорбционных свойств.

Для получения исходных прекурсоров проводили осаждение гидроксидов с помощью NH_4OH из смесей водных растворов тетрахлорида титана и солей допирующих элементов. Соотношения солей выбирали в пересчете на соответствующие оксиды. В ходе работы были получены образцы составов с замещением различного количества титана ионами никеля и магния. Отношение воздушно-сухого порошка к 10М водному раствору КОН составляло 1 г к 20 мл раствора, объем полученной суспензии выбирался таким образом, чтобы степень заполнения автоклава была равна 80 % от его внутреннего объема. Гидротермальная обработка проводилась в температурном интервале 160–180 °С, что соответствует $\approx 0,6$ –1 МПа давления паров воды. После извлечения из автоклава составы тщательно отмывали от остатков непрореагировавшей щелочи в дистиллированной воде.

Фазовый анализ образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА), который осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения (рисунок 1).

Как видно из рентгенодифракционных данных, в образцах наблюдаются пики, характерные для калий-титанатных наноструктур [10].

Сканирующая электронная микроскопия подтвердила образование вытянутых наноразмерных частиц с поперечным размером ≈ 10 –20 нм (рисунок 2). Микрорентгеноспектральный анализ подтвердил наличие атомов Ni и Mg в них в количестве, соответствующем взятому соотношению металлов.

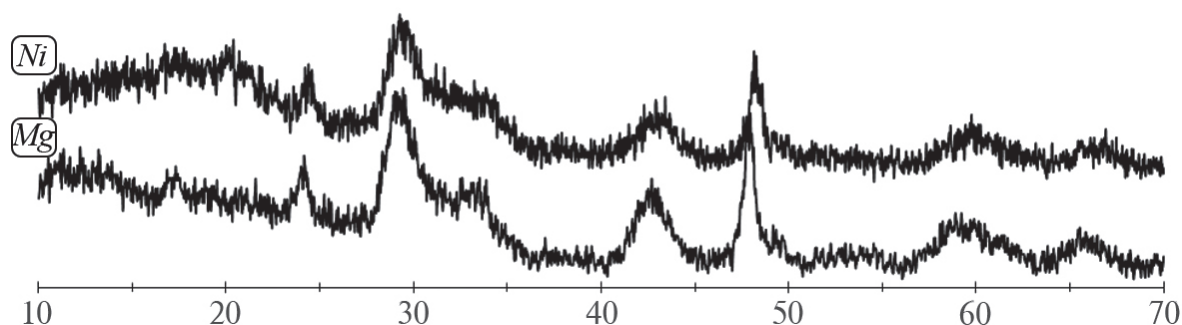


Рис. 1. Данные РФА синтезированных составов с замещением 2,5 % титана указанными металлами

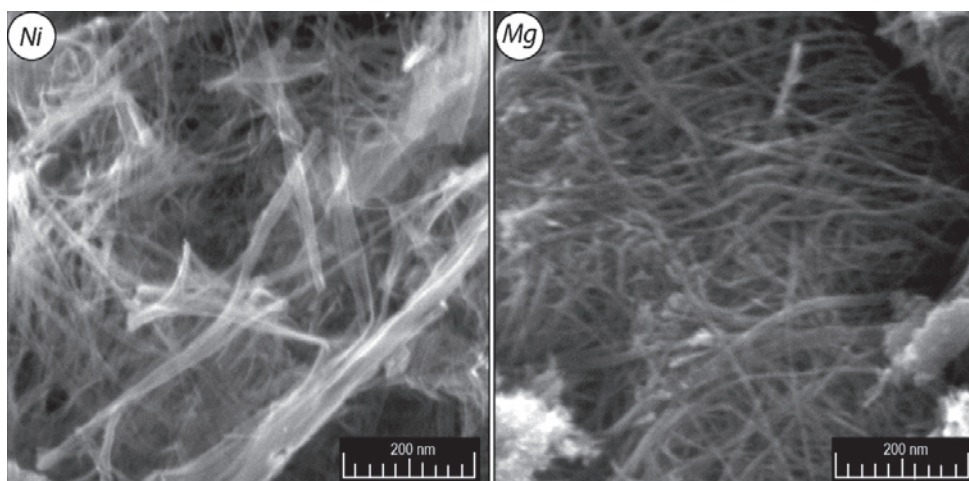


Рис. 1. Изображение СЭМ полученных наноразмерных частиц титанатов калия

В качестве органических загрязнителей использовались красители метиленовый голубой и метлиеновый оранжевый. Методом спектрофотометрии была определена величина их сорбции нанопорошками. Величина сорбции метиленового голубого для образцов с замещением 2,5 % титана и никелем, и магнием составляет порядка 63 мг/г, что близко к значениям, проявляемым недопированными частицами титаната калия. Для образцов с замещением титана 1% MgO величина сорбции составила 52 мг/г. Применение метиленового оранжевого в качестве модельного загрязнителя показало, что сорбции данного красителя на поверхности полученных частиц не происходит.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19–33–90108.

Литература

- [1] Garay-Rodríguez L.F., Torres-Martínez L.M., Moctezuma E. // Journal of Energy Chemistry. **2019**. V. 37. P. 18–28.
- [2] Синельщикова О.Ю., Масленникова Т.П., Беспрозванных Н.В. и др. // Журнал прикладной химии. **2019**. Т. 92. №4. С. 510–515.
- [3] Dong S., Li Z., Xing Z., et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. **2018**. V. 10(18). P. 15542–15547.
- [4] Feng X., Diao X., Shi Y., et al. // Wear. **2006**. V. 261. P. 1208–1212.
- [5] Wang Q., Zhang B., Lu X., et al. // Catalysis Science & Technology. **2018**. V. 8. P. 6180.
- [6] Abdul Rahman N.R., Muniandy L., Adam F., et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A. **2019**. V. 375. P. 219.
- [7] Garay-Rodríguez L.F., Torres-Martínez L.M. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. **2019**. V. 91. P. 1.
- [8] Bavykin D.V., Cressey B., Light M., et al. // Nanotechnology. **2008**. V. 19. №27. P. 275604.
- [9] Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Масленникова Т.П. // Журнал неорганической химии. **2020**. Т. 65. №8. С. 1019–1026.
- [10] Andreev Y.G., Bruce P.G. // Journal of the American Chemical Society. **2008**. V. 130. P. 9931–9934.

РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ ГЛЮКОЗЫ ГРАНУЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ОРГАНО- НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ

Морозова П.Ю., Осипенко А.А., Гаркушина И.С.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Российская Федерация, Санкт-Петербург. E-mail: irin-gl6@yandex.ru.

Изучение равновесной сорбции целевой молекулы основывается на исследовании изотерм сорбции, характеризующих зависимость равновесной сорбционной емкости от концентрации сорбируемого компонента при постоянной температуре, и позволяет выявить особенности полимерной матрицы сорбентов при связывании сорбтива, такие как, гетерогенность сорбционной поверхности и емкость монослоя сорбата. Знание этих особенностей позволит выявить оптимальные условия для эффективной сорбции целевой молекулы. Одновременно, улучшение сорбционных свойств сорбентов может быть достигнуто при поверхностном импринтировании целевой молекулой полимерной матрицы.

Целью данной работы являлось изучение равновесной сорбции глюкозы гранульными поверхностно импринтированными органо-неорганиче-

скими сорбентами на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ЭГДМА). Поверхностный слой гибридной матрицы ГЭМА-ЭГДМА, синтезированной в присутствии наноккомплексов Se/ПВП, был модифицирован методом молекулярного импринтинга путем введения темплатных молекул глюкозы в количестве 2 мол%, 6 мол% и 10 мол% (МИП-2, МИП-6 и МИП-10, соответственно) в полимеризационную смесь после начала формирования гранул. Синтез контрольного полимера осуществлялся аналогичным образом без введения темплата.

Изотермы сорбции глюкозы были исследованы посредством общепринятых моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Расчет констант равновесной сорбции глюкозы осуществлялся методом нелинейной регрессии с помощью программного обеспечения Origin 2019 при использовании алгоритма Levenberg Marquardt. Моделью Ленгмюра экспериментальные данные сорбции на всех исследуемых сорбентах при температуре 293К удовлетворительно описывались до равновесной концентрации глюкозы – 7,5 ммоль/л; на КП и МИП-2 при температуре 310 К – до 2,2 ммоль/л, на МИП-6 – до 6,2 ммоль/л и на МИП-10 – до 7,4 ммоль/л. Поскольку условием применимости модели Ленгмюра является формирование монослоя, то можно сделать вывод, что в случае сорбции глюкозы на исследуемых полимерных сорбентах до данных концентраций сорбтива формировался монослой.

При сорбции глюкозы на МИПах при температуре 310 К теоретическая кривая Ленгмюра не выходила на плато, соответствующее формированию полного монослоя. Следовательно, экспериментальные данные сорбции глюкозы не удовлетворяют модели Ленгмюра.

Моделью Фрейндлиха экспериментальные данные изотерм сорбции глюкозы при 293К удовлетворительно описывались до равновесной концентрации: для КП – 4,5 ммоль/л, МИП-2 – 1,8 ммоль/л, МИП-6 и МИП-10 – 2,2 ммоль/л; при 310К до равновесной концентрации: КП и МИП-2 – 1,8 ммоль/л, МИП-6 – 3,8 ммоль/л и МИП-10 – 1,9 ммоль/л. При сорбции глюкозы на исследуемых полимерных сорбентах при 293 К значения K_F (меры максимальной сорбционной емкости) снижались с ростом введенного темплата. Однако, для сорбции при 310К наблюдалась обратная зависимость K_F от количества введенного темплата.

Для определения гетерогенности сорбционной поверхности из модели Фрейндлиха используется фактор гетерогенности $1/n_f$. Обычно, при сорбции $1/n_f$ колеблется от 0 до 1, стремясь к 0 по мере повышения гетерогенности. Значение $1/n_f$ равное 1 показывает, что сорбционная поверхность гомогенна.

Значения фактора гетерогенности $1/n_f$ при аппроксимации сорбции глюкозы на КП были одинаковыми и меньше 1 при обеих температурах. Это свидетельствовало о более гетерогенной сорбционной поверхности КП по сравнению с МИПами.

Одновременно, в ряду МИПов наиболее гомогенными сорбционными поверхностями обладали МИП-2 и МИП-6 при сорбции глюкозы при обеих температурах. При этом, при температуре 310 К $1/n_f$ был практически равен 1.

В случае сорбции глюкозы на МИП-10 значения $1/n_f$ значительно превышали 1. Следовательно, в связывании участвовали физические взаимодействия между молекулами сорбтива, в результате которых реализовывалась совместная адсорбция. По всей видимости, введение большого количества темплата при синтезе могло привести к созданию неполноценных импринт-сайтов на поверхности МИП-10, в результате чего была сформирована модифицированная сорбционная поверхность с низким сродством к темплату, требующая дополнительного взаимодействия для связывания сорбата.

Таким образом, согласно модели Ленгмюра сорбция глюкозы гранулярными органо-неорганическими сорбентами на основе ГЭМА и ЭГДМА при температуре 293К характеризуется формированием монослоя до определенных равновесных концентраций глюкозы в растворе. Одновременно, при температуре 310К (температура синтеза, т.е. формирования импринт-сайтов) экспериментальные данные сорбции глюкозы на всех исследуемых сорбентах не удовлетворяют модели Ленгмюра. Согласно модели Фрейндлиха МИП-2 и МИП-6 имели гомогенную сорбционную поверхность, а МИП-10 – модифицированную поверхность со слабым сродством к сорбату.

АДСОРБЦИЯ И КОАДСОРБЦИЯ В ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЯХ С ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ

Налимова С.С., Мошников В.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, Санкт-Петербург.
E-mail: sskarpova@list.ru.*

Процессы адсорбции, десорбции и коадсорбции играют важную роль в работе газовых сенсоров. При этом, как правило, используются широкозонные полупроводники *n*-типа, на поверхности которых адсорбируется в заряженной форме кислород, и сопротивление слоя увеличивается, а с поступлением восстанавливающего газа протекает каталитическая реакция, электроны возвращаются в зону проводимости, и сопротивление резко уменьшается [1–3].

Авторы в течение многих лет занимаются вопросами физико-химической модернизации газочувствительных слоев и структуры сенсоров.

Особое внимание уделяется формированию слоев с фрактально-перколяционной структурой [4, 5]. При этом управление проводимостью сенсорных сетчатых слоев выбрано так, чтобы адсорбция сенсibiliзирующего газа кислорода блокировала протекание тока по кратчайшим путям. В этом случае отклик может быть резко увеличен, так как при адсорбции восстанавливающего газа и десорбции продуктов каталитической реакции модуляция проводимости зависит не только от соотношения дебаевской длины экранирования и сечения проводящих ветвей, но и от изменения суммарного пути протекания тока.

В качестве методов анализа энергетики адсорбционных центров использовались методы адсорбции кислотно-основных индикаторов [6–8] и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [9–11].

С помощью метода РФЭС также исследовались физико-химические приемы вариации условий изменения гидрофильности/гидрофобности путем жертвенного легирования примесями, меняющими отклонение от стехиометрии внутри области гомогенности поверхностных слоев. Это представляет особый интерес для анализа влияния концентрации поверхностных дефектов на коадсорбции водяных паров и разработки газочувствительных слоев, отклик которых не зависит от влияния влажности воздуха.

Известно, что водяные пары подвергаются диссоциативной адсорбции на поверхности металлооксидов, этот процесс подробно рассмотрен в [12] на примере диоксида олова. Эффективность процесса диссоциации зависит от наличия дефектов (в том числе кислородных вакансий) на поверхности металлооксида и температуры. Образовавшиеся в результате диссоциации молекул воды ионы будут адсорбироваться на поверхности оксида металла. В случае взаимодействия одной молекулы воды с двумя поверхностными атомами металла происходит реакция молекул воды с атомами кислорода решетки с образованием двух концевых гидроксильных групп и одной двукратно заряженной кислородной вакансии, формирование которой приводит к возникновению двух электронов в зоне проводимости. В случае, когда каждая молекула воды взаимодействует с одним поверхностным атомом металла, в результате диссоциации молекулы воды и ее реакции с одним атомом кислорода решетки происходит образование одной концевой гидроксильной группы над атомом олова и одной корневой гидроксильной группы. В работе [11] показано, что адсорбция гидроксильных групп на поверхности происходит в легированных образцах оксида цинка с высокой концентрацией кислородных вакансий.

Литература

- [1] Карпова С.С., Грачева И.Е., Мошников В.А. // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. **2010**. №4. С. 3–7.
- [2] Налимова С.С., Мякин С.В., Мошников В.А. // Физика и химия стекла. **2016**. Т. 42. №6. С. 773–780.
- [3] Nalimova S.S., Spivak Yu.M., Moshnikov V.A., Pshchelko N.S., Kadi Y.S. // Smart Nanocomposites. **2014**. Т. 5. №1. С. 29–38.
- [4] Мошников В.А., Налимова С.С., Селезнев Б.И. // Физика и техника полупроводников. **2014**. Т. 48. №11. С. 1535–1539.
- [5] Pronin I.A., Yakushova N.D., Averin I.A., Moshnikov V.A., Nalimova S.S., Donkova B.V., Dimitrov D.T., Georgieva A.T. // EAI Endorsed Transactions on Energy Web. **2019**. V. 6. N. 22. P. e10.
- [6] Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е. // Физика и техника полупроводников. **2013**. Т. 47. №8. С. 1022–1026.
- [7] Semenova A.A., Yukhnovets O., Maximov A.I., Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Zhukov M.V. // EAI Endorsed Transactions on Energy Web. **2019**. V. 6. N. 22. P. e5.
- [8] Nalimova S.S., Kondrat'ev V.M. // Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIConRus 2020. **2020**. С. 987–990.
- [9] Шомахов З.В., Налимова С.С., Калажиков З.Х., Мошников В.А. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. **2020**. №12. С. 222–231.
- [10] 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.
- [11] Nalimova S.S., Bobkov A.A., Kondrat'ev V.M., Ryabko A.A., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V. // Proceedings of the 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, EIConRus 2020. **2020**. P. 991–993.
- [12] Адамчук Д.В., Ксенович В.К., Поклонский Н.А., Ковалев А.И. // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. **2020**. Т. 56, №1. С. 102–113.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaY

Непомнющая В.А.¹, Корнакова З.Э.¹, Шичалин О.О.²,
Белов А.А.², Папынов Е.К.²

¹Дальневосточный федеральный университет, Россия, Владивосток.
E-mail: nepomniushchaia.va@students.dvfu.ru.

²Институт химии ДВО РАН.

¹³⁷Cs используется в качестве источника ионизирующего излучения в радиационных технологиях медицины, сельского хозяйства, генерирова-

ния энергии в удаленных местах, анализа объекта и тд[1]. Одним из дополнительных барьеров безопасности для таких устройств может выступать твердотельная матрица, которая в случае аварийных ситуаций обеспечит предотвращение экологического загрязнения. Материалы на основе алюмосиликатов могут выступать в этой роли, и в качестве их сырьевой базы выгодно использовать доступные и дешевые цеолиты[2,3]. За счет своего строения цеолиты способны к сорбции катионов из растворов посредством молекулярно-ситового эффекта и ионного обмена. В связи с этим становится актуальным изучение возможности получения искусственного цеолита типа NaY и его сорбционных свойств по отношению к Cs.

В ходе работы были подобраны подходящие условия получения цеолита NaY путем гидротермальной обработки (от 110 °С до 150 °С, 6ч), образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа (рисунок 1).

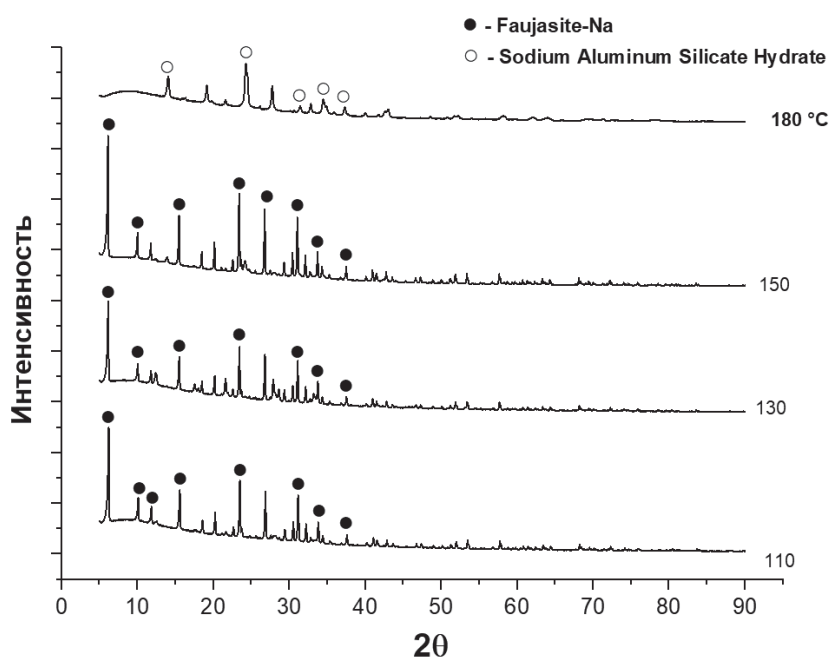
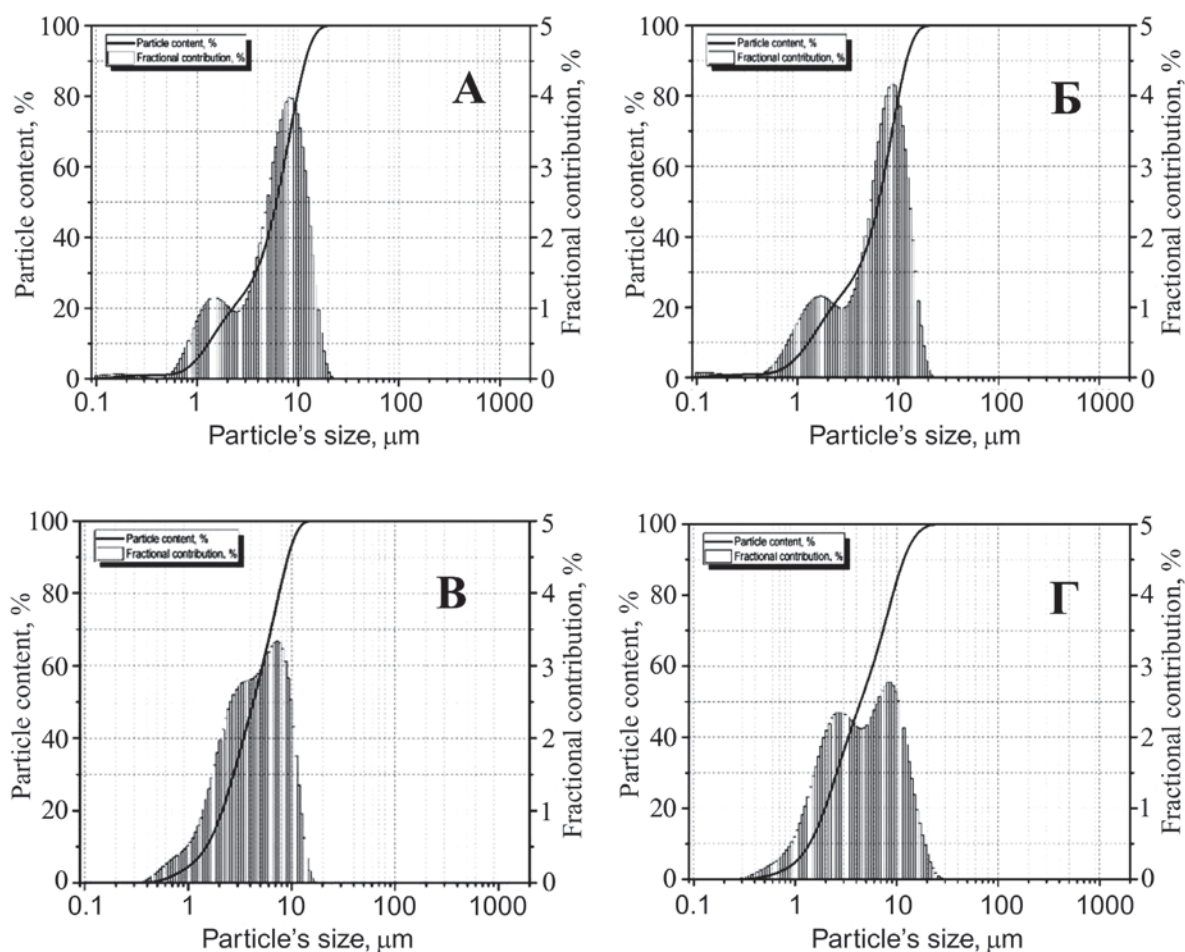


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных при различных температурах

При определении сорбционной емкости по цезию было получено, что наибольшая адсорбция (26,1 %) характерна для образцов после гидротермальной обработки при температурах 110 °С и 130 °С (таблица 1), что связано с меньшей скоростью роста цеолита при этих температурах и как результат меньшим размером кристаллов (рисунок 2, 3). Гистограммы распределения частиц по размерам демонстрируют зависимость укрупнения частиц с ростом температуры гидротермального синтеза.

Таблица 1. Сорбционные емкости полученных образцов

| t синтеза, °C | Г, % |
|---------------|------|
| 110 | 26,1 |
| 130 | 26,1 |
| 150 | 21,5 |
| 180 | 9 |



А – 110 °C; Б – 130 °C; В – 150 °C; Г – 180 °C

Рис. 2. Гранулометрия порошка NaY, полученного при различных температурах

Также была изучена адсорбционная способность цеолита, полученного при 110 °C, в присутствии конкурирующих катионов Na^+ и K^+ в избытке, недостатке и в равном количестве по отношению к концентрации цезия – 1 г/л (таблица 2). Меньшие сорбционные емкости цеолита по цезию характерны для растворов, содержащих соль натрия, что связано с меньшим радиусом катиона по сравнению с катионом калия.

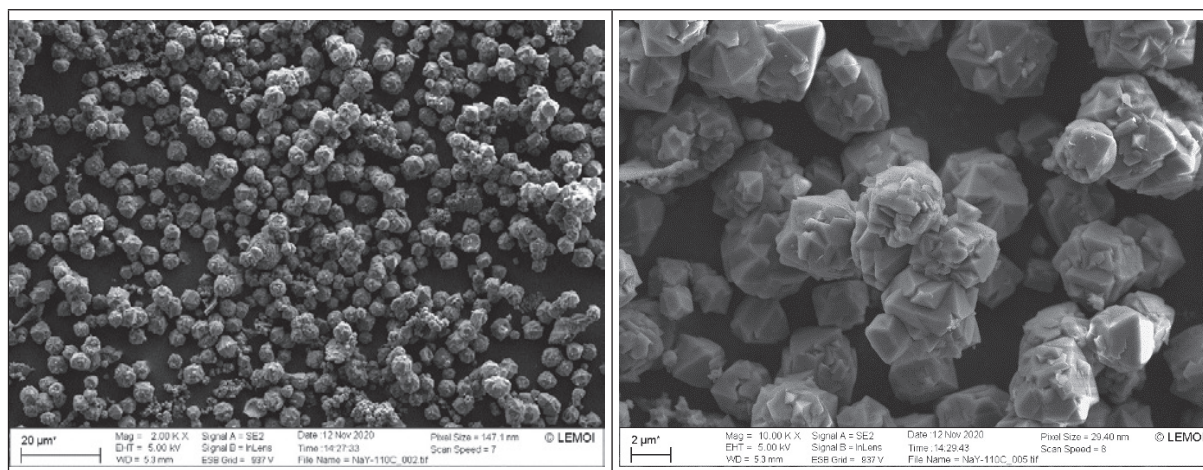


Рис. 3. РЭМ изображение образца NaY без цезия, синтезированного при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 2. Сорбционная емкость NaY – $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии конкурирующих ионов

| Ион | Na^{+} , 10 г/л | Na^{+} , 1 г/л | Na^{+} , 0,1 г/л | K^{+} , 10 г/л | K^{+} , 1 г/л | K^{+} , 0,1 г/л |
|------|-------------------|------------------|--------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| Г, % | 5,73 | 12,17 | 18,53 | 9,2 | 19,07 | 19,4 |

Литература

- [1] Handling, conditioning and storage of spent sealed radioactive sources // IAEA. – Austria, 2000.
- [2] Omerasevic M., Lukic M., Savic-Bisecic M., Savic A., Matovic L., Bacarevic Z., D. Bucevac D. // Nuclear Engineering and Technology. 2019. V. 52. № 1. P. 115–122.
- [3] Min L., Mingfen W., Jianchen W., Jianhua Z. // Energy Procedia. 2013. №39. P. 434–442.

ХЕМОСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ ИЗ ВОДНО-КИСЛОТНЫХ СРЕД

Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Фуфаева В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет
пр. Шереметевский, 7, Россия, г. Иваново. E-mail: tatianaenik@mail.ru.

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-глюкановых остатков.

Среди основных достоинств хитозановых сорбентов отмечают: нетоксичность, биodeградируемость, доступность, высокие емкостные и кинетические показатели сорбции. Высокие комплексообразующие свойства хитозана способствуют росту интереса к разработке простых и экономически целесообразных методов синтеза производных с повышенной сорбционной емкостью и селективностью в отношении тяжелых металлов.

В настоящей работе были получены композиты на основе хитозана: хитозан/диоксид кремния, хитозан/полиметилсилоксан и хитозан/желатин/полиметилсилоксан путем встраивания (диспергирования) микрочастиц диоксида кремния или полиметилсилоксана в матрицу поперечно сшитого хитозана с использованием ковалентной и ионной сшивки. Наполнители (диоксид кремния и полиметилсилоксан) играют роль минерального каркаса с большой удельной поверхностью. Эпихлоргидрин выступает в качестве ковалентного, а триполифосфат натрия (ТПФ) – в качестве ионного сшивающего агента по отношению к хитозану. Ионотропное гелеобразование между хитозаном, как поликатионом в кислой среде, и триполифосфатом натрия, как анионным олигомерным партнером, приводит к образованию коллоидных систем, которые могут иметь размеры примерно от 100 до 2000 нм. Следует отметить, что композитные микросферы, стабилизированные только ионотропным гелеобразованием, не сохраняют свою целостность при их использовании в кислой или щелочной среде.

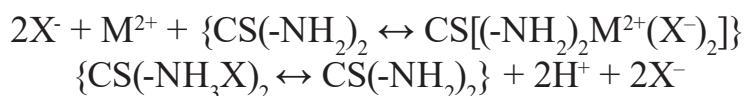
Модифицирование хитозана проводили путем смешивания раствора хитозана в уксусной кислоте с диоксидом кремния, ПМС или диоксидом кремния и желатином при массовом соотношении хитозан/диоксид кремния (ПМС) 4:1 и хитозан/желатин/полиметилсилоксан 2:2:1.

Приготовленную смесь вводили капельным способом в раствор триполифосфата натрия при постоянном перемешивании до образования гранул, выдерживали при комнатной температуре и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH.

В случае хитозана в качестве центра сорбции катионов металла могут выступать электронодонорные группы, находящиеся в полимерной цепи в вицинальном расположении ($-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{NH}_2)-$) и способные с катионом металла образовать устойчивые пяти- или шестиатомные хелатные циклы. Это допускает проведение направленной модификации хитозана за счет активации таких бидентатных фрагментов переводом их в тонкие нанослои.

Сшитый хитозан, нанесенный на инертные силикатные носители (коллоидный диоксид кремния и другие), показывает увеличение предельной сорбции и сокращение времени достижения сорбционного равновесия за счет увеличения площади удельной поверхности сорбционного слоя при сохранении солевого механизма сорбции катионов d-металлов с образованием на аминоклупах хитозана электронеитральных солевых комплексов.

Сорбция катионов металла и протона на электронейтральных основных центрах хитозана должна проходить с образованием солевых комплексов:



Конкурентную равновесную, эквивалентную, согласованную солевую сорбцию/протонодесорбцию ($M^{2+}/2H^+$) можно представить:



В настоящей работе были исследованы равновесно-кинетические характеристики модифицированного хитозана по сравнению с исходным.

Кинетические кривые были обработаны в рамках модели кинетики псевдо-второго порядка. Полученные кинетические данные хорошо, с коэффициентом корреляции 0,99, описываются моделью кинетики псевдо-второго порядка.

Для определения предельной сорбционной емкости образцов исходного и модифицированного хитозана были получены изотермы сорбции ионов $Cu(II)$ из водных растворов сульфата меди при 293 К. Экспериментальные данные по сорбции ионов меди образцами исходного и модифицированного хитозана хорошо (с коэффициентом корреляции 0,99) аппроксимируются уравнением Ленгмюра в линейной форме. По величине предельной сорбционной емкости сорбенты располагаются в следующий ряд: хитозан < хитозан/полиметилсилоксан < хитозан/коллоидный диоксид кремния < хитозан/желатин/полиметилсилоксан и превосходят в 1,5–3,8 раз исходный хитозан.

Добавки к хитозану модифицирующих агентов, таких как диоксид кремния, полиметилсилоксан и желатин не изменяет конкурентный солевой механизм сорбции/протодесорбции катионов Cu^{2+} на аминогруппах хитозана в двухфазной системе «водный раствор кислот и солей – хитозан», который предусматривает эквивалентное, согласованное участие в сорбции катионов металла (M^{2+}), протонов (H^+) и их носителей – анионов (X^-) на аминогруппах композиционного сорбента с образованием хелатных комплексов состава $CS[(-NH_2)_2M(X)_2]$ и $CS(-NH_3X)_2$.

Исследование структуры поверхности образцов методами электронной микроскопии показало различие микрорельефа поверхности сорбентов. СЭМ-фотографии сшитых гранул композиционных сорбентов на основе хитозана свидетельствуют об их плотной и однородной структуре без пор. Исключение составил композит хитозан/диоксид кремния, для которого отмечается наличие множества пор. Образование агломератов наблюдалось в композитах хитозан/полиметилсилоксан и хитозан/полиметилсилоксан/желатин. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено,

что в случаях сорбции ионов тяжелых металлов, таких как кадмий, хром, никель, кобальт, медь и цинк поверхность сорбента сильно изменяется.

Процесс извлечения катионов металла основан на конкурентном, солевом механизме сорбции/протонодесорбции Cu^{2+} на аминогруппах хитозана в двухфазной системе “водный раствор кислот и солей – хитозан”, который предусматривает эквивалентное, согласованное участие в сорбции катионов металла (M^{2+}), протонов (H^+) и их носителей – анионов (X^-) на аминогруппах композиционного сорбента с образованием хелатных комплексов состава $\text{CS}[(\text{-NH}_2)_2\text{M}(\text{X})_2]$ и $\text{CS}[\text{-NH}_3\text{X}]_2$.

Влияние pH на процесс сорбции ионов меди сорбентами на основе хитозана обусловлен конкуренцией катионов металла и протонов за центры сорбции. В ходе конкурентной хемосорбции протоны дезактивируют аминогруппы – основные центры сорбции, переводя их в неактивную, H-солевую форму, что приводит к снижению сорбционной емкости хитозана по отношению к ионам меди.

Установлено, что максимальная сорбция ионов меди наблюдается в области pH 5–7. В основе влияния кислотности водного раствора на сорбцию катионов d-металлов сшитым хитозаном на инертном носителе сохраняется конкурентный, солевой механизм сорбции/протонодесорбции катионов металлов (M^{2+}) и протонов (2H^+). Ионы M^{2+} и H^+ с анионами (X^-) при их сорбции в эквивалентных количествах образуют на аминогруппах сорбента хелатные металлокомплексы $\text{CS}[(\text{-NH}_2)_2\text{Cu}^{2+}(\text{X})_2]$ и H^+ -солевые комплексы $\text{CS}(\text{-NH}_3^+\text{X}^-)_2$. При протонодесорбции с увеличением кислотности водной фазы протоны переводят аминогруппы (основные центры сорбции сорбента) в неактивную, H⁺-солевую форму и тем самым для катионов металла меньше остается свободных аминогрупп, что сопровождается эквивалентным уменьшением предельной сорбционной емкости сорбента.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ХЛОРГЕКСИДИНА И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/БЕНТОНИТ

Носков А.В., Алексеева О.В., Иванов К.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, г. Иваново.
E-mail: avn@isc-ras.ru.*

В настоящее время большое внимание уделяется развитию и совершенствованию методов модификации полимеров неорганическими части-

цами и исследованию свойств получаемых композиционных материалов. В качестве модификаторов часто используются глинистые минералы, такие как монтмориллонит (ММТ) и бентонит (70 % ММТ). Композиты, содержащие такие наполнители, могут иметь улучшенные физико-химические свойства и проявлять биологическую активность [1].

В данной работе были получены образцы композиционных пленок полистирол/бентонит с различной концентрацией наполнителя и изучены их структура, антимикробное действие и адсорбционные свойства по отношению к лекарственному препарату хлоргексидин (ХГ), которое используется в качестве антисептического и дезинфицирующего средства.

Пленочные композиты ПС/бентонит были получены путем механического диспергирования частиц глины в полистирольной матрице. Для этого были приготовлены растворы ПС в о-ксилоле, содержащие бентонит в необходимых пропорциях. Для формирования пленок приготовленные растворы выливали на тефлоновую подложку и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Толщина полученных пленок составляла 40–50 мкм.

Биологическая активность полученных композитов ПС/бентонит была исследована по отношению к отношению к патогенным грибам *Candida albicans*. Результаты микробиологических тестов с использованием жидких и твердых питательных сред показали, что синтезированные композиты ингибируют рост грибов.

Адсорбцию хлоргексидина композитом полистирол/бентонит исследовали в статических условиях при комнатной температуре. Концентрацию лекарственного вещества в растворе после адсорбционного эксперимента определяли спектрофотометрически. Полученные экспериментальные данные по кинетике адсорбции ХГ были математически обработаны с использованием кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядков. Было установлено, что накопление лекарства в фазе адсорбента происходит очень медленно. В частности, на композитах, содержащих 6 мас. % бентонита, равновесие достигается через три дня. Равновесное количество адсорбированного ХГ составляет $0,26 \times 10^{-3}$ ммоль/г. Следует отметить, что аналогичное значение для немодифицированного полистирола в 10 раз меньше ($0,02 \times 10^{-3}$ ммоль/г).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 18-43-370015-а).

Литература

- [1] Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A., et al. // Cellulose **2017**. Vol. 24. N 4. P. 1825–1836.

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ СЕЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Оробьёва А.С., Лосев В.Н., Дидух-Шадрина С.Л., Метелица С.И.

*НИИЦ «Кристалл» Сибирского федерального университета, Россия,
г. Красноярск. E-mail: orobyeva@mail.ru.*

Селен характеризуется низким содержанием в объектах окружающей среды (10^{-5} – 10^{-7} %) и является жизненно важным микроэлементом с уникальными биологическими функциями и широким спектром биологического действия. Селен относится к элементам, для оценки токсичности которых необходимо иметь представление о форме их нахождения в природных объектах. Для определения его химических форм селена необходимо применение методов их предварительного разделения и концентрирования.

Сорбционное разделение неорганических форм селена основывается на их различном состоянии в водных растворах. Se(VI) находится в виде анионов HSeO_4^- ($\text{pK}_{a1} = -0,3$) и SeO_4^{2-} ($\text{pK}_{a2} = 1,7$), поэтому для его концентрирования использовали кремнезем, нековалентно модифицированный полигексаметиленгуанидином (SiO_2 -ПГМГ), количественно извлекающий Se(VI) в диапазоне pH 2–6. Извлечение Se(IV) данным сорбентом по анионообменному механизму наблюдается при $\text{pH} \geq 3$, что не обеспечивает эффективного разделения неорганических форм селена. Для сорбционного концентрирования Se(IV) использовали кремнезем, химически модифицированный меркаптопропильными группами (МПС), извлекающий Se(IV) в диапазоне 2 М HCl – pH 7.

Разделение и концентрирование Se(VI) и Se(IV) в on-line режиме при pH 5 проводили в системе из двух последовательно соединенных концентрирующих патронов. В первом, содержащем сорбент МПС, происходит сорбция Se(IV). Во втором патроне, содержащем сорбент SiO_2 -ПГМГ, происходит сорбция Se(VI). Для десорбции Se(IV) через первый патрон пропускали 5 мл 0,1 М NaOH, а для десорбции Se(VI) через второй патрон пропускали 5 мл 1 М HNO_3 . При использовании объема воды 250 мл коэффициент концентрирования равен 50. Концентрацию селена в десорбирующих растворах определяли методом ИСП-МС. Предложенная система использована при определении содержания неорганических форм селена в шахтных и подземных водах. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-240006.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕОЛИТА LSX РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Павлова И.Н.¹, Кутепов Б.И.¹, Гариева Г.Ф.², Тукаева Э.И.³

¹*Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН), Российская федерация, г. Уфа. E-mail: ink@anrb.ru.*

²*ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ИСХЗК), Российская федерация, г. Ишимбай.*

³*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Российская федерация, г. Уфа.*

Возможность использования цеолитов в качестве адсорбентов или компонентов катализаторов определяется целым рядом необходимых свойств, среди которых существенную роль играет их термическая стабильность. Проведены исследования термической стабильности цеолитов NaKLSX различной дисперсности методами термогравиметрического анализа (ТГ, ДТГ), дифференциально-термического анализа (ДТА), а также методами рентгенофазового анализа (РФА) и низкотемпературной адсорбции азота получены структурные характеристики образцов до и после термообработки в программируемой печи. Результаты термогравиметрического анализа (ТГ, ДТГ) и дифференциального термического анализа ДТА образцов показали непрерывную потерю воды в интервале температур, начиная от температуры несколько выше комнатной (слабая десорбция) до приблизительно 250 °С с максимумами, в интервале температур ~175 ÷ 200 °С. Экзотермические пики в интервале температур ~ 705 ÷ 785 °С и ~810 ÷ 970 °С указывают на разложение цеолитов и последующую перекристаллизацию с образованием новой фазы. По результатам дифференциального термического анализа, было установлено, что для мелкодисперсного цеолита NaKLSX-МК перестройка кристаллической структуры происходит уже при температурах ~ 705 ÷ 728 °С. Крупнодисперсный цеолит NaKLSX-КК

более устойчив, так как температуры перестройки его кристаллической структуры выше на 15–20 %отн. По данным РФА степень кристалличности исследуемых образцов до термообработки близка к 100 %отн. После термообработки в интервале температур 550 ÷ 750 °С на рентгенограммах цеолита NaKLSX-KK сохраняются пики, определяющие его структуру, однако наблюдается уменьшение интенсивности сигналов, без смещения углов сигналов. РФА образца NaKLSX-MK показал, что термообработка при 650 °С привела к началу аморфизации структуры цеолита, а при 750 °С структура цеолита была почти полностью разрушена. Результаты исследования цеолитов методом низкотемпературной адсорбции азота, показали, что термообработка в интервале температур 550 ÷ 750 °С приводит к снижению значения удельной поверхности $S_{уд(по N_2)}$ образца цеолита NaKLSX-KK с 716 м²/г до 285 м²/г. Значения объема пор $V_{пор(по N_2)}$ до термообработки при 750 °С составляют у NaKLSX-KK (0,298 см³/г), после термообработки они существенно ниже и равны 0,139 см³/г. Значения $S_{уд(по N_2)}$ и $V_{пор(по N_2)}$ цеолита NaKLSX-MK до термообработки при 750 °С были равны соответственно 722 м²/г и 0,320 см³/г. После прокалки при 750 °С кристаллическая структура образца подверглась разрушению, что подтвердили низкие значения у исследуемого образца $S_{уд(по N_2)}$ и $V_{пор(по N_2)}$ равные 17 м²/г и 0,125 см³/г соответственно.

Работа выполнена в рамках гос. задания регистрационный номер: АААА-А19-119022290006-2 по теме «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой – новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов».

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) НА ВОЛОКНИСТОМ СОРБЕНТЕ

Перегудов Ю.С., Тимкова А.В., Нифталиев С.И.

ФГБОУ ВО «Воронежский Государственный Университет Инженерных Технологий», Российская Федерация, г. Воронеж.

E-mail: inorganic_033@mail.ru.

К перспективным и современным материалам для проведения сорбции относят хемосорбционные волокна, которые, благодаря высокоразвитой удельной поверхности и малому сопротивлению фильтрующего слоя, обладают более высокими кинетическими характеристиками и механиче-

ской прочностью по сравнению с зернистыми ионитами. При этом сорбционное равновесие устанавливается очень быстро. Применение волокнистых сорбционных материалов дает возможность разработки эффективной стадии очистки и доочистки производственных сточных вод.

В работе использовалось ионообменное волокно ВИОН КН-1 с карбоксильными группами в Na^+ -форме. Изучение процесса сорбции ионов Fe^{3+} волокном ВИОН КН-1 было направлено на получение количественных характеристик процесса сорбции и определение оптимальных условий, которые обеспечивают эффективную очистку сточных вод от данных ионов.

Исследование сорбции ионов железа (III) из растворов материалом ВИОН КН-1 проводили в статических условиях. Волокно массой 0,250 г (1 % от объема раствора) помещали в колбы и заливали 25 см³ раствора исследуемого металла с концентрацией 5 г/дм³. Изучение сорбции проводили при температурах 20, 50, 80 °С. Температуру процесса поддерживали с помощью термостатической водяной бани (Dubnoff Bath (DSD/D)). Отбор проб проводили через 5, 60, 360 минут. Растворы фильтровали для удаления частиц волокна и определяли концентрацию ионов металлов в фильтрате методом атомно-абсорбционной спектроскопии на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Agilent Technologies 5100 ICP-OES».

На рисунке 1 представлены зависимости степени извлечения ионов железа (III) на волокне ВИОН КН-1 от времени при разных температурах. Как видно из рисунка 1, максимальная сорбция наблюдается в первые пять минут. При этом повышение температуры до 50 и 80 °С способствует удалению ионов железа (III) из раствора.

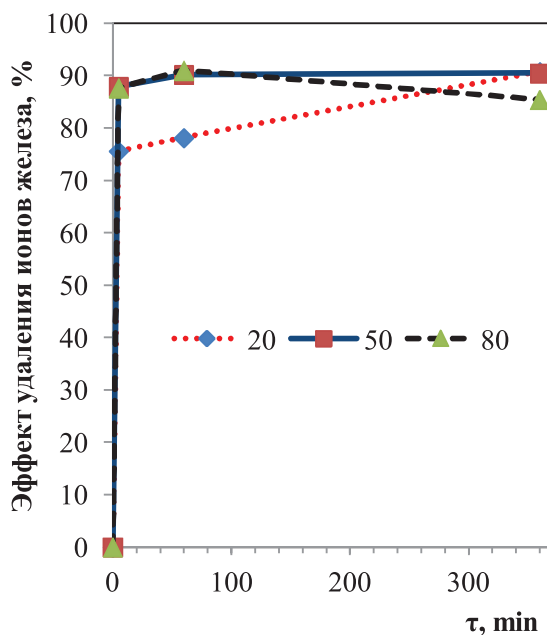


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости эффекта удаления ионов Fe^{3+} волокном ВИОН КН-1 от температуры

Дальнейшее увеличение времени процесса по-разному влияет на сорбцию ионов железа (III) в зависимости от температуры. При 20 °С наблюдается увеличение сорбции, при 50 °С незначительное увеличение и при 80 °С уменьшение сорбции. Данный факт может быть связан с тем, что при температуре 80 °С и длительности процесса более 60 минут наблюдается десорбция ионов железа (III).

Таким образом, проведенные исследования показали, что максимальный эффект очистки (90,2 %) достигается при температуре 50 °С и продолжительности процесса 60 мин.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЗАТРАВКИ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Почиталкина И.А.¹, Артамонов А.В.², Бессолова Ю.А.¹

¹Кафедра технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва.

E-mail: pochitalkina@list.ru.

²АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсекто-фунгецидам им. проф. Я.В. Самойлова», Россия, г. Череповец.

Российская Федерация является крупнейшим в мире производителем экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и минеральных удобрений на ее основе [1]. Основным недостатком эксплуатируемых технологий является потеря, с попутно образующимися сточными водами и отходами производства, основного вещества – фосфора. Согласно [2] ежегодные потери фосфора со шламом процесса нейтрализации сточных вод производства фосфорной кислоты составляют 3,5–4,5 тыс. т P_2O_5 при мощности производства 136 тыс. тонн P_2O_5 . Рациональное решение проблемы повторного использования данного вида отхода зависит от вещественного состава отхода, его агрегатного состояния, количества и т.д.

Разработка технологии, основанная на возврате шлама в голову процесса, является перспективной с точки зрения повышения степени очистки сточных вод, возможности возврата P_2O_5 в производство фосфорсодержащих минеральных удобрений, и вовлечения фосфора в полезный оборот, снижая при этом его потери со шламами станции нейтрализации, размещаемыми в отвале [3]. На основе данных лабораторных исследований

проанализировано влияние фазового состава рециркуляции на характеристики жидкой и твердой фаз нейтрализованных стоков.

Анализ ранее проведенных исследований [4] показал эффективность усовершенствования традиционной технологии нейтрализации. Установлена возможность уменьшения расхода нейтрализующего агента за счет снижения рН процесса до 6–8 ед. рН без ухудшения процесса сгущения шламов и качества осветленной технической воды. Циркулирующий осадок при этом выполняет функцию затравки для кристаллизации загрязняющих компонентов и увеличивает поверхность кристаллов, доступную для осаждения твердой фазы из пересыщенного раствора. Установлено, что применение рециркуляции шлама в процессе нейтрализации стоков позволяет достичь значения содержания примесей в осветленной части после сгустителя 60 мг/дм³ для фосфора (P₂O₅) и 20 мг/дм³ – для фторидов (F⁻) [4].

Целью данного этапа исследований являлась проработка вопроса управления процессом получения осадка с заданными свойствами и определение влияния морфологических характеристик затравки на процесс кристаллизации фосфатов кальция. Для изучения условий осаждения загрязняющих веществ из многокомпонентных смесей и для корректной интерпретации данных, полученных при очистке стоков промышленных предприятий, а также согласования данных, приведенных в литературных источниках, выполнено моделирование процесса осаждения в лабораторном масштабе на установке непрерывного действия на модельных растворах, состав которых аналогичен составу сточных вод предприятий по производству фосфорсодержащих минеральных удобрений при различных температурных режимах (25 и 60 °С) с использованием затравки заданного фазового состава. Принципиальная блок-схема модельной лабораторной установки представлена на рис. 1.

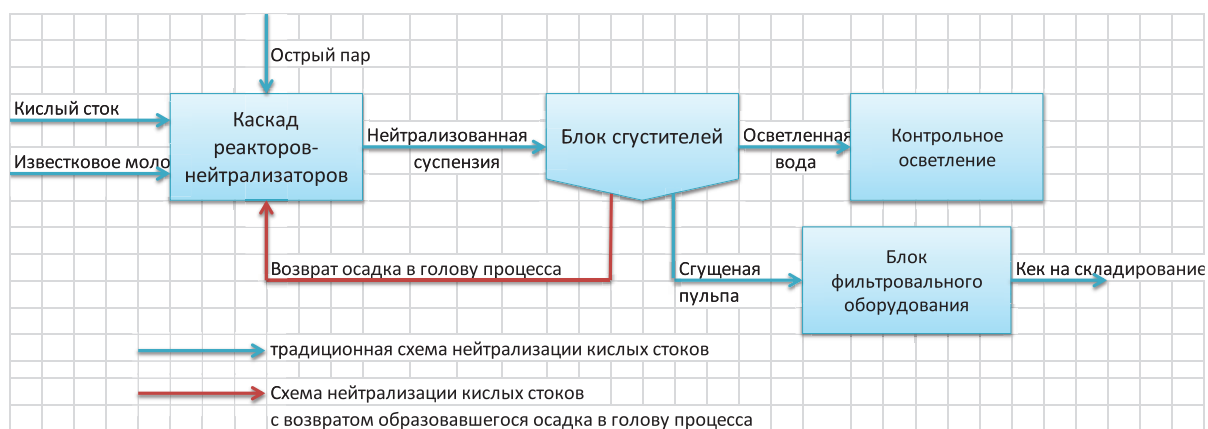


Рис. 1. Блок-схема процесса нейтрализации стоков с возвратом сгущенной пульпы в голову процесса

Контролируемыми показателями являлись pH и остаточное содержание фосфатов в жидкой фазе, а также фазовый состав и морфологию кристалла с помощью метода электронной микроскопии (TM-3030 (HITACHI)) и рентгенофлуоресцентного микроанализа (Quantax-70 (Bruker), рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000).

Для согласования диапазонов pH процесса кристаллизации фосфатов кальция с литературными данными были проведены «холостая» серия опытов при 60 °C (что соответствует требованиям технологического режима). Установлено, что при увеличении значения pH от 5,6 до 8,0 и отсутствии возвращаемого в голову процесса шлама, содержание брушита ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в пробах уменьшается, что свидетельствует о его перекристаллизации в трикальцийфосфат и подтверждает ряд исследований, описанных в литературных источниках [5]. Результаты измерений среднего размера частиц и фракционного составов показали, что растворение брушита влечет за собой увеличение количества частиц фракцией 0,1 до 20 мкм.

Полученные данные согласуются с данными литературных источников о том, что область кристаллизации дикальцийфосфата при температуре 25 °C ограничена 4,0–5,5 ед.рН. При этом увеличение температуры процесса до 60 °C способствует изменению нижней границы диапазона кристаллизации трикальцийфосфата. Осадок, полученный при 60 °C и pH = 5,0 был представлен двумя фазами фосфатов кальция: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 82 \%$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 18 \%$ от общей массы идентифицируемого образца.

Для установления влияния морфологии кристалла, вводимого для затравки, pH процесса нейтрализации был увеличен до 7–8 ед.рН (область формирования трикальцийфосфата), при постоянной температуре (25 °C). Установлено, что при введении дикальцийфосфата в качестве затравки образующийся осадок имеет фазовый состав брушита, что подтверждается результатами рентгенофазового и микроскопического анализов полученных образцов.

На основании данных анализа проведенных исследований установлено, что процесс осаждения фосфатов кальция в области низких концентраций является управляемым, то есть при изменении ряда технологических параметров процесса нейтрализации возможно получение осадка с заранее заданными свойствами. Определено, что применение технологии возврата образующегося шлама в голову процесса позволяет увеличить эффективность процесса осаждения малорастворимых соединений за счет увеличения роста кристаллов до значений, соответствующих произведению растворимости фосфатов кальция. На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что при введении дикальцийфосфата в качестве затравки осаждение фосфат-ионов происходит на поверхности вводимых кристаллов фосфатов кальция в виде брушита, а остаточное содержание

кристаллизуется в форме трикальцийфосфата. в свою очередь, на получение данного осадка влияет рН раствора и температура процесса.

Литература

- [1] Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. М.: Химия, **1987**. 464 с.
- [2] *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман – Л.: Химия, **1980**. 208 с.
- [3] *Дормешкин О.Б.* Особенности образования и старения осадков в процессе нейтрализации в системе $\text{CaO}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{SiF}_6-\text{H}_2\text{O}$ // ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ. **2016**. № 1. с. 94–99.
- [4] *Бессолова Ю.А., Торочков Е.Л., Артамонов А.В., Почиталкина И.А.* Модернизация системы очистки сточных вод в производстве минеральных удобрений // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. Т. XXXII. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. **2018**. N 3 (199). С. 57–58.
- [5] *Позин М.И.* Технология минеральных удобрений: Учеб.для вузов. 5-е изд., перераб. Л.: Химия, **1983**. 336 с., ил.

О НЕСТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ ВО ВРЕМЕНИ

Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 31. E-mail: pribylov_34@mail.ru.

Введение

Металл-органические каркасные структуры (МОКС)– быстроразвивающийся класс многофункциональных пористых материалов, одним из преимуществ которых является относительно высокая пористость с четко определенным размером микропор. Каркас этого типа адсорбентов строится путем упорядоченного соединения органических и неорганических элементов, содержащих соединения различных металлов^{1,2}. В этих обзорах рассмотрены методы синтеза, исследования структуры и применения МОКС в процессах, связанных с адсорбцией и разделением газовых смесей. МОКС, как правило, по многим показателям превос-

ходят известные микропористые адсорбенты – цеолиты и углеродные адсорбенты, также используемые в указанных выше случаях, более большим объемом микропор и размером удельной площади поверхности. Выбор исходных структурных элементов при синтезе МОКС позволяет варьировать такие параметры как размер пор, плотность каркаса и величина удельной площади поверхности МОКС. Число синтезированных к настоящему времени МОКС, включающих различные металлы, составляет многие тысячи. Одним из возможных вариантов практического применения МОКС является адсорбционное хранение природного газа (АПГ) вместо хранения сжиженного природного газа (СПГ). АПГ имеет ряд преимуществ по сравнению с СПГ, так как система на основе адсорбированного газа существенно легче по весу и практически взрывобезопасна. Поэтому исследование адсорбции различных газов, и метана в частности, в МОКС в закритической области температур в широком интервале давлений является актуальной задачей.

МОКС HKUST-1, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Cu}_3\text{O}_{12})]$, была синтезирована в Университете науки и технологии Гонконга (Hong Kong University of Science and Technology)^{3,4}. Исследованный нами образец МОКС, содержащий ионы меди Cu-1, получен по аналогичной технологии. Объем микропор Cu-1, рассчитанный по изотерме адсорбции пара азота при $T = 77 \text{ K}$, по данным⁵ составляет $W_0 = 0,71 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, по данным⁶ $W_0 = 0,75 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Согласно^{3,4} в кристаллической структуре МОКС HKUST-1 имеются три типа пор с линейными размерами, равными 0,5, 1,1 и 1,35 нм. Эти три типа пор в структуре HKUST-1 создают дополнительные центры адсорбции, расположенные в четырех «окнах» каждой октаэдрической ячейки структуры, на которых при адсорбции происходит взаимодействие молекул метана с атомами кислорода в ячейке, расстояние между которыми составляет от 0,28 до 0,32 нм. В работе⁷ методом порошковой нейтронографии и компьютерным моделированием определены положение и ориентация молекул метана в адсорбенте HKUST-1. Согласно⁸ МОКС Cu-1 – монопористый, с порами размером 0,8 нм. В работе⁹ предложена модель адсорбции метана, разработанная на основе статистической термодинамики, согласно которой получена линейная зависимость между активной ёмкостью адсорбента и числом центров адсорбции метана, при этом считается, что каждый центр адсорбции связан с одной ячейкой МОКС.

Измерения изотерм адсорбции метана в образце МОКС Cu-1 были повторены через 30 месяцев. Оказалось, что длительное хранение образца МОКС Cu-1 в негерметично закрытом сосуде в помещении при переменных влажности, температуре воздуха и атмосферного давления привели к существенным изменениям структурно-энергетических характеристик МОКС Cu-1. Рассмотрим эти вопросы подробнее.

Экспериментальная часть

Измерения изотерм адсорбции проводили на вакуумной объемно-весовой установке высокого давления, подробно описанной ранее ¹⁰, в интервале давления от 0,1 до 40 МПа при четырех температурах – 303, 313, 323 и 333 К. В качестве адсорбента использовали образец Cu-1 и Cu-1, пролежавший в негерметично закрытом сосуде 30 месяцев. В настоящей работе он обозначен как Cu-2. В качестве адсорбируемого вещества (адсорбтива) – метан чистотой не хуже 99,96 % ¹¹.

По экспериментальным данным были рассчитаны изотермы избыточной адсорбции метана в обоих образцах МОКС по уравнению

$$\Gamma(P,T) = [m - \rho_g (V_{amp} - m_{ads}/\rho_{ads})]/m_{ads} \quad (1),$$

где m – масса адсорбтива, находящегося в ампуле с адсорбентом при данных P и T , ρ_g – плотность адсорбтива (равновесной газовой фазы), рассчитываемая по PVT -данным¹¹, V_{amp} – известный объем пустой ампулы, m_{ads} – масса адсорбента, ρ_{ads} – плотность каркаса адсорбента Cu-1, равная $2,23 \pm 0,08 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, которая была определена методом гелиевой пикнометрии.

Рассчитанные по уравнению (1) изотермы избыточной адсорбции метана на образцах Cu-1 и Cu-2 представлены на рисунке 1. Как видно на рисунке 1, изотермы избыточной адсорбции в Cu-1 существенно выше, чем в Cu-2.

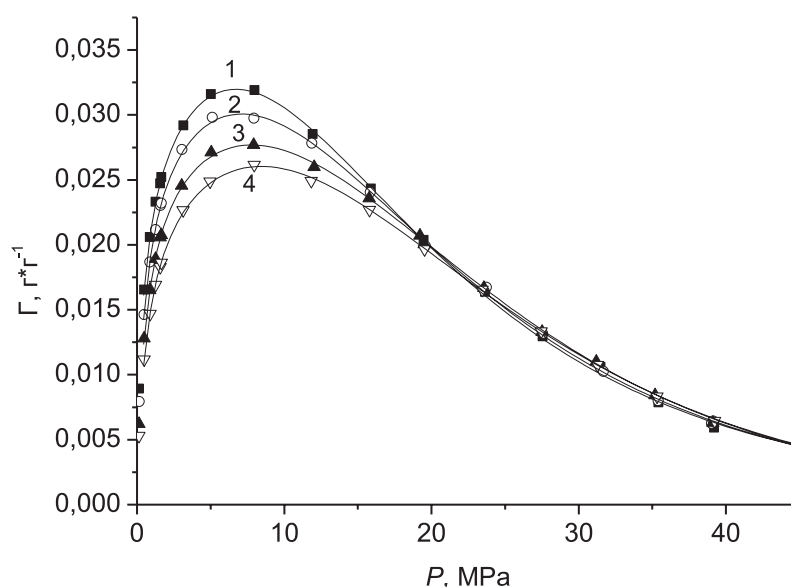


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции метана в адсорбенте HKUST-1-2 при T , К:
1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333.

Значки – расчёт по уравнению (1), сплошные линии – аппроксимация по уравнению (5)

Обсуждение полученных результатов

Для определения структурных и энергетических характеристик адсорбционной системы необходимо иметь изотермы адсорбции полного содержания. Чтобы пересчитать рассчитанные по уравнению (1) изотермы избыточной адсорбции $\Gamma(P, T)$ в изотермы адсорбции полного содержания $a(P, T)$, необходимо определить адсорбционный объем W . Это следует из универсального соотношения между избыточными величинами адсорбции и величинами адсорбции полного содержания:

$$\Gamma(P, T) = a(P, T) - \rho_g(P, T) \cdot W = \rho_a(P, T) \cdot W - \rho_g(P, T) \cdot W \quad (3),$$

где $\rho_a(P, T)$ – плотность адсорбированного вещества (адсорбата), $\rho_g(P, T)$ – плотность адсорбируемого вещества (адсорбтива).

Адсорбционные объемы W для систем метан – Cu-1 и метан – Cu-2 определяли по избыточным изотермам адсорбции $\Gamma(P, T)$ для температур 303, 313, 323 и 333 К, измеренным в широком интервале давлений методом¹², в основе которого лежит уравнение (3), отражающее качественное различие избыточных изотерм адсорбции и изотерм адсорбции полного содержания. В этом методе определения адсорбционного объема изотерма адсорбции полного содержания $a(P, T)$ представляется уравнением Бакаева¹³, полученного методом статистической термодинамики, которое для адсорбции веществ в адсорбентах с нерегулярной структурой имеет вид:

$$a(P, T) = K_0 \frac{PK_1 + 2P^2K_2 + \dots nP^nK_n}{1 + PK_1 + P^2K_2 + \dots P^nK_n} \quad (4),$$

где K_i – неопределенные коэффициенты. Это уравнение хорошо описывает изотермы адсорбции полного содержания при $n = 3$. Необходимую для определения W зависимость плотности находящегося в ампуле с адсорбентом адсорбтива $\rho_g(P, T)$ (см. уравнение 3), значения которых были получены при расчете избыточных изотерм адсорбции $\Gamma(P, T)$, также аппроксимировали уравнением (4) с коэффициентами K_i^g . Зависимость K_i^g от температуры и давления определяли методом нелинейной регрессии для каждой изотермы. После подстановки уравнения, описывающего зависимость $\rho_g(P, T)$ с известными коэффициентами K_i^g и уравнения изотермы адсорбции полного содержания (4) с неизвестными коэффициентами K_i в уравнение (3) получаем следующие уравнение избыточной изотермы адсорбции для метода определения W :

$$\Gamma(P, T) = \frac{K_0(K_1P + 2K_2P^2 + 3K_3P^3)}{1 + K_1P + K_2P^2 + K_3P^3} - W \frac{K_0^g(K_1^gP + 2K_2^gP^2 + 3K_3^gP^3)}{1 + K_1^gP + K_2^gP^2 + K_3^gP^3} \quad (5).$$

Значения K_i и W определяли методом нелинейной регрессии, как и в случае определения K_i^g , при аппроксимации избыточных изотерм уравнением (5), используя программы Sigma-Plot или Origin. Результаты расчета приведены на рисунке 1, где значками показаны значения избыточной адсорбции, рассчитанные по уравнению (1), а сплошными линиями при использовании уравнением (5) в методе определения W . При рассчитанных значениях K_i и W достигается наилучшее соответствие между величинами $\Gamma(P,T)$, аппроксимированными уравнением (5), и $\Gamma(P,T)$, рассчитанными по уравнению (1). Средние значения адсорбционных объемов, определенных при четырех температурах, для системы метан – Cu-1 составило $0,74 \pm 0,05 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, что хорошо согласуется с объемами микропор, рассчитанными по изотермам адсорбции пара азота^{5,6}, а для системы метан – Cu-2 соответственно $0,21 \pm 0,03 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, т.е. адсорбционный объем, пролежавшего на воздухе образца уменьшился почти в 4 раза.

Используя полученные средние значения адсорбционных объемов W для систем метан – Cu-1 и метан Cu-2, были рассчитаны изотермы адсорбции полного содержания по уравнению:

$$a(P,T) = [m - \rho_g (V_{amp} - m_{ads}/\rho_{ads} - W \cdot m_{ads})] \cdot 1000 / (M \cdot m_{ads}) \quad (6).$$

Здесь все обозначения такие же, как в уравнении (1), M – значение массы моля адсорбтива, для метана $M = 16,0426 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. На рисунке 2 приведены изотермы адсорбции полного содержания $a(P,T)$ для обоих изученных адсорбционных систем при указанных выше четырех температурах: метан – Cu-1 (кривые 1–4) и метан – Cu-2 (кривые 1'–4'). Сопоставление изотерм адсорбции полного содержания для обоих образцов МОКС показывает явную нестабильность образца Cu-1 во времени, что выражается в уменьшении адсорбированного количества метана в измеренном интервале равновесного давления почти в 4 раза. Поскольку процесс «разрушения» образца происходит во времени, существует вероятность того, что в адсорбенте Cu-2 осталась некоторая часть, в которой сохранилась структура образца Cu-1. Эта часть в основном и определяет адсорбцию метана на образце Cu-2, что подтверждается подобием избыточных изотерм адсорбции метана (см. рис. 1).

По изотермам адсорбции полного содержания для систем метан – Cu-1 и метан Cu-2 были построены изостеры адсорбции^{14, 15, 16}, которые хорошо аппроксимируются прямыми линиями во всем изученном интервале температур для обоих адсорбционных систем. На рисунке 3 для примера приведены изостеры адсорбции для системы метан – Cu-2. Определенные по наклону изостер изостерические теплоты адсорбции $q_{st}(a,T)$ метана в изучаемых образцах МОКС рассчитанные по уравнению **

$$q_{st}(a,T) = -RZ \cdot [\partial \ln P / \partial (1/T)]_a - (\partial P / \partial a)_T \cdot W \quad (7),$$

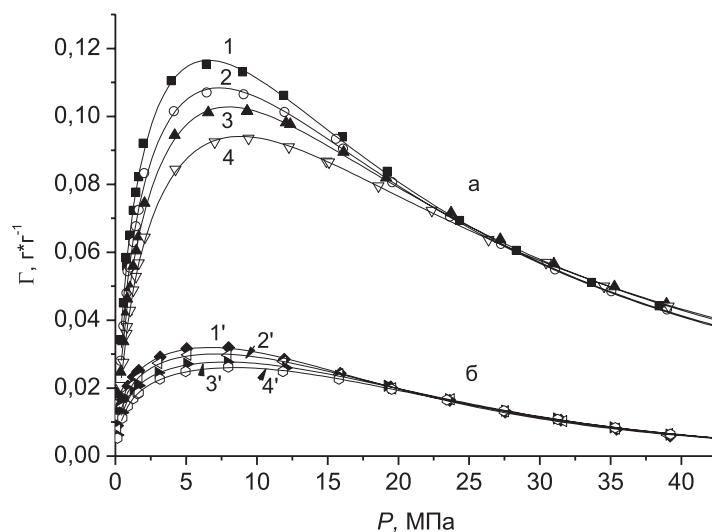


Рис. 2. Изотермы избыточной адсорбции CH_4 в адсорбентах HKUST-1-1 (кривые 1–4)¹⁰ и HKUST-1-2 (кривые 1'–4') при T , К:
1, 1' – 303; 2, 2', – 313; 3, 3' – 323 и 4, 4' – 333.
Значки – расчёт по уравнению (1), сплошные линии – аппроксимация по уравнению (5)

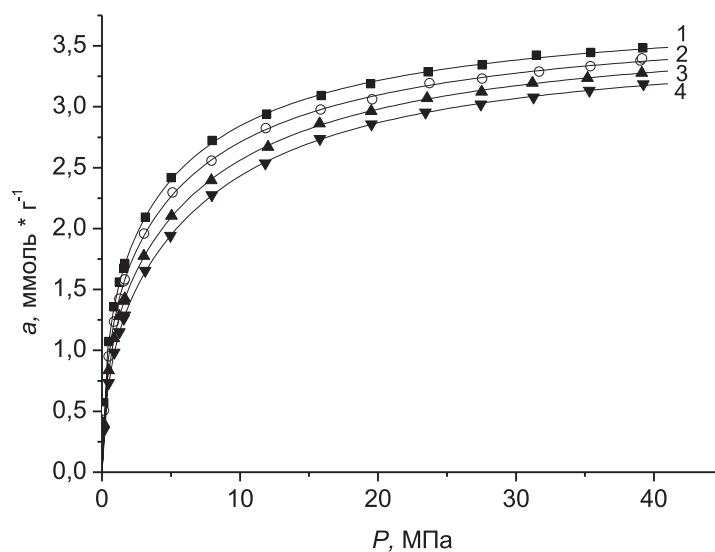


Рис. 3. Изотермы адсорбции полного содержания CH_4 в адсорбенте HKUST-1-2 при T , К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333
Значки – расчёт по уравнению (6), сплошные линии – аппроксимация по уравнению (4)

приведены на рисунках 4 и 5, на которых приведены также начальные теплоты адсорбции $q_0(0, T)$, рассчитанные через константы Генри $K_H(T)$ ¹⁷ по уравнению

$$q_0(0, T) = R[\partial \ln K(T)_H / \partial 1/T] - [1/K_H(T)] \cdot W \quad (8).$$

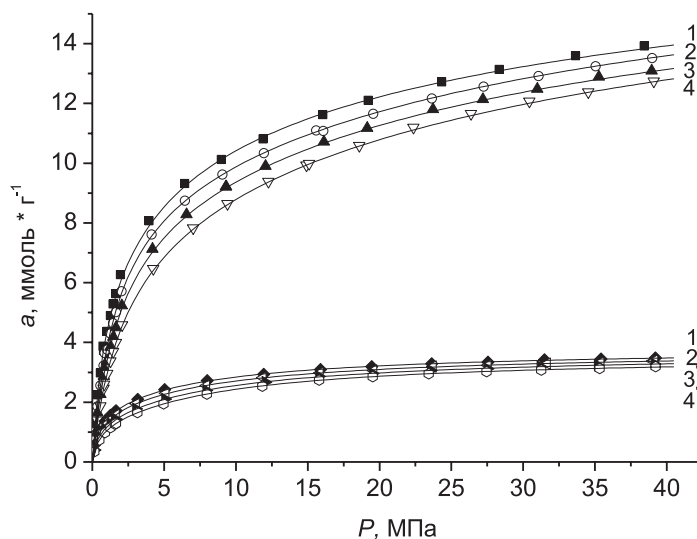


Рис. 4. Изотермы адсорбции полного содержания метана в адсорбентах HKUST-1-1 (кривые 1–4) и HKUST-1-2 (кривые 1'–4') при T , К:
1, 1' – 303, 2, 2' – 313, 3, 3' – 323, 4, 4' – 333

Значки – расчёт по уравнению (6), сплошные линии – аппроксимация по уравнению (4)

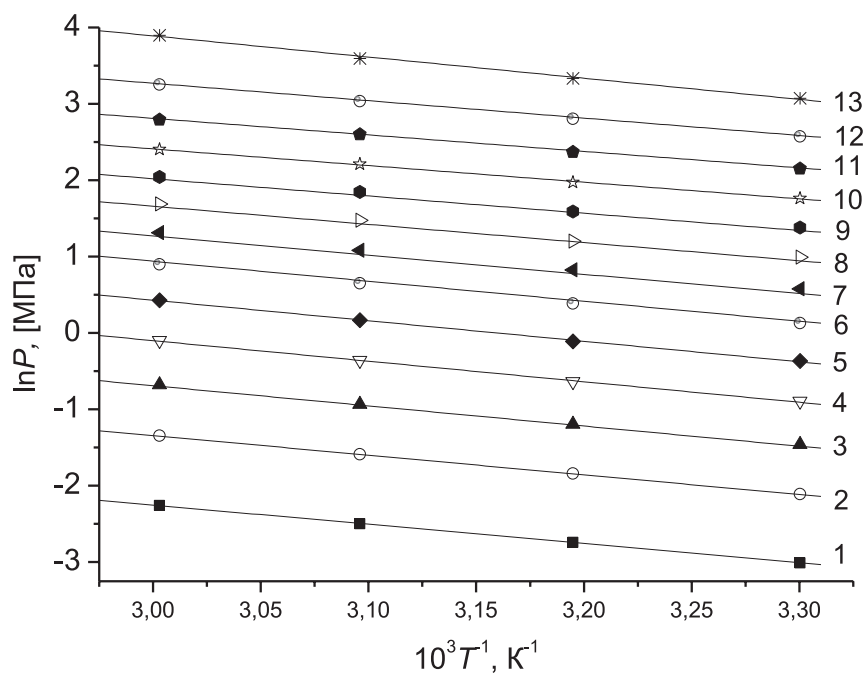


Рис. 5. Изостеры адсорбции метана в HKUST-1-2 при четырех температурах при a (ммоль/г):
1 – 0,25, 2 – 0,5, 3 – 0,75, 4 – 1, 5 – 1,25, 6 – 1,5, 7 – 1,75, 8 – 2,
9 – 2,25, 10 – 2,5, 11 – 2,75, 12 – 3, 13 – 3,25

Как видно из рисунков 4 и 5, характер зависимости изостерических теплот адсорбции на обоих образцах аналогичный: по мере роста адсорбции теплота растет, проходит через довольно пологий максимум, затем уменьшается и стремится к нулю при $a(P,T) \rightarrow a_{\max}(P,T)$ (a_{\max} – максимальная величина адсорбции, до которой рассчитывалась изостерическая теплота адсорбции $q_{st}(a,T)$ при данной температуре), но при этом значения теплоты на образце Cu-2 выше соответствующих значений на образце Cu-1 при всех температурах.

Чтобы нагляднее охарактеризовать влияние изменения структуры адсорбента Cu-1 при превращении его в Cu-2 на энергетику процесса, были построены графики зависимостей изостерических теплот адсорбции $q_{st}(a,T)$ от относительной величины адсорбции $a(P,T)/a_{\max}(P,T)$ для температуры $T = 303$ К, при которой для Cu-1 $a_{\max} = 14,0$ ммоль/г, а для Cu-2 $a_{\max} = 3,25$ ммоль/г (см. рисунок 6). Из рисунка видно, что зависимость изостерической теплоты адсорбции метана на образце Cu-2 аналогична зависимости изостерической теплоты адсорбции на Cu-1, но она во всем интервале относительных величин адсорбции a/a_{\max} выше чем на Cu-1 приблизительно на постоянную величину – около 20 %. Можно считать, что зависимость изостерической теплоты при адсорбции метана в «неразрушенной» части Cu-2 будет аналогична зависимости изостерической теплоты в Cu-1. Тогда указанное превышение изостерической теплоты в Cu-2 связано с адсорбцией в «разрушенной» части Cu-2. Такое превышение изостерической теплоты адсорбции на «разрушенной» части образца Cu-2 может быть только в том случае, если центры адсорбции в ней обладают одинаковой энергией по отношению к молекулам метана. Это хорошо коррелирует с высказанным в работе⁹ предположением, что каждый центр адсорбции связан с одной ячейкой МОКС. Так как теплота адсорбции на каждом центре одинакова, то и превышение теплоты адсорбции в Cu-2 остается постоянным во всем интервале изменения величин адсорбции.

Все сказанное указывает на то, что при длительном хранении на воздухе при меняющихся влажности и температуры существенно изменилась пористая структура МОКС Cu-1, что привело к уменьшению адсорбционного объема, и как следствие, к падению количества адсорбированного метана почти в четыре раза.

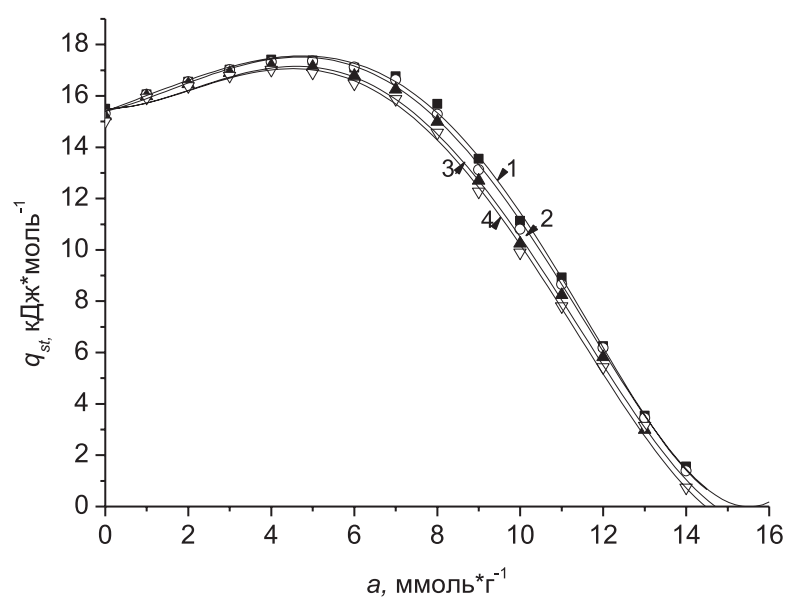


Рис. 6. Изостерические теплоты адсорбции метана в HKUST-1-1 по данным ¹⁰ при T , К: 1– 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333

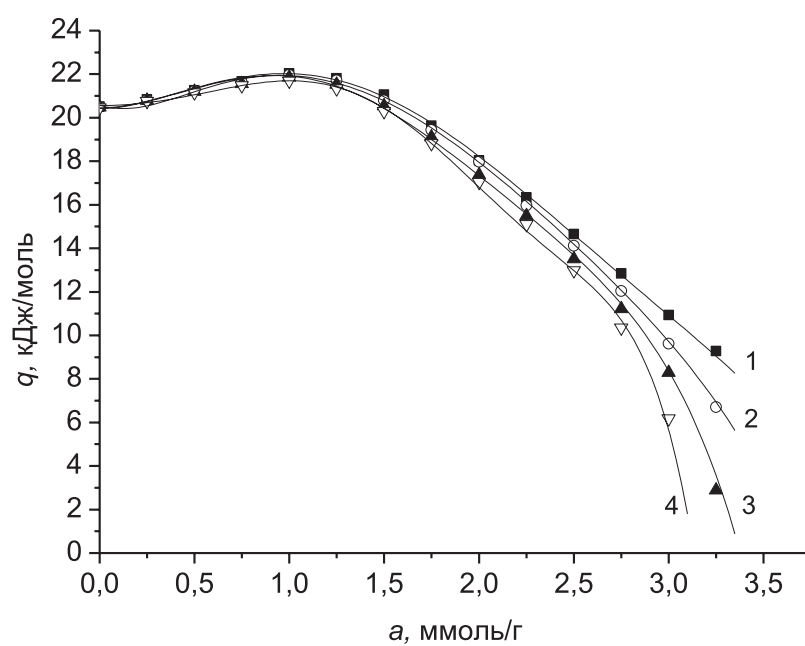


Рис. 7. Изостерические теплоты адсорбции метана в HKUST-1-2 при T , К: 1– 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333

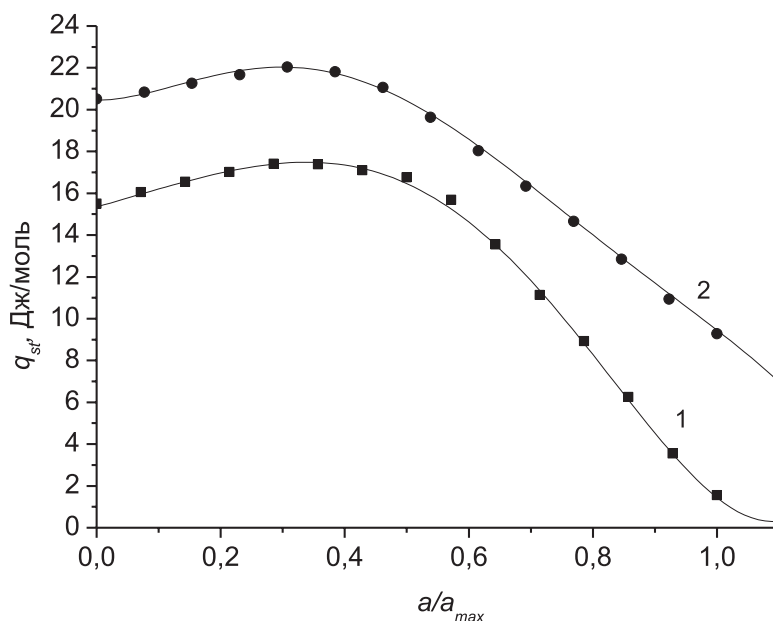


Рис. 8. Зависимость изостерических теплот адсорбции метана при $T = 300$ К от a/a_m в адсорбентах: HKUST-1-1 (кривая 1), и HKUST-1-2 (кривая 2)

Характер зависимостей изостерических теплот адсорбции от величины адсорбции на исходном и преобразованном образцах аналогичный: кривые зависимостей $q_{st}(a, T)$ от $a(P, T)/a_{max}(P, T)$ симбатно возрастают, проходят через максимум и падают до 0 при $a(P, T)/a_{max}(P, T) \rightarrow 1$. При этом изостерическая теплота адсорбции метана в МОКС Cu-2 в среднем на 20 % выше таковой в Cu-1.

Следовательно, адсорбент Cu-1 является нестабильным во времени и его применение для аккумуляирования и длительного хранения метана не целесообразно.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 1201353185.

Настоящая статья не содержит описания выполненных авторами исследований с участием людей или использованием животных в качестве объектов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Литература

- [1] Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. Успехи химии **2019**, 88, (9), 923 [Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Knyazeva M.K., Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A. Russ. Chem. Rev. **2019**, 88, (9)].
- [2] Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А., Lamberti C. Успехи химии, **2016**, 85 (3), 280 [Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lamberti C. Russ. Chem. Bull., **2016**, 85 (3)].
- [3] Mason J.A., Veenstra M., Long J.R. Chem. Sci., **2014**, 5, 32.
- [4] Courdet F.-X., Fucsh A.H. Coord. Chem. Rev., **2016**, 307 (Pt.2), 211.
- [5] Senkovska I., Kastel S. Microporous Mesoporous Mater. **2008**, 112, 108.
- [6] Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Романов К.В., Тетеревлев Р.В., Прибылов А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Mueller U., Arnold L., Piontek M. Физикохим. поверхн. и защита матер. **2018**, 54, №3, 125 [Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Romanov K.V., Teterevlev R.V., Pribylov A.A., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Mueller U., Arnold L., Piontek M. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, **2018**, 54, No 3, 347].
- [7] Wu H., Simmons J.M., Liu Y., Brown C.M., Wang X.-S., Ma S., Peterson V.K., Southon P.D., Kepert C.J., Zhou H.-C., Yildirim T., Zhou W. Chem. – Eur. J., **2010**, 16, 5205.
- [8] Батракова М.К., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Ширяев А.А., Высоцкий В.В. Физикохимия поверхн. и защита матер., **2017**, 53, №6, 563 [Batrakova M.K., Solovtsova O.V., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Shkolin A.V., Shiryayev A.A. Protect. Metals & Chem. Phys., **2017**, 53, No 6, 961].
- [9] Simon C.M., Braun E., Carraro C., Smit B. Proc. Natl. Acad. Sci., **2017**, 114, E287.
- [10] Прибылов А.А., Калашников С.М., Серпинский В.В. Изв. АН СССР, Сер. хим., **1990**, 1238. [Pribylov A.A., Kalashnikov S.M., Serpinski V.V. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), **1990**, 39, 1105].
- [11] Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства метана, М.: Изд-во стандартов, **1979**, 348 с.
- [12] Якубов Т.С., Шеховцова Л.Г., Прибылов А.А. Изв. АН, Сер. хим. **1995**, 2381 [Yakubov T.S., Shehovtsova L.G., Pribylov A.A. Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.), **1995**, 44, 2277].
- [13] Бакаев В.А. Докл. АН СССР, **1966**, 167, 369 [Bakaev V.A. Dokl. Acad. Sci. URRS (Engl. Transl.), **1966**].
- [14] Беринг Б.П., Жуковская Е.Г., Рахмуков Б.Х., Серпинский В.В. Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 1656 [Bering B.P., Žukovskaja E.G., Serpinski V.V. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), **1967**, 16].
- [15] Беринг Б.П., Жуковская Е.Г., Рахмуков Б.Х., Серпинский В.В. Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 1671 [Bering B.P., Žukovskaja E.G., Serpinski V.V. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), **1967**, 16].
- [16] Беринг Б.П., Жуковская Е.Г., Рахмуков Б.Х., Серпинский В.В. Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 21 [Bering B.P., Žukovskaja E.G., Serpinski V.V. Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), **1967**, 17].
- [17] Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. Изв. АН, Сер. хим. **2019**, 2002 [Pribylov A.A., Murdmaa K.O., Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.), **2019**, 68, 2002].

СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЗАДААННЫМИ АДсорбЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДОРОДУ

Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Смирнов Д.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, г. Иваново. E-mail: prozorovda@mail.ru.*

Реакции с участием газообразного водорода являются частью большинства наиболее крупнотоннажных производств основанных на переработки нефти, попутного и природного газа. Реакции гидрирования протекают на массивных и нанесенных катализаторах, активным компонентом которых являются переходные металлы. Активность, селективность и устойчивость работы каталитических систем определяются целым рядом факторов, основным из которых является наличие в реакционной системе соединений дезактивирующих активные центры поверхности. Также нужно отметить, что селективность катализаторов на основе переходных металлов в реакциях гидрогенизации практически отсутствует, и восстановлению подлежат практически все функциональные группы.

Согласно известным теоретическим представлениям, активность катализатора будет зависеть от максимальных величин адсорбции водорода. Водород, как и любые другие технологические газы, адсорбируется на переходных металлах в различных состояниях отличающихся энергией связи с атомом металла и реакционной способностью к ненасыщенным органическим соединениям различных классов. Создание каталитических систем с контролируемой адсорбционной способностью позволит предсказать активность катализатора в различных процессах: гидрогенизация, метанирование, получение синтез газа, гидроочистка, синтез метанола и других.

Цель данной работы заключалась в получении комплекса экспериментальных данных по активности, физико-химическим свойствам и адсорбционным характеристикам массивных и нанесенных катализаторов, в том числе промышленным образцам, реакций с участием водородсодержащих газов.

В работе использовались следующие каталитические системы:

1. Скелетный никель [1].
2. Нанесенные никелевые и кобальтовые катализаторы. Синтез нанесённых каталитических систем для процессов гидрогенизации на основе никеля проводили по известным методикам [2]. В качестве подлож-

ки был использован силикагель марки Л 5/40 м с удельной поверхностью $390 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 5 мкм, а также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удельной поверхностью $294 \pm 4 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. Промышленные образцы катализаторов реакций гидрогенизации, метанирования, синтеза метанола, гидроочистки светлых нефтепродуктов, паровой конверсии природного газа.

Адсорбционные свойства катализатора исследовались с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектрометрии включающего в себя: прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH и масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos®, системы дозирования реакционных газов PulseTA®, системы вакуумирования, а также высокотемпературная печь и сенсор для STA 449 F3 Jupiter®. Анализ образцов катализатора проводили при температурах от 30 до 950 °С в атмосфере аргона. Восстановление катализаторов проводили в условиях аналогичных промышленным.

| | Конверсия природного газа | Метанирование | Гидроочистка светлых нефтепродуктов | Гидрогенизация | | |
|-----|---------------------------|---|-------------------------------------|---|---|--------------------------|
| | | | | > 300 а.е.м. | < 300 а.е.м. | |
| | 15,5 | 30 | 100 | 100-150 | > 200 | Суд, м ² /г |
| | < 10 | 10÷20 | 20÷30 | 30÷50 | > 50 | D, нм |
| | 2,08 | 3,35 | 2,63 | 2,09÷2,45 | 2,03 | d, нм |
| | 46,2 | 33,3 | 277 | 14÷45 | 14,2 | ОКР, нм |
| | Me – H ₂ | Me – H ^{δ+} Me – H ₂ | Me – H ^{δ-} | Me – H ^{δ+} Me – H ^{δ-} Me – H ₂ | Me – H ^{δ+} Me – H ^{δ-} Me – H ₂ | Связанный водород |
| max | 850 | | 300 | 250 | 650 | T(десорбции водорода), К |
| min | 800 | <80 | 25 | 25 | 20 | |
| | >1073 | 673÷873 | 240÷360 | >400 | >400 | T(активации), К |

| | |
|---------------------------------|----------------------------|
| Формы адсорбированного водорода | |
| Me – H ^{δ-} | атомарный ионизированный |
| Me – H ^{δ+} | атомарный неионизированный |
| Me – H ₂ | молекулярный водород |

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что молекулярные формы водорода уходят с поверхности всех каталитических систем уже при комнатной температуре, максимальная температура десорбции водорода наблюдалась при температуре 850 °С на промышленном образце катализатора метанирования.

В результате работы получен комплекс экспериментальных данных, анализ показал наличие корреляций активности катализатора с молекулярными массами ненасыщенных соединений. Условия протекания реакции определяют наличие на поверхности катализатора определенных комплексов «металл-водород», которые можно рассматривать как активные центры поверхности. Величины удельной площади поверхности не играли определяющую роль в формировании активности каталитической системы в целом, и определялись не столько строгой необходимостью, сколько традиционно применяемыми методиками синтеза. Наблюдалась явная зависимость увеличения активности катализатора, в случае восстановления соединений с высокой молекулярной массой, при уменьшении размеров ОКР. Можно предположить, что методики синтеза катализатора должны обеспечивать именно оптимальный размер ОКР и энергию связи «металл-водород» в зависимости от молекулярных масс органических субстратов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема №FZZW-2021-0010). Практическая часть работы по установлению теплот адсорбции водорода выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных – кандидатов наук (проект МК-771.2020.3). Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2021 (№20-03-460-21).

Литература

- [1] Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Сухачев Я.П., Чельшева М.Д. Способ получения скелетного никелевого катализатора для гидрирования непредельных органических соединений Пат. РФ 2669201, опубл. 09.10.2018. Бюл. №28.
- [2] Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации Пат. РФ 2604093. заявл. 09.10.2015; опубл. 14.10.2016. Бюл. №34. 9 с.

ЗАВИСИМОСТЬ КАТИОНООБМЕННОЙ ЁМКОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА ОТ СТЕПЕНИ ДЕЛАМИНАЦИИ ЕГО КАРКАСА В ВОДЕ

Рысев А.П., Конькова Т.В.

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

В работе исследована зависимость катионообменной ёмкости (КОЕ) монтмориллонита (ММТ) от величины дисперсности его частиц в водной среде. Из литературных данных известно, что степень деламинации каркаса ММТ зависит от вида его межслоевого обменного катиона [1]. Для целей исследования были приготовлены 3 образца, на основе глины Таганского месторождения с содержанием целевого минерала не менее 95 масс.%. Na-Mt – монтмориллонит с катионом Na^+ в обменных позициях; Ca-Mt – с катионом Ca^{2+} в обменных позициях, и Pil-Mt – монтмориллонит, модифицированный методом пилларирования по методике, описанной в [2]. Завершение реакции обмена катионов природного минерала на монокатион, а также образование межслоевых пилларов было подтверждено данными элементного анализа (Табл. 1). Для образца Pil-Mt наблюдается двукратное увеличение содержание алюминия $((\text{Al}/\text{Si})_{\text{Pil-Mt}} / (\text{Al}/\text{Si})_{\text{исх.ММТ}})$ при одновременном уменьшении содержания катионов Ca^{2+} и Na^+ , что свидетельствует об образовании в межслоевом пространстве алюмоокислородных столбцов. Об этом также свидетельствует изменение значения текстурных свойств (Табл. 2).

Таблица 1. Элементный анализ образцов

| Образец | С | О | Na | Mg | Al | Si | Ca | Fe | С |
|---------|---------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| | масс. % | | | | | | | | |
| ММТ | 4,88 | 56,73 | 0,52 | 1,53 | 7,86 | 24,21 | 0,89 | 3,39 | 4,88 |
| Ca-Mt | 4,31 | 58,94 | - | 1,49 | 8,02 | 22,62 | 1,65 | 2,97 | 4,31 |
| Na-Mt | 4,37 | 57,89 | 1,43 | 1,65 | 7,71 | 23,85 | 0,08 | 3,02 | 4,37 |
| Pil-Mt | 2,47 | 66,71 | 0,19 | 1,03 | 10,33 | 16,85 | 0,15 | 2,27 | 2,47 |

Таблица 2. Текстуальные свойства образцов

| Образец | $S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_s, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{mi}}, \text{ см}^3/\text{г}$ |
|---------|--|------------------------------|--|
| MMT | 73,60 | 0,075 | 0,035 |
| Ca-Mt | 47,2 | 0,053 | 0,022 |
| Na-Mt | 63,4 | 0,061 | 0,029 |
| Pil-Mt | 131,1 | 0,081 | 0,065 |

Измерение КОЕ приготовленных образцов (Табл. 3) по методике, описанной в [3], показало, что её величина не зависит от текстурных свойств, измеренных по низкотемпературной адсорбции N_2 . Величина КОЕ коррелирует с величиной дисперсности частиц образцов (обратно пропорциональной их гидродинамическому радиусу), повышению которой, также соответствует постепенное уменьшение ζ -потенциала их поверхности (Табл. 4).

Таблица 3. Катионообменная ёмкость образцов

| Образец | MMT | Ca-Mt | Na-Mt | Pil-Mt |
|---------------------------------|------|-------|-------|--------|
| КОЕ смоль (Cat^+)/кг | 41,8 | 53,1 | 65,2 | 28,4 |

Таблица 4. ζ -потенциалы и гидродинамический радиусы частиц образцов

| Образец | ζ -потенциал, мВ | r , нм | Содержание, % |
|---------|------------------------|-------------|---------------|
| Na-Mt | –26,9 | 90–100 | 76 |
| | | 1100–1200 | 24 |
| Ca-Mt | –23,5 | 5800–5900 | 92 |
| | | 250–300 | 8 |
| Pil-Mt | –21,1 | 10400–10500 | 71 |
| | | 190–220 | 29 |

Следовательно, КОЕ монтмориллонита определяется степенью доступности поверхности граней его алюмосиликатных слоёв, несущей перманентный отрицательный заряд, для адсорбтива в водной среде. Более низкое значение дисперсности образца Pil-Mt связано с тем, что алюмо-кислородные столбцы в структуре пилларированного монтмориллонита

увеличивают силу связи между слоями [4], предотвращая деламинацию структуры минерала, и тем уменьшая доступ адсорбтива к поверхности граней алюмосиликатных слоёв. Значения дисперсности образцов Na-Mt и Ca-MT подчиняются закономерности, согласно которой натриевая форма ММТ способна расслаиваться в воде вплоть до индивидуальных алюмосиликатных слоёв, в то время как для кальциевой формы характерно сохранение структуры из полислойных агрегатов [5].

Литература

- [1] *Jasmund K., Lagaly G. (Eds.). // Darmstad: Steinkopff Verlag. 1993. P. 490.*
- [2] *Конькова Т.В., Алёхина М.Б., Рысев А.П., Садыков Т.Ф., Фёдорова С.Н. // Перспективные материалы. 2013. №2. С. 58–63.*
- [3] *Ammann L., Bergaya F., Lagaly G. // Clay Minerals. 2005. №40. P. 441–453.*
- [4] *Chmielarz L., Gil B., et al. // Journal of solid-state chemistry. 2009. V. 182. I. 5. P. 1094–1104.*
- [5] *Lagaly G. From clay minerals to clay mineral dispersions. In: Stechemesser H., Dobias B. (Eds.). // Boca Raton: Taylor and Francis. 2005. P. 519–600.*

АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОРМИАТОМ МАРГАНЦА

Рябина А.В., Шевченко В.Г., Красильников В.Н.

*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145. 620219
г. Екатеринбург, Первомайская, 91. E-mail: anna-ryabina@yandex.ru.*

Придание определенных свойств материалу путем его модифицирования является актуальной задачей. Известно, что модификатор может находиться на поверхности, в приповерхностном слое или в объеме [1]. Особый интерес представляет модифицирование поверхности порошков алюминия с использованием добавок оксидов переходных металлов.

Методом низкотемпературной адсорбции азота исследованы адсорбционные свойства порошка алюминия марки АСД-4 исходного и модифицированного формиатом марганца. В эксперименте использован порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом. Содержание активного металла составило $98,7 \pm 0,5$ %. А также порошок АСД-4 пропитанный формиатом марганца. Порошок АСД-4

в количестве 9,8 г. смешивали с 20 мл горячего (80 °С) водно-глицеринового раствора, содержащего 0,655 г модификатора $Mn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Полученную смесь сначала нагревали на электроплите для удаления компонентов растворителя, а затем отжигали в муфельной печи при температуре 350 °С, необходимой для полного разложения формиата марганца с образованием оксидов [2]. Концентрация марганца в покрытии при пересчете на металл составляла 2 масс%. Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе Gemini VII 2390 (США) принцип действия которого основан на адсорбции и десорбции газа на внешней и внутренней поверхностях (в порах) исследуемых образцов дисперсных и пористых веществ и материалов при температуре жидкого азота. Измерены изотермы адсорбции и рассчитаны удельная поверхность и пористость порошков, приведены результаты исследования морфологии. Исследование структурных особенностей порошка алюминия до и после модификации показало, что в результате модификации порошка АСД-4 формиатом марганца в концентрации 2 % произошло увеличение удельной поверхности. Удельная поверхность образца АСД-4 составляла 0,7 м²/г. Вычисление удельной поверхности модифицированного образца по методу БЭТ составило 20 м²/г и t-методом Де Бура внешняя площадь поверхности составила 14 м²/г [3]. Объем пор составил для модифицированного образца 0,028250 см³/г, средний диаметр пор: 75,835 Å. В то время как для образца АСД-4 объем пор составил 0,002231 см³/г, средний диаметр пор 169,878 Å. Как видно полученные данные отличаются, что может говорить об адсорбции, как на внешней поверхности, так и в микропорах. Площадь микропор вычисленная t-методом составила 5,9638 м²/г. Поверхностное модифицирование формиатом позволило преобразовать поверхностный и приповерхностный слой носителя. В результате чего появились новые адсорбционные центры. Характер разложения модификатора на поверхности частиц алюминия повлиял на увеличение адсорбционной способности модифицированного порошка.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119031890028-0.

Литература

- [1] Химия привитых поверхностных соединений под ред. д.х.н. Г.В. Лисичкина. Москва. Физматлит **2003**.
- [2] Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. // Физико- химия поверхности и защита материалов, **2019**, Т. 55. № 1. С. 25–32.
- [3] Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. пер. с англ. 2-е изд. М: Мир, **1984**. 306с.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДОВ МАРГАНЦА (III, IV) ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ

Саенко Е.В., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А.

«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Россия, г. Пермь. E-mail: saenko_ekaterina@mail.ru.

Оксиды марганца представляют большую группу генетически взаимосвязанных структур, часть из которых относится к слоистому и туннельному типам, обладающих сорбционной способностью и селективностью по отношению к ионам стронция [1–5]. Анализ литературных данных показал, что, несмотря на многообразие составов и структур оксигидроксидов и оксидов марганца (III, IV), возможности синтеза селективных к стронцию сорбентов на их основе ограничены. Хотя известны марганцевооксидные сорбенты ИСМА-3 и ИСМ-S проявляющие сорбционную емкость и селективность к стронцию на фоне больших концентраций кальциевых и натриевых ионов [6], все возрастающие требования со стороны современных технологий к сорбционным материалам способствуют дальнейшим исследованиям и требуют новых подходов синтеза более селективных образцов. Это сорбенты с повышенной селективностью, улучшенными сорбционно-кинетическими свойствами, химической, термической и радиационной устойчивостью. Практически нет исследований направленных на решение задачи повышения устойчивости ионообменников на основе оксида марганца при многократной работе в циклах сорбции десорбции. Весьма ограничены исследования ионообменных свойств легированных материалов на основе оксидов марганца, а их выводы неоднозначны [7, 8]. Для оценки эффекта легирующих ионов необходимы специальные исследования, этим и определяется выбор целей и задач данной работы.

При выборе легирующих ионов были приняты во внимание энергия стабилизации их октаэдрическим полем лигандов (ионы O^{2-}), устойчивость к реакциям диспропорционирования в условиях ионного обмена и отсутствие эффекта Яна-Теллера. С учетом этих показателей, а также анализа литературы были выбраны ионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Их вводили в состав оксидов марганца в количестве 5 мол.%, 10 мол.%. При этом в качестве

прекурсора использовали Sr-форму бернессита и температуру термического модифицирования 150 °С. Синтез осуществляли в растворе 0,5 М NaOH с использованием соли легирующего иона. Прекурсор в Sr-форме получали ионным обменом.

Установлено, что все легированные образцы имеют структуру бернессита, но рефлексы на дифрактограммах носят более диффузный характер по сравнению с образцом без добавки. Одинаковая базовая структура бернессита и их низкая комбинационная активность определена и на КР спектрах образцов, как – без добавок, так и легированных (рисунок 1), за исключением образца с добавкой железа (рисунок 1-г).

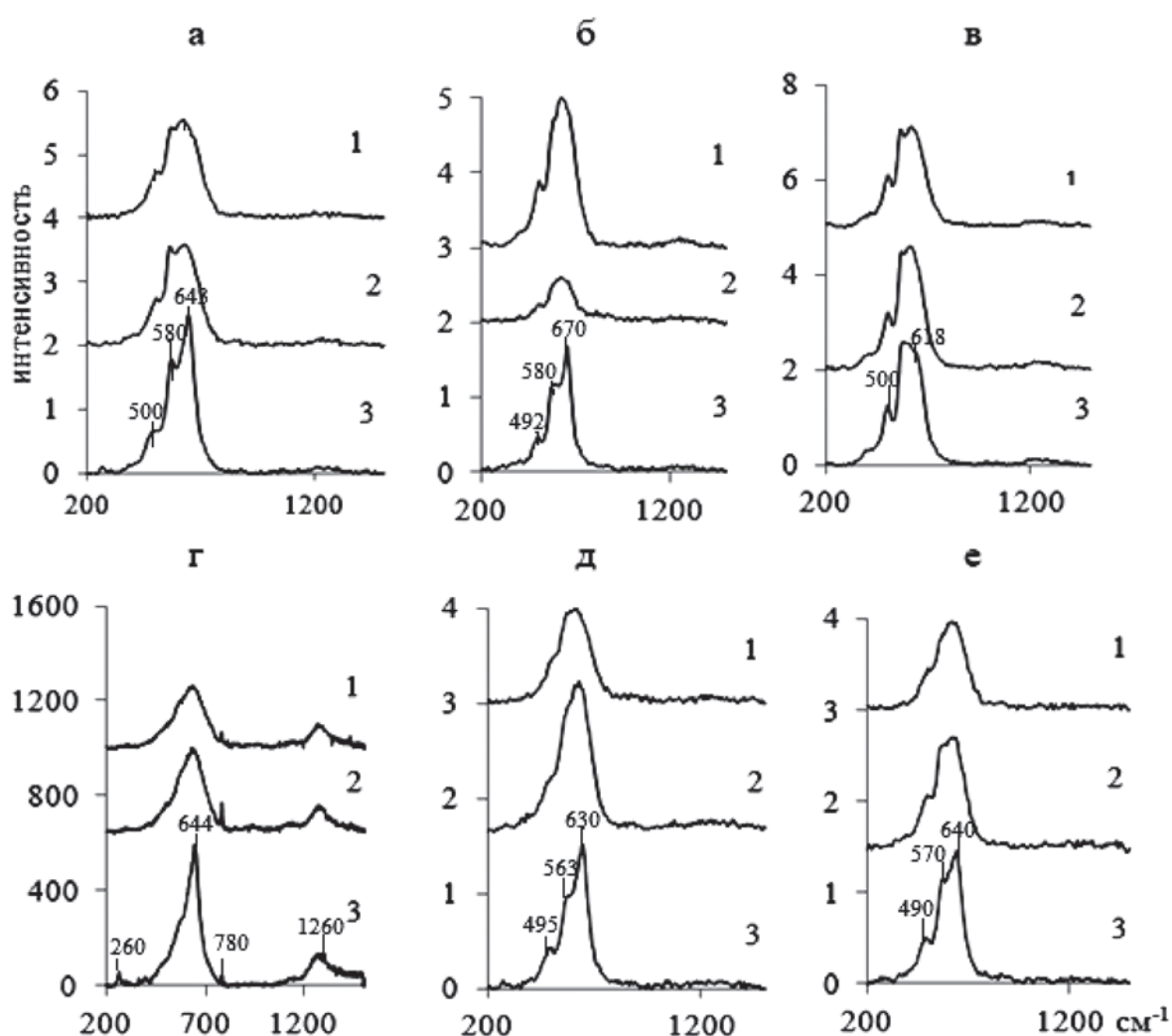


Рис. 1. КР спектры образцов оксидов марганца:

а – без добавки; б – с добавкой Al 5 % мол.; в – с добавкой Al 10 % мол.;
г – с добавкой Fe 5 % мол.; д – с добавкой Co 5 % мол.; е – с добавкой Ni 5 % мол..

Термическое модифицирование при температуре: 1 – 360 °С; 2 – 150 °С;

3 – воздушно-сухой

Результаты исследования ионообменных свойств показали, что среднее значение обменной емкости легированных образцов за 10 циклов сорбции и десорбции в динамических условиях выше, чем у «чистых» образцов. Так E_{sr} (мг-экв/г) при 150 °С равна: для образца без добавок – 1,58; для образца легированного Al – 1,87; для образца легированного Fe – 2,42; для образца легированного Ni – 2,09; для образца легированного Co – 2,22. Определено, что с повышением температуры термического модифицирования потери Mn увеличиваются как у образцов без добавок, так и у легированных образцов. Наилучшие результаты достигнуты при легировании ионами Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в количестве 5 % мол.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590012 p_a, с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Литература

- [1] Pakarinen J., Koivula R., Laatikainen M. et. al. // J. Of Hazandous materials. **2010**. V. 180. P. 234–240.
- [2] Dyer A., Pillinger M., Newton J. and el. // Chem. Mater. **2000**. V. 12. P. 3798–3804.
- [3] Леонтьева Г.В. // ЖПХ. **1997**. Т. 70. №10. С. 1615–1618.
- [4] Feng Q., Kanoh H., Ooi K. // J. Mater. Chem. **1999**. V. 9. P. 319–333.
- [5] Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Бахирева О.И. // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. №6. С. 700–703.
- [6] Вольхин В.В., Погодина О.А., Леонтьева Г.В. // Ж. общей химии. **2002**. Т. 72. №2. С. 189–194.
- [7] R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi, A. Sonoda // Bull. Chem. Soc. Jpn. **2013**. V. 86. №7. P. 850–855.
- [8] R. Chitrakar, S. Kasaishi, A. Umeno et. al. // J. of Solid State Chem. **2002**. V. 169. P. 35–43.

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННОГО ВЕРМИКУЛИТА

Севергина Е.С., Сеницын А.П., Гордина Н.Е., Мельников А.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Российская федерация, Иваново. E-mail: melnikoffwork@yandex.ru.*

Эффективным и достаточно распространённым методом очистки сточных вод от нефтепродуктов и катионов металлов является адсорбционный метод. Представленный метод целесообразно использовать как при больших, так и при низких концентрациях загрязняющих веществ, причем не-

обходимо отметить факт возможности дальнейшей их рекуперации. Современные адсорбционные системы очистки, являются относительно дорогостоящими и не всегда целесообразными с экономической точки зрения для промышленного использования. Наиболее эффективные адсорбенты органических соединений из водных растворов находятся в группе природных гидросиликатов, адсорбция на которых обусловлена дисперсионными силами [1]. Одним из таких объектов является вермикулитовый сорбент.

Целью работы являлось изучение сорбционных свойств модифицированного посредством механохимической активации (МХА) сорбента на основе вермикулита (Ковдорское вермикулитовое месторождение). МХА вермикулитового сорбента осуществлялась в вибрационной ролико–кольцевой мельнице (VM–4) при различных временных интервалах и термической обработкой [2]. В работе использовались следующие методы анализа: определение удельной поверхности проводили на приборе «Sorbi®–MS», концентрация нефтепродуктов определялась флуориметрическим методом который основан на экстракции нефтепродуктов из пробы малополярным растворителем (гексан) и измерением интенсивности флуоресценции экстракта на приборе «Флюорат-02».

В результате проведенной работы получены зависимости сорбционной емкости модифицированных вермикулитовых сорбентов от начальной концентрации раствора. Адсорбционные кривые обработаны в линейных координатах Ленгмюра, и системы координат Фрейндлиха. Результаты, полученные при линеаризации изотермы адсорбции нефтепродуктов, а также рассчитанные величины коэффициента распределения и степени заполнения поверхности указывают на тот факт, что адсорбция протекает по конкурентному механизму. Лучшие показатели по отношению к сорбции нефтепродуктов показывает вермикулитовый сорбент с МХА в течение 10 минут и последующей термической обработкой при 400 °С. По значению константы Фрейндлиха (K_F) установлено, что процесс адсорбции протекает интенсивнее в присутствии механохимически активированного образца. Таким образом, выявлено, что предварительная механохимическая активация повышает адсорбционные свойства вермикулитового сорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература

- [1] Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслобоев В.А. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами //

Вестник Мурманского государственного технического университета. 2011. Т. 14. №4. С. 767–773.

- [2] Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., 2014b. Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. Appl. Clay Sci. 1. 01, 44–51. DOI: 10.1016/j.clay.2014.07.008.

УЛУЧШЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЕРМИКУЛИТА ПОСРЕДСТВОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Синицын А.П., Севергина Е.С., Гордина Н.Е., Мельников А.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Российская Федерация, г. Иваново. E-mail: melnikoffwork@yandex.ru.*

Одним из перспективных и экологичных методов модификации структуры является механохимическая активация (МХА) [1]. Использование МХА заключается в том, что к активируемому материалу подводится механический импульс, который обеспечивает контакт между частицами твердой фазы, что приводит к взаимодействию между кристаллами, накоплению энергии, дефектов в кристаллической решетке материала [2].

В качестве объекта исследования был выбран природный вермикулит Ковдорского вермикулитового месторождения [SiO_2 (37,2 %), Al_2O_3 (6,2 %), CaO (15,3 %), Fe_2O_3 (19 %), MgO (13,1 %)]. МХА вермикулита осуществлялась в вибрационной роliko–кольцевой мельнице (VM-4) с интервалом времени 5–60 мин. В работе использовались следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, сорбционный анализ определения удельной поверхности по методу БЭТ, сканирующая электронная микроскопия.

Установлено, что при увеличении количества подведенной энергии происходил ряд изменений: замечено разрушение гидратных слоев минерала, происходило расслоение слюдяного пакета, следствием чего являлся переход в однослойное или двухслойное гидратное состояние. Уменьшение размеров кристаллитов в активированных образцах, рост дефектности и структурной неупорядоченности кристаллической решетки подтверждало снижение интенсивности рефлексов. В следствии прокаливании активированных образцов наблюдалась и частичная перекристаллизация активированных образцов вермикулита с образованием новых кристаллических фаз: флогопита ($\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) и энстатита ($\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$). В результате

термографических исследований наблюдались два перехода, которые были классифицированы на три дискретных состояния. С ростом времени МХА зафиксировано уменьшение областей когерентного рассеивания и межплоскостного расстояния, повышение величин удельной поверхности, наблюдалась дегидратация с формированием новых гидратных состояний и расслоением слюдяного пакета. Количество гидратной воды в слюдяном пакете вермикулита изменялось пропорционально количеству подведенной энергии. В результате исследования получена серия сорбентов на основе модифицированных образцов вермикулита.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература

- [1] *Prokofiev V.Yu., Gordina, N.E., 2014a. Natural Mechanisms of Mechanochemical Interactions in Oxide Powders. Glass and ceramics. 71(1–2), 10–14. DOI: 10.1007/s10717-014-9605-2.*
- [2] *Ilyin, A.A., Smirnov, N.N., Rumyantsev, R.N., Ivanova, T.V., Ilyin, A.P., 2014. Mechanochemical synthesis of zinc oxides with the use of liquid and gaseous media. Russian Journal of Applied Chemistry 87(10), 1412–1416. DOI: 10.1134/S1070427214100036.*

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

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

¹*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), Иваново, Россия, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия. E-mail: dasha.nicolaevna@mail.ru.*

²*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия.*

Существующие промышленные методы очистки фосфорной кислоты не обеспечивают требуемого качества продукта или неприемлемы

по технико-экономическим соображениям. На данный момент универсального способа очистки не существует, потому что разработанные методы направлены на очистку от определенного вида примесей. Одним из наиболее эффективных методов очистки кислоты от примесей являются сорбционные методы. Анализируя фазовый состав ЭФК и условия получения, становится ясно, что для ее очистки в качестве адсорбентов могут быть пригодны только материалы, которые обладают высокой устойчивостью к агрессивным средам при повышенных температурах, прочностью и высокой адсорбционной способностью. Указанным требованиям соответствуют только углеродные адсорбенты.

Перспективным направлением модифицирования углеродных материалов является подход, связанный с закреплением на поверхности функциональных групп, содержащих карбид и оксикарбид кремния. Уникальная структура оксикарбидов кремния определяет все их свойства, в частности высокую прочность, химическую и термическую устойчивость. Недостатком таких композитных систем является высокая стоимость их получения.

Предложен новый подход к синтезу кремнийоксиуглеродных адсорбентов, основанный на взаимодействии активированного угля и соединений, содержащих оксид кремния, в частности белая сажа, метасиликат натрия, тетраэтоксисилан.

Путем механохимической активации в измельчающем оборудовании активированного угля БАУ с белой сажой был получен кремнийоксиуглеродный адсорбент, содержащий в своем составе карбид и оксикарбид кремния, что подтверждено как рентгеноструктурным анализом, так и ИК-спектроскопией образцов [1].

На следующем этапе исследований были получены кремнийоксиуглеродные композиты с помощью золь-гель технологии [2, 3]. Активированный уголь обрабатывали метасиликатом натрия и тетраэтоксисиланом.

На первой стадии золь-гель синтеза происходит формирование химического состава продукта, включающего в себя определенное соотношение компонентов, представляющего собой высокодисперсный раствор с частицами дисперсной фазы. Путем проведения реакции гидролиза и поликонденсации происходит формирование коллоидного раствора. Для того, чтобы инициировать гидролиз и регулировать скорость реакции в раствор добавляется катализатор. Для метасиликата натрия – соляная кислота, тетраэтоксисилана – аммиачную воду. Далее происходит коагуляция раствора и формирование пространственной сетки геля. Заключительным этапом является сушка или удаление растворителя.

По данным электронной микроскопии можно судить о характере взаимодействия активированного угля, метасиликата натрия и тетраэтоксисилана (рисунок 1 и 2).

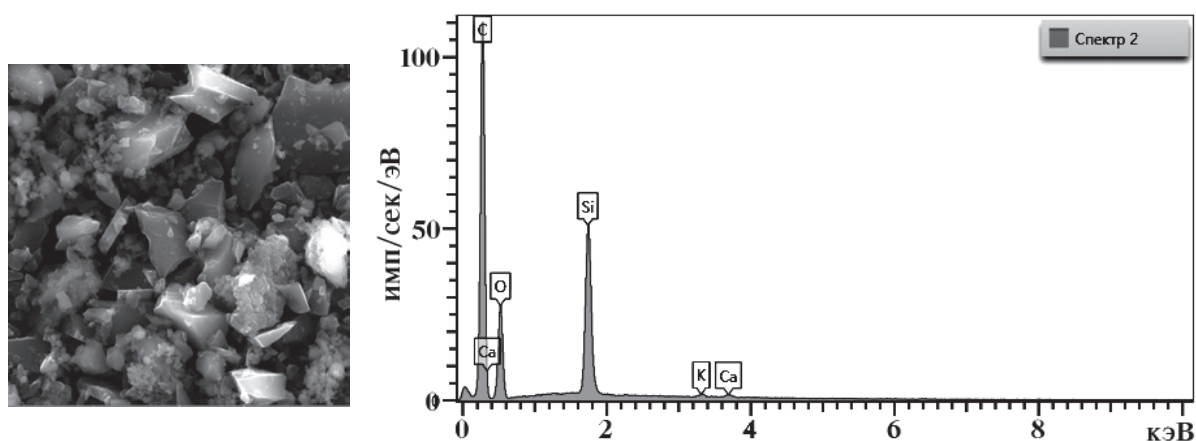


Рис. 1. Электронная микроскопия композита, состоящего из активированного угля и метасиликата натрия

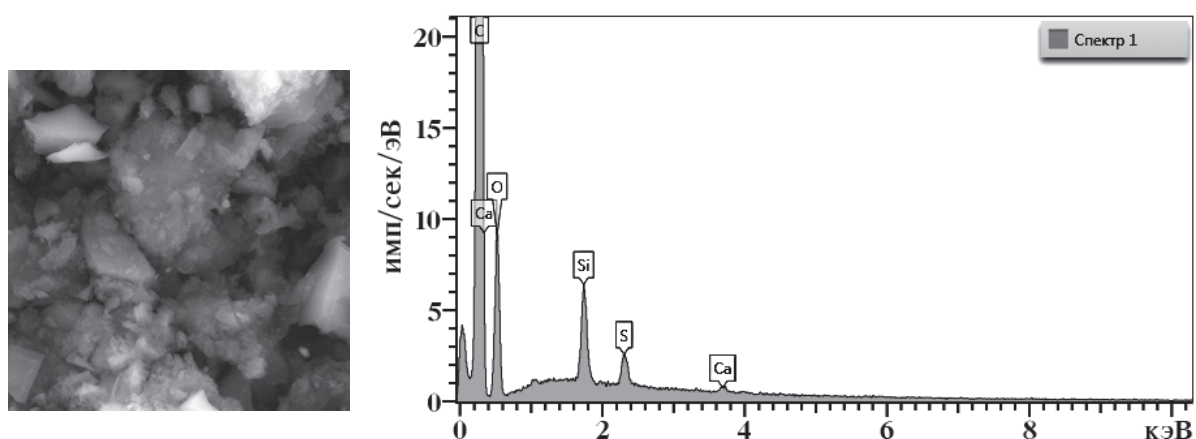


Рис. 2. Электронная микроскопия композита, состоящего из активированного угля и тетраэтоксисилана

На ИК-спектрах образцов, полученных золь-гель методом, наблюдаем полосы поглощения, отвечающие за колебания карбида Si-C и оксикарбида кремния Si-O-C. Применение метода рентгенофазового анализа позволяет получить наиболее полную информацию о структуре и степени кристалличности образцов. Рентгенограмма адсорбента носит размытый характер. Уголь в основном находится в рентгеноаморфном состоянии, присутствуют слабовыраженные рефлексы, соответствующие аморфной фазе SiO_2 .

Планируется исследование эффективности полученных кремнийоксигуглеродных композитов. На основе полученных данных будут выбра-

ны оптимальные адсорбенты для очистки экстракционной фосфорной кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2020-0010) с использованием оборудования ЦКП ИГХТУ.

Литература

- [1] Смирнова Д.Н. Механохимический синтез кремнийоксиуглеродных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты / Д.Н. Смирнова, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. Иваново, **2014**. Т. 57. Вып. 2. С. 81–86.
- [2] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит. **2007**. 416 с.
- [3] Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. **1990**. 908 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИТА ГАЛЛУАЗИТ/МАГНЕТИТ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ ГОЛУБОМУ

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.

Нанохимия магнитных материалов – одно из наиболее активно развивающихся направлений современной науки, которая в последние годы привлекает все большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины [1]. Сорбенты, полученные на основе магнитных наночастиц, все чаще используют для очистки сточных вод от неорганических (адсорбция тяжелых металлов) и органических загрязнений (красителей), а также очистки стоков фармацевтических производств от антибиотиков и других лекарственных средств. Однако одной из проблем синтеза магнитных частиц является их склонность к агрегации. Для уменьшения агломерации проводят их стабилизацию путем введения магнитных наночастиц в неорганические матрицы, такие как природные глинистые минералы подкласса слоистых силикатов [2]. К таким минералам от-

носится галлуазит, состоящий из многослойных алюмосиликатных нанотрубок [3]. Магнитные свойства наночастиц определяются многими факторами – это химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форма частиц, морфология (для частиц с комплексной структурой), взаимодействие частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами. Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Однако, контролировать все эти факторы при синтезе примерно одинаковых по размерам и химическому составу наночастиц удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться [4].

В работе методом соосаждения получен композиционный материал галлуазит/магнетит, исследована его адсорбционная активность по отношению тиазинового красителю метиленовому голубому (МГ).

Кинетические характеристики галлуазита и композита были определены при исследовании влияния времени контакта фаз адсорбента и раствора МГ на количество красителя, перешедшего в фазу адсорбента. Установлено (рисунок 1,2), что кинетика адсорбции метиленового голубого на галлуазите и композите описывается уравнением реакции псевдопервого порядка (1), псевдвторого порядка (2) и диффузионной модели (3).

Были определены равновесные концентрации красителя поглощенного галлуазитом и композитом, время установления адсорбционного равновесия и константы скорости процесса (табл. 1–3).

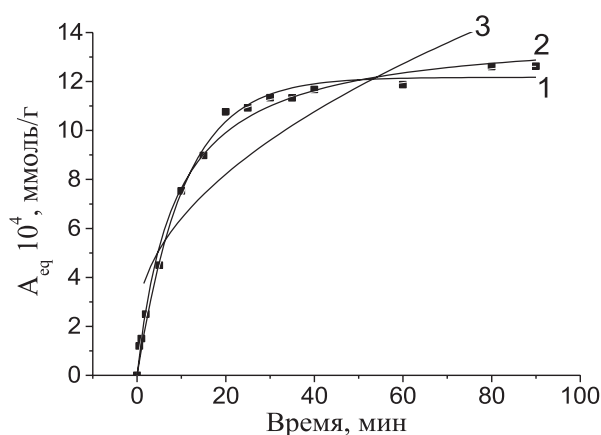


Рис. 1. Кинетика адсорбции МГ на галлуазите:

- 1) по уравнению псевдопервого порядка,
- 2) по уравнению псевдвторого порядка,
- 3) по диффузионной модели

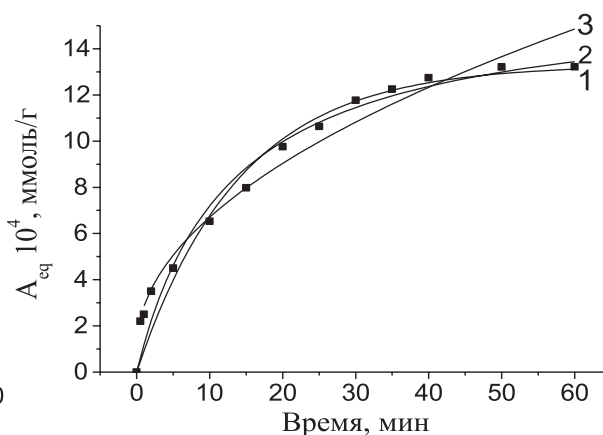


Рис. 2. Кинетика адсорбции МГ на композите галлуазит/магнетит:

- 1) по уравнению псевдопервого порядка,
- 2) по уравнению псевдвторого порядка,
- 3) по диффузионной модели

Таблица 1. Кинетика адсорбции МГ на галлуазите и композите по модели реакции псевдопервого порядка $C_0^{MG}=13,9 \times 10^{-3}$ ммоль/л.

| Сорбент | $A_{eq} \times 10^4$, ммоль/г | t_{eq} , мин | $k \times 10^3$, мин ⁻¹ | R^2 | α , % |
|--------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------------------------|-------|--------------|
| Галлуазит | 12,2 | 80 | 0,007 | 0,97 | 95 |
| Галлуазит/магнетит | 13,3 | 50 | 0,005 | 0,99 | 99 |

Таблица 2. Кинетика адсорбции МГ на галлуазите и композите по модели реакции псевдвторого порядка $C_0^{MG}=13,9 \times 10^{-3}$ ммоль/л.

| Сорбент | $A_{eq} \times 10^4$, ммоль/г | t_{eq} , мин | k , л/ммоль×с | R^2 | α , % |
|--------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------|-------|--------------|
| Галлуазит | 14,1 | 80 | 0,008 | 0,97 | 95 |
| Галлуазит/магнетит | 16,3 | 50 | 0,005 | 0,99 | 99 |

Таблица 3. Кинетика адсорбции МГ на галлуазите и композите по диффузионной модели $C_0^{MG}=13,9 \times 10^{-3}$ ммоль/л.

| Сорбент | $k_3 \cdot 10^6$, ммоль/(г·мин ^{0,5}) | $c \cdot 10^5$, ммоль/г | R^2 |
|--------------------|--|--------------------------|-------|
| Галлуазит | 1,38 | 2,1 | 0,84 |
| Галлуазит/магнетит | 1,78 | 1,1 | 0,97 |

Установлено, что процесс адсорбции красителя на обоих адсорбентах проходит с большой скоростью. Время достижения равновесия составляет не более 50 минут при высокой степени извлечения МГ, свыше 90 %. Этот эффект может быть обусловлен тем, адсорбция МГ на композите осуществляется не только за счет адсорбционно-активных центров галлуазита Si–ОН и Si–О–Si, но и донорно-акцепторного взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота МГ и незавершенного d-подуровня атома железа магнетита.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-43-370015-р-центр-а).

Литература

- [1] Baskakov A.O., Solov'eva A.Yu., Ioni Yu. V., Starchikov S.S., Lyubutin I.S., Khodos I.I., Avilov A.S., Gubin S.P. Magnetic and interface properties of the core-shell Fe₃O₄/Au nanocomposites Applied Surface Science, **2017**, V. 422, P. 638–644.

- [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.
- [3] *Tsoufis T., Katsaros F., Kooi B.J., Bletsa E., Papageorgiou S., Deligiannakis Y., Panagiotopoulos I.* Halloysite nanotube-magnetic iron oxide nanoparticle hybrids for the rapid catalytic decomposition of pentachlorophenol // *Chemical Engineering Journal.* **2017.** V. 313. №9. P. 466–474.
- [4] *Colombo M.* Biological applications of magnetic nanoparticles / *Colombo M., Carregal-Romero S., Casula M.F., Gutiérrez L., Morales M.P., Böhm I.B., Heverhagen J.T., Prosperi D., Parak W.J.* // *Chemical Society Reviews,* **2012.** V. 41. I. 11. P. 4306.

ПОКАЗАТЕЛИ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ НА БАЗЕ КОЖУРЫ ОПАДА ПЛОДОВ ТАМАРИНДА

Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва, E-mail: sawwinmyint86@gmail.com.

Тамаринд индийский или Индийский финик – растение семейства бобовых – единственный вид рода тамаринд. Это тропическое дерево распространено на территории большинства тропических стран Азии, включая Мьянму [1]. Дерево, часто высаживаемое в декоративных целях, может достигать 20 метров в высоту и остаётся вечнозелёным в регионах без сухих сезонов. Его очерёдные парно-перисто-сложные листья состоят из 10–40 тонких листочков, а собранные в соцветия неправильные пятичленные розовые цветки трансформируются в плоды, имеющие в зрелом состоянии форму бобов коричневого цвета, длина которых достигает 20 см, а ширина – 2–3 см при толщине 1–1,5 см.

Зрелый плод состоит из мясистого околоплодника (перикарпия) и нескольких плотных семян. Его съедобную мякоть используют в качестве специи в азиатской и латиноамериканской кухнях, важного ингредиента популярных вустерского и фруктового соусов. Мякоть зелёных плодов весьма кисла на вкус и находит применение в приготовлении острых блюд. Зрелые плоды слаще и могут служить для приготовления десертов, напитков, закусок. Мякоть, содержащая волокна мезокарпия (промежуточного слоя между слоями экзо- и эндокарпия) и красновато-бурые блестящие гладкие твёрдые семена закруглённо-квадратной формы, консервированная с сахарным сиропом, представляет собой вязкую бурую массу приятного кисло-сладкого фруктового вкуса [2].

Масса плодов взрослого дерева может достигать 175 кг в год. Плоды, не собираемые с целевым назначением в качестве урожая, произвольно

срываясь с дерева наряду с листьями и фрагментами веток, образуют опад, во многих местах эффективно не утилизируемый и в лучшем случае удаляемый на компостирование, хотя гипотетически при организованном его сборе может являться достаточно масштабным источником сырья для целесообразного производства технической ориентации.

Достаточно многочисленные источники научно-технической информации свидетельствуют о принципиальной возможности переработки подобных растительных отходов на углеродные адсорбенты различного качества [3–6]. В доступной литературе таких сведений в отношении опада плодов тамаринда авторами не обнаружено, хотя касательно древесины этого дерева имеются данные о возможности получения на её основе активных углей неплохого качества [7]. Таким образом, очевидная определенная общность природы древесины тамаринда и опада его плодов позволяет констатировать целесообразность исследования последнего, как возможной сырьевой базы для производства названных адсорбентов.

Путем предварительных оценок, базированных на термографических исследованиях основных компонентов образцов плодов тамаринда (семена, мякоть, кожура, фрагменты цельных плодов), отобранных из опада на территории Мьянмы (округ Sagaing, город Monywa) и высушенных при 105 °C [8] и адсорбционно-технических показателях целевых продуктов их охарактеризованной ниже термической переработки констатирована наибольшая целесообразность использования с указанной целью кожуры (оболочек) плодов.

Изучение рациональных условий реализации процесса пиролиза кожуры проведено в интервале температур 300–500 °C, а таковое активации водяным паром полученного карбонизата – при температурах 700–900 °C. Названными условиями для пиролиза являются интенсивность нагревания 10 °C/мин, предельная температура 350 °C и длительность 60 мин выдержки при ней карбонизата, а для активации последнего – скорость подъема температуры 5 °C/мин до 750 °C без последующей изотермической выдержки при подаче пара с удельным расходом 5 г на 1 г целевого продукта. Выход целевых продуктов обеих операций составляет при этом меньшую долю в общей их массе, сокращаясь при переходе от пиролиза (48,63 %) к активации до 34,31 %.

Показатели адсорбционно-структурных свойств полученных углеродных адсорбентов в виде величин поглощения йода (J) и красителя метиленового голубого (МГ) из их растворов, а также суммарного объема пор по воде (V_{Σ}) и объемов сорбирующих пор (V_s) по парам бензола, тетрагидрида углерода и воды сопоставлены в табл. 1 с таковыми лучших углеродных адсорбентов на базе растительных отходов различных производств Мьянмы [9–15].

Таблица 1. Некоторые поглотительные свойства адсорбентов, полученных в рациональных условиях, оцененные при 25 °С (К – карбонизат, АУ – активный уголь, основа: КПТ – кожура плодов тамаринда, СКО – скорлупа кокосовых орехов)

| Адсорбент | J, мг/г (%) | МГ, мг/г | V _Σ , см ³ /г | Vs, см ³ /г | | |
|-----------|----------------|-------------|--|-------------------------------|------------------|------------------|
| | | | | C ₆ H ₆ | CCl ₄ | H ₂ O |
| К КПТ | 390,5 | 320,2 | 0,7 | 0,04 | 0,08 | 0,23 |
| АУ КПТ | 558,8 | 340,7 | 1,1 | 0,26 | 0,24 | 0,28 |
| К СКО | (40,3) | 5,3 | 0,16 | 0,16 | 0,03 | 0,15 |
| АУ СКО | (62,0) | 280,7 | 0,38 | 0,32 | 0,14 | 0,37 |

Сопоставление данных табл. 1 позволяет констатировать, что по показателям пористой структуры и поглотительной способности активный уголь КПТ лишь несколько уступает углю СКО, позволяя судить о вероятности его достаточно высоких эксплуатационных свойств в решении прикладных задач природоохранной ориентации. Однако вопросы целесообразности охарактеризованной переработки опада в виде цельных плодов или их отдельных компонентов целесообразно решать применительно к конкретным производственным ситуациям.

Литература

- [1] Тамаринд [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Тамаринд> (дата обращения: 03.03.2021).
- [2] Тамаринд [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://travelask.ru/articles/tamarind> (дата обращения: 03.03.2021).
- [3] Hasan Saygılı, Fuat Güzel // Journal of Cleaner Production, 2016, Volume 113, Issue 1, February, P. 995–1004.
- [4] Nour T. Abdel-Ghani, Ghadir A. El-Chaghaby, Mohamed H. ElGammal, El-Shaimaa A. Rawash // New Carbon Materials, **2016**, Volume 31, Issue 5, October, P. 492–500.
- [5] George Z. Kyzas, Eleni A. Deliyanni, Kostas A. Matis. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2016**, Volume 490, Issue 5, February, P. 74–83.
- [6] Получение и характеристика активированного угля из яблочных отходов активацией фосфорной кислотой при помощи СВЧ: применение в адсорбции метиленового синего [Электронный ресурс] Режим доступа: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/BioRes_08/BioRes_08_2_2950_Hesas_AWS_Prep_Charac_Carbon_Apple_Methylene_Blue_3852.pdf (дата обращения: 18.10.2019).
- [7] Sahu J.N., Acharya Jyotikusum, Sahoo B.K., Meikap B.C. // Desalination and Water Treatment, **2016**, Vol. 57 (5), pp. 2006–2017.
- [8] Со Вин Мьинт, Жуков А.В., Нустратов А.В., Клушин В.Н. // Междунар.-я. н/пр. конф.-я «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2020» 21–24.09.2020, г. Севастополь, СГУ, с. 523–527.

- [9] Клушин В.Н., Нистратов А.В., Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг // Химическая промышленность сегодня, **2016**, № 2, с. 20–25.
- [10] Тху Аунг Си, Вин Мьинт Со, Клушин В.Н., Нистратов А.В., Киреев С.Г., Мухин В.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. **2017**, т. 17, № 1, с. 916–923.
- [11] Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. // Химическая промышленность сегодня, **2018**, № 4, с. 28–34.
- [12] Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Мин Тху, Мьят Мин Тху, Нистратов А.В., Клушин В.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. **2019**, т. 19, № 5, с. 574–581.
- [13] Со Вин Мьинт, Мин Тху, Наинг Линн Сое, Мьят Мин Тху, Зин Мое, Нистратов А.В., Клушин В.Н. // Химическая промышленность сегодня, **2020**, № 1, с. 32–35.
- [14] Со Вин Мьинт, Наинг Линн Сое, Зин Мое, Мин Тху, Мьят Мин Тху, Нистратов А.В., Клушин В.Н. // Башкирский химический журнал, **2020**, т. 27, № 1, с. 61–67.
- [15] Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, Min Thu, Myat Min Thu, Klushin V.N. // International Journal of Modern Agriculture, **2020**, Volume 9, No. 3, ISSN: 2305–7246, pp. 342–350.

СИНТЕЗ, АКТИВАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л.

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

Синтез активного угля из отходов сельскохозяйственной и пищевой промышленности позволяет, с одной стороны, решить проблему отходов, а с другой, получить полезные функциональные материалы широкого спектра применений. Получение активного угля под конкретную задачу с заранее известными свойствами и требуемой пористостью невозможно без исследования взаимосвязи режимов термохимического синтеза с получаемыми параметрами пористой структуры. В связи с этим, цель работы заключалась в синтезе угля из скорлупы грецкого ореха и исследование влияния температуры синтеза и количества активатора КОН на его структурно-энергетические и адсорбционные свойства.

Синтез активированного угля состоял из следующих этапов: скорлупу грецкого ореха карбонизировали в инертной атмосфере, термически активировали, промывали и сушили. Согласно теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина М.М. [1] из изотерм адсорбции/десорбции стандартного пара азота при 77 К определены: удельный объем микропор W_0 , характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола E_0 ,

средняя эффективная полуширина микропор x_0 образцов, также рассчитана удельная площадь поверхности S_{BET} [2].

В таблице 1 приведены структурно-энергетические характеристики (СЭХ) образцов карбонизатов, полученных при разной температуре. Диапазон температур выбран в соответствии с температурами карбонизации промышленно получаемых углей [3]. Анализ показывает, что наиболее оптимальной является температура активации 800 °С, позволяющая получить образцы с высоким объёмом микропор в сочетании с высокой характеристической энергией адсорбции E_0 .

Таблица 1. Зависимость СЭХ от температуры карбонизации

| | W_0 , см ³ /г | E_0 , кДж/моль | x_0 , нм | S_{BET} , м ² /г |
|-----|----------------------------|------------------|------------|-------------------------------|
| 600 | 0,20 | 20,9 | 0,58 | 470 |
| 700 | 0,19 | 28,9 | 0,42 | 430 |
| 800 | 0,20 | 26,4 | 0,45 | 470 |
| 900 | 0,18 | 29,5 | 0,41 | 420 |

Активацию КОН проводили так же при температуре 800 °С при различном соотношении карбонизат: активатор. СЭХ полученных образцов приведены в таблице 2. Анализ данных, приведенных в таблице 2 показывает, что увеличение соотношения карбонизат:активатор приводит к значительному увеличению удельной площади поверхности S_{BET} , а также увеличению объема микропор почти в три раза для соотношения 1:3 по сравнению с соотношением 1:1, при этом характеристическая энергия адсорбции у образцов отличаются незначительно. Кроме того, в результате прецизионного синтеза были получены образцы с шириной пор, наиболее оптимальной для адсорбции природного газа [4].

Таблица 2. Зависимость СЭХ от количества активатора

| | W_0 , см ³ /г | E_0 , кДж/моль | x_0 , нм | S_{BET} , м ² /г |
|-----|----------------------------|------------------|------------|-------------------------------|
| 1:1 | 0,27 | 24,91 | 0,48 | 635 |
| 1:2 | 0,64 | 20,34 | 0,59 | 1480 |
| 1:3 | 0,75 | 17,92 | 0,67 | 1760 |

Таким образом, согласно проведенным исследованиям применение температуры карбонизации 800 °С, активатора КОН в соотношении 1:3

и температуры активации 800 °С позволяет получить образцы активированного угля с пористой структурой, позволяющей применение данного угля в качестве адсорбента природного газа в системах АПГ [4].

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 «Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов».

Литература

- [1] Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАНХЗ, 1972. 127 с.
- [2] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. J. Am. Chem. Soc. 1938. 60, 2. 309–319.
- [3] Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Под общ. ред. А.В. Тарасова. М.: Металлургия. 2000. 352 с.
- [4] Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 950.

СОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ГИДРОКСИАПАТИТА

Сухорученков К.В., Мараева Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, г. Санкт-Петербург.
E-mail: EVMaraeva@etu.ru.*

Гидроксиапатит кальция (ГАП) – мезопористый материал, в настоящее время широко применяющийся в костной инженерии и стоматологии. Методы получения керамики на его основе постоянно совершенствуются. Помимо прочих требований, предъявляемых к порошкам, используемым для создания биокерамики, они должны характеризоваться воспроизводимостью параметров пористой структуры в процессе синтеза, в связи с чем необходимо развитие эффективных методов анализа этих характеристик. Для применения в стоматологии важным параметром является близость размеров частиц синтетического гидроксиапатита и дентина.

Целью работы являлось определение размеров наностержней гидроксиапатита с различным аспектным отношением методом сорбционного анализа.

В работе рассматривается серия порошков гидроксиапатита, полученных методом химического осаждения с использованием микроволнового излучения. В качестве исходных данных для обработки и определения размеров наностержней использовались результаты исследования процессов адсорбции и десорбции инертных газов на пористых адсорбентах, полученные с помощью прибора серии Сорби (ЗАО «МЕТА», Новосибирск, Россия) [1–3]. Определение размеров наностержней гидроксиапатита проводилось на основе данных о плотности и удельной поверхности (рис. 1). Определение соотношения «длина/диаметр» наностержней производился на основе анализа изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии.

Для синтеза порошков гидроксиапатита методом гидрохимического осаждения в качестве источников кальция и фосфора использовались нитрат кальция и ортофосфорная кислота. Выбранный метод получения предполагает использование микроволнового излучения [4, 5]. Растворы прекурсоров перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 500 оборотов в минуту. Для достижения необходимого уровня $\text{pH} = 10$ добавляли 0,75 мл аммиачной воды. При добавлении аммиачной воды выпал белый осадок в виде хлопьев. Далее растворы проходили термообработку в микроволновой 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.

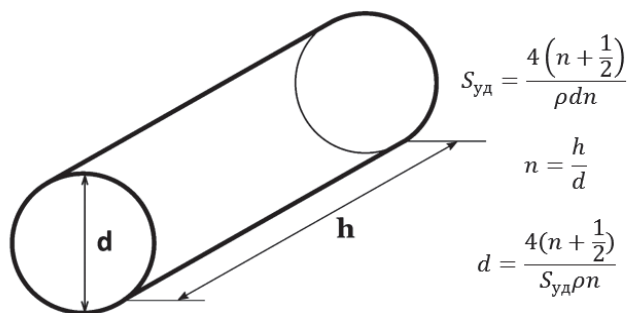


Рис. 1. Оценка диаметров и высоты наностержня при заданной плотности гидроксиапатита

На основе данных, полученных в работе, можно сделать вывод, что сорбционный анализ размеров наночастиц в случае исследования наностержней гидроксиапатита позволяет приблизительно оценивать диаметр формирующихся частиц на различных этапах синтеза. Преимуществом такого способа является возможность сделать оценку для большого количества материала в один прием и быстрота процесса исследования. Учитывая, что

наностержни могут быть неоднородны по размеру даже в пределах одного образца, для более точного определения размеров наностержней может рекомендоваться использовать стандартные локальные методы исследования поверхности – сканирующую электронную или зондовую микроскопии.

Авторы благодарят за помощь аспирантку Камиллю Халугарову (СПбГЭТУ) и Арину Заикину (ООО ТЕСКАН).

Литература

- [1] Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование: Лабораторный практикум / под ред. В.А. Мошников, О.А. Александровой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», **2015**. 248 с.
- [2] *Gracheva I.E. et al.* Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2012**. V. 358, №2. P. 433–439.
- [3] *Леньшин А.С., Мараева Е.В.* Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота // *Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ*. **2011**. Т. 6. С. 9–16.
- [4] *Radha G., Balakumar S., Venkatesan B., Vellaichamy E.* Evaluation of hemocompatibility and in vitro immersion on microwave-assisted hydroxyapatite–alumina nanocomposites // *Materials Science and Engineering: C*. **2015**. V. 50. P. 143–150.
- [5] *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.

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ Na-МОНТМОРИЛЛОНИТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПАРАМИ МЕТАНОЛА

Твардовский А.В.¹, Фомкин А.А.²

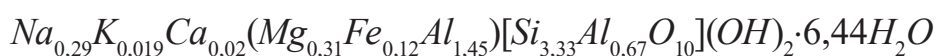
¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Россия, г. Тверь. E-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru.

²ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», Россия, г. Москва. E-mail: fomkinaa@mail.ru.

В работе в качестве адсорбента использовался Na – монтмориллонит на основе азкамарского белого бентонита. Условия его подготовки к экспе-

рименту были следующие. Готовилась 2 %-ая водная суспензия глины, которая с помощью механической мешалки тщательно перемешивалась до исчезновения комков. Затем она выдерживалась в состоянии покоя в течение некоторого времени. После этого сифоном декантировалась наиболее высокодисперсная фракция. Далее, очищенные природные образцы 5–7 раз обрабатывались однонормальным раствором $NaCl$ и отмывались дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора.

Емкость катионного обмена используемого монтмориллонита равна 0,801 мг-экв/г адсорбента. Азкамарский бентонит имеет кристаллохимическую формулу:



Для получения неориентированных препаратов в форме таблеток (высотой $l = 5,17$ мм и диаметром основания $d_b = 8,85$ мм) использовали метод прессования, которое осуществлялось под давлением $\approx 10^9$ Па.

На рисунке 1 приведены результаты экспериментов. Дифференциальные теплоты и изотермы адсорбции были получены с помощью микрокалориметра типа Кальве и пружинных кварцевых весов Мак-Бена-Бакра. Измерение относительных линейных деформаций адсорбента η проводилось высокочувствительным дилатометром.

Следует обратить внимание на то, что изотерма и зависимость дифференциальной калориметрической теплоты адсорбции от p/p_s без привлечения деформационной кривой (относительной линейной деформации адсорбента) не позволяют детально описывать процессы, происходящие в системе.

При малых величинах адсорбции мы наблюдаем положительную деформацию, что связано с адсорбцией на внешней поверхности адсорбента, так как после дегидратации межслоевые промежутки монтмориллонита практически отсутствуют (исключение здесь составляют лишь периферийные области). Далее, после некоторого раскрытия структуры (из-за положительной деформации) и с ростом давления молекулы метанола устремляются внутрь адсорбента. При этом они могут попадать как во внутрикристаллические области, так и, частично, в межкристаллитные (вторичные поры). Наблюдается сжатие или контракция системы. Анализируя данный тип адсорбционных систем, необходимо отметить, что кислородный атом гидроксильной группы спиртов обладает двумя неподеленными парами электронов, поэтому молекулы последних, кроме участия в водородной связи с поверхностными атомами кислорода или друг с другом, вступают также в специфическое взаимодействие с межслоевыми обменными катионами адсорбента.

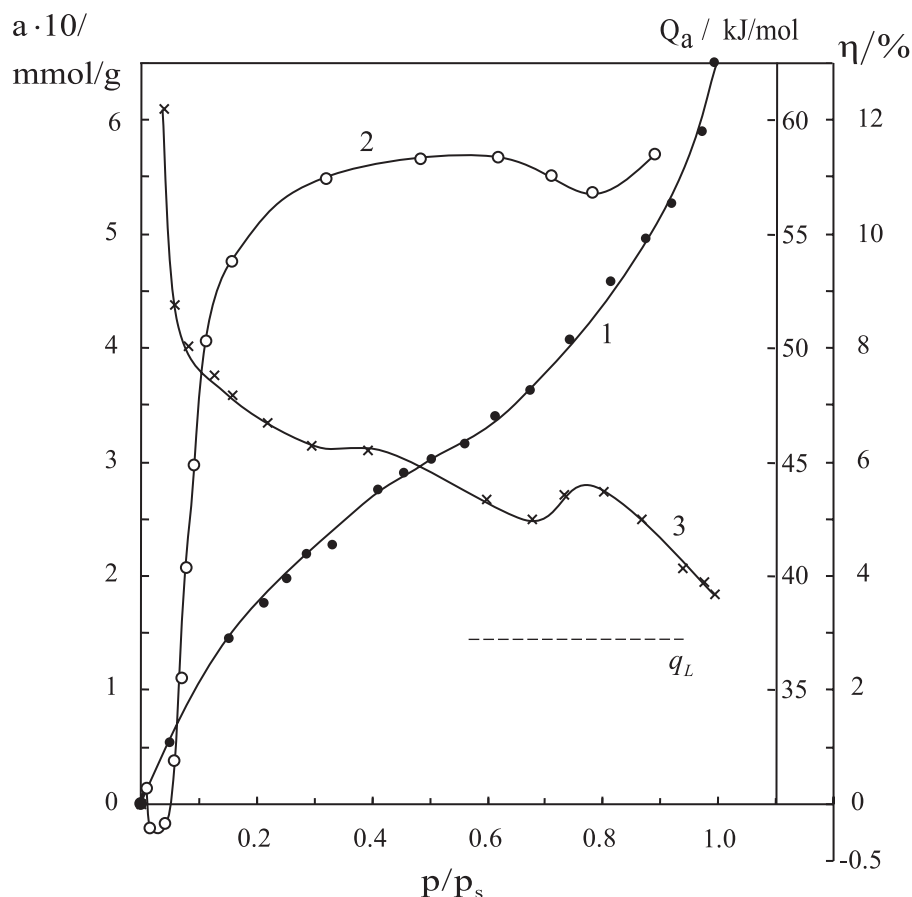


Рис. 1. Система Na-монтмориллонит-пары метанола: Изотерма (1), дилатометрическая кривая (2) и дифференциальная калориметрическая теплота Q_a как функция p/p_s (3). Температура эксперимента – 293 К

Начиная с $p/p_s \approx 0,05$ наблюдается снова положительная деформация адсорбента, которой соответствует резкий спад кривой $Q_a = f(p/p_s)$. Это обусловлено именно набуханием системы, что приводит к уменьшению поля, в которое попадают молекулы адсорбата.

Из рисунка 1 следует, что в области $0,3 \leq p/p_s \leq 0,8$ практически не изменяются величины η и Q_a . Это может быть связано с «пассивным» заполнением молекулами адсорбата всех свободных мест в межслоевых промежутках. При $p/p_s \approx 0,79$ наблюдается сжатие (контракция) системы, которое сопровождается небольшим ростом Q_a . В этой точке завершается образование монослоя в межслоевых промежутках адсорбента. Дальнейший рост величин адсорбции, деформации и уменьшение теплоты Q_a показывает, что небольшое набухание адсорбента может иметь место и далее.

Равновесные величины адсорбционной деформации адсорбента измеряли с помощью дилатометра индуктивного типа на дилатометрической установке (Рис. 2), описанной в [1]. Дилатометрические измерения прово-

дили с погрешностью не более $\pm 2,16$ % при чувствительности дилатометра $3 \cdot 10^{-4}$ мм.

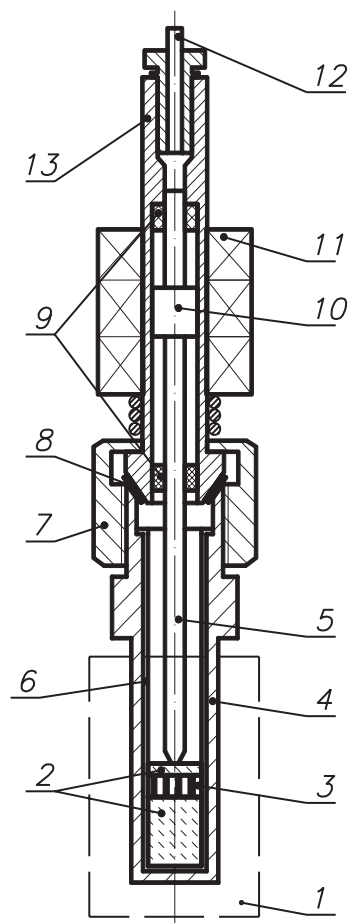


Рис. 2. 1 – термостатируемый объем; 2 – кварцевые вставки; 3 – образец адсорбента; 4 – металлическая ампула; 5 – шток; 6 – кварцевая ампула; 7 – гайка; 8 – никелевая прокладка; 9 – направляющие тefлоновые втулки; 10 – сердечник; 11 – дифференциальный трансформатор; 12 – стальная трубка для соединения дилатометра с установкой; 13 – корпус дилатометра

Литература

- [1] *Tvardovskiy A. V.* Sorbent Deformation. Amsterdam: Elsevier, **2006**. 278 p.

РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОГО РЕГЛАМЕНТА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ АНИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Убаськина Ю.А.¹, Алехина М.Б.²

¹НИИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Россия, г. Москва.

E-mail: baseou@yandex.ru.

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, г. Москва. E-mail: mbalekhina@yandex.ru.

Для получения селективного адсорбента для очистки воды от анионных органических соединений необходимо модифицировать поверхность диатомита кислотой таким образом, чтобы его поверхность приобрела положительный заряд.

Количество раствора кислоты для модифицирования поверхности порошка диатомита определяли, исходя из анализа изменения величины адсорбции протонов на порошке диатомита из растворов соляной кислоты разной концентрации при 20 °С от их равновесной концентрации в растворе.

Для построения изотермы адсорбции протонов на порошке диатомита из раствора соляной кислоты при 20 °С (рис. 1) к порошку добавляли растворы соляной кислоты разной концентрации с известным pH (от 1 до 5), полученную суспензию перемешивали и измеряли pH суспензии. Величину адсорбции протонов на порошке диатомита из раствора соляной кислоты определяли по разнице значений pH раствора соляной кислоты и pH суспензии диатомита и относили к площади поверхности диатомита.

Приведенная изотерма может быть описана моделью Ленгмюра. Параметры модели Ленгмюра для изотермы адсорбции протонов на порошке диатомита из водного раствора соляной кислоты при 20 °С были определены из графика зависимости $C_{\text{равн}}/a$ от $C_{\text{равн}}$ (рис. 2).

Константы уравнения Ленгмюра оказались равными: $a_m = 6,00 \pm 0,03$ мкмоль H^+/m^2 ; $K_L = 666 \pm 304$ м²/л при коэффициенте регрессии $R^2 = 0,978 \pm 0,020$. Полученное значение предельного поглощения протонов на порошке диатомита из раствора соляной кислоты при 20 °С, равное $6,00 \pm 0,03$ мкмоль H^+/m^2 , или $3,60 \pm 0,02$ ионов H^+/nm^2 , или $0,182 \pm 0,001$ ммоль $H^+/г$, соотносится с данными работы [1] – для карьерного диатомита (месторождение Аль-Азрак, Восточная Иордания) – $0,48$ ммоль/г. На основании

полученных данных может быть рассчитано количество кислоты, необходимое для модифицирования поверхности порошка диатомита. Предельной концентрации $a_m = 6,00 \pm 0,03$ мкмоль H^+/m^2 соответствует $6,64 \pm 0,03$ г $HCl/кг$ диатомита или $8,92 \pm 0,04$ г $H_2SO_4/кг$ диатомита.

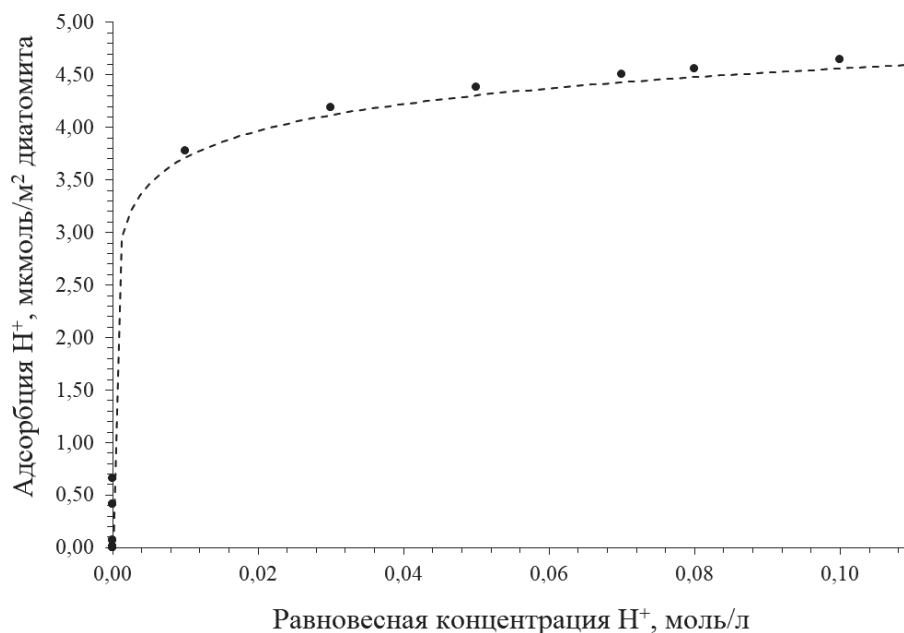


Рис. 1. Изотерма адсорбции протонов на порошке диатомита из водного раствора соляной кислоты при 20 °С

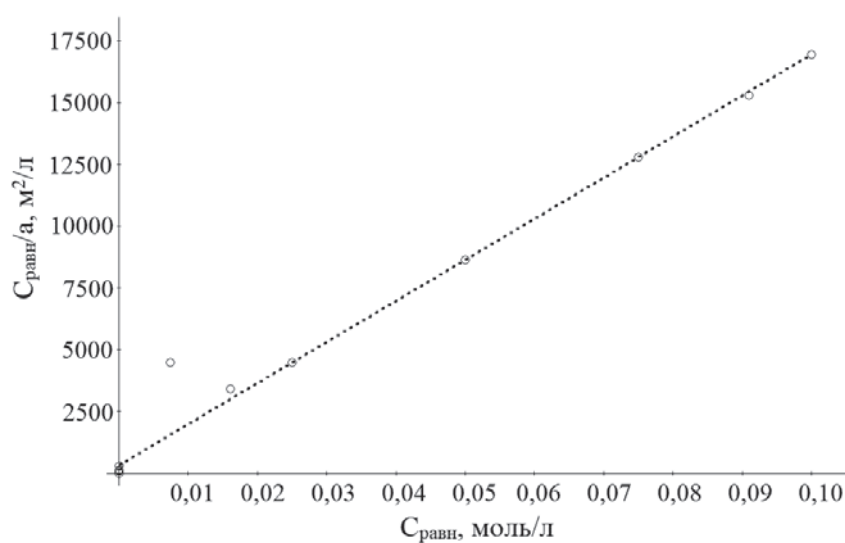


Рис. 2. Изотерма адсорбции протонов на порошке диатомита из раствора соляной кислоты при 20 °С в координатах линейного уравнения Ленгмюра

Таким образом, для получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений необходимо к 1 кг полученного ранее порошка адсорбента добавить ~7 г HCl или ~9 г H₂SO₄. Кислота должна быть добавлена в виде раствора, так как, во-первых, должен пройти процесс диссоциации кислоты на протоны и анионы и, во-вторых, при смешивании раствора кислоты и диатомита в интенсивном смесителе будет получена более однородная смесь, чем при смешивании концентрированной кислоты с породой; в-третьих, серная кислота относится к категории опасных грузов при концентрации более 51 мас. %, согласно Европейскому соглашению о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ) (№ ООН 2796), применение растворов серной кислоты с концентрацией выше 45 мас. % ограничено [2].

На преимущества использования серной кислоты для активации диатомита указывают авторы работы [3], которые сравнивали ее воздействие на диатомит с действием фосфорной, соляной, азотной и уксусной кислот. Ими было обнаружено, что серная кислота оказывает более глубокое воздействие на структуру пор диатомита, чем другие кислоты. В связи с этим, для получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений в качестве модификатора поверхности диатомита была выбрана серная кислота. Ими было обнаружено, что серная кислота оказывает более глубокое воздействие на структуру пор диатомита, чем другие кислоты. В связи с этим для получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений в качестве модификатора поверхности диатомита была выбрана серная кислота.

Была выбрана концентрация раствора серной кислоты, равная 15 %, при которой степень диссоциации кислоты, соответствующая уравнению (1):



составляет 0,50 [4]. Для достижения концентрации протонов $0,182 \pm 0,001$ ммоль Н⁺/г необходимо соотношение «диатомит – раствор серной кислоты», равное 9:1. При таком соотношении влажность получаемого адсорбента не должна превысить 10 мас. %.

Способ получения порошка адсорбента на основе диатомита для очистки воды от анионных органических соединений был оформлен в виде проекта лабораторного регламента. При апробации способа был получен и испытан лабораторный образец порошка адсорбента, параметры которого, в сравнении со значениями, указанными в проекте регламента, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры порошкового адсорбента на основе диатомита, модифицированного серной кислотой, для очистки воды от анионных органических соединений

| Наименование показателя | Значение, указанное в проекте лабораторного регламента | Полученное значение |
|--|--|-----------------------------|
| Внешний вид | Порошок светло-серого цвета | Порошок светло-серого цвета |
| Остаток на сите №01, % | Не более 3 | 1,4±0,3 |
| Влажность, % | Не более 10 | 7,56±0,48 |
| Насыпная плотность, кг/м ³ | Не более 420 | 324±5 |
| Содержание SiO ₂ , мас. % | Не менее 76 | 79,10±0,16 |
| Содержание Al ₂ O ₃ , мас. % | Не менее 3,6 | 5,38±0,16 |
| Содержание Fe ₂ O ₃ , мас. % | Не более 3,4 | 2,53±0,16 |
| Суммарное содержание оксидов К, Na, Са, Mg, мас. % | Не менее 1,7 | 2,13±0,11 |
| Содержание аморфного кремнезема, мас. % | Не менее 60 | 67±7 |
| Содержание глинистых минералов, мас. % | Не менее 25 | 40,90±0,99 |
| Адсорбция эозина Н*, мг/г, не менее | Не менее 6 | 14,8±0,5 |
| рН 10 %-й водной суспензии | 1,5–3,5 | 1,72±0,07 |

*концентрация раствора эозина (ксантенового анионного красителя) – 3 г/л при температуре 20 °С

Анализ параметров порошка адсорбента, приведенных в табл. 1, показывает, что полученные при апробации способа значения соответствуют значениям, указанным в проекте лабораторного регламента.

Литература

- [1] *Khraisheh M.A.M. et al.* Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite // *Water Research*. **2005**. V. 39. №5. pp. 922–932.
- [2] Об утверждении перечня наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации (с изменениями на 13 марта 2020 года). Постановление Правительства РФ // *Российская газета*. №134. 7.07.98.71 с.
- [3] *Siddiqui M.K.H.* Bleaching Earths. London, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig: Pergamon Press, **1968**. 86 p.
- [4] Справочник сернокислотчика. Под ред. К.М. Малина. Изд. 2-е дополн. и перераб. М.: Химия, **1971**. С.131.

ПОЛУЧЕНИЕ АУТ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЧАСТИЦАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА, И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Фарберова Е.А., Старостин А.Г., Тиньгаева Е.А., Старкова Г.А.

ФГБОУ ВО Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, г. Пермь. E-mail: teengaeva@mail.ru.

Известно, что частицы нанодисперсной меди, как и нанодисперсного серебра обладают выраженным бактериостатическим и бактериолитическим действием. Получение стабильных монодисперсных форм наночастиц меди затруднено из-за склонности меди к окислению и агрегации. Для решения этой проблемы успешно применяются пространственно-ограниченные системы [1] или носители.

В качестве такого носителя могут быть использованы активированные углеродные волокна. Активированные углеродные волокнистые материалы обладают уникальными свойствами и нашли применение в различных областях промышленности и техники [2]. Ранее уже проводилось исследование, направленное на разработку сорбента на основе АУТ, в котором нанесение меди на ткань осуществляли электролизом из растворов разного состава [3]. Однако при нанесении частиц меди электрохимическим методом наблюдалось снижение сорбционных свойств материала.

Цель данной работы состояла в исследовании возможности применения метода химического восстановления мелкодисперсных частиц меди и серебра на поверхности АУТ для синтеза бактерицидного сорбента с высокой сорбционной активностью.

Образец АУТ пропитывали растворами солей меди (II) и серебра. Для восстановления частиц металла из растворов на поверхности АУТ использовали аскорбиновую кислоту и боргидрид натрия (NaBH_4).

Анализ параметров пористой структуры образцов проведен на быстродействующем анализаторе сорбции газов «NOVA-1200 e» методом физической адсорбции азота. Бактерицидные свойства всех полученных образцов исследованы с помощью диско-диффузионного метода. В качестве тест-культуры использовали бактерии рода *Escherichia-E.coli*.

Помимо исследования бактерицидных свойств полученных образцов АУТ были также исследованы и их сорбционные свойства по метиленовому голубому (МГ).

В табл. представлена характеристика пористой структуры, бактерицидных и сорбционных свойств синтезированных образцов и исходной АУТ.

Таблица. Характеристики пористой структуры, бактерицидных и сорбционных свойств АУТ, модифицированной металлами

| Образец | Восстановитель | Характеристики | | | | |
|---------|----------------------|--|--|--|-----------------|--------------------------------------|
| | | $S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{МЕ}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | $V_{\text{МИ}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | Зона лизиса, мм | Адсорбционная активность по МГ, мг/г |
| АУТ | — | 1105 | 0,156 | 0,444 | — | 207,6 |
| АУТ-Cu | Аскорбиновая кислота | 658 | 0,059 | 0,265 | 15 | 216,3 |
| АУТ-Ag | | 898 | 0,152 | 0,366 | 20 | 211,5 |
| АУТ-Cu | NaBH_4 | 1065 | 0,099 | 0,424 | 25 | 220,0 |
| АУТ-Ag | | 1206 | 0,167 | 0,483 | 25 | 214,0 |

Использование аскорбиновой кислоты приводит к снижению удельной поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), объема мезо- и микропор ($V_{\text{МЕ}}$ и $V_{\text{МИ}}$), по сравнению с исходной АУТ. Образцы, содержащие в качестве добавки частицы серебра, имеют более высокие показатели $S_{\text{БЭТ}}$ и объема микропор ($V_{\text{МИ}}$). Все образцы обладают высокой чувствительностью к выделенной культуре микроорганизмов и сохраняют свои сорбционные свойства. Наиболее эффективными сорбентами являются образцы, полученные с помощью боргидрида натрия.

Таким образом, применение метода химического восстановления частиц меди и серебра на поверхности АУТ позволяет получить материал, обладающий бактерицидными свойствами и высокой сорбционной активностью, который может найти применение при создании СИЗОД.

Работа выполнена в рамках проекта по лоту шифр № 202005-595-001 по теме: «Поддержка и развитие ЦКП «Центр наукоёмких химических технологий и физико-химических исследований» с научным оборудованием для обеспечения реализации исследовательских программ и проектов по перспективным научным направлениям Пермского Научно-образовательного центра «Рациональное недропользование»» (шифр заявки «2020-05595-0001-009»).

Литература

- [1] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М: Химия. **2000**. 672 с.
- [2] Лысенко А.А. Перспективы развития исследований и производства углеродных волоконистых сорбентов. //Химические волокна. **2007**. №2. С. 4–11.
- [3] Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Катыева А.Ю., Старкова Г.А., Смирнов С.А. Волоконистый бактерицидный углеродсодержащий материал для водоподготовки.// Бутлеровские сообщения. **2017**. №2. Т. 49. С. 137–143.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е.

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

В настоящее время тяжелые металлы широко распространены в окружающей среде. Тяжелые металлы не поддаются биологическому разложению и имеют тенденцию накапливаться в живых организмах, проявляя цитотоксическое действие, инактивируя ряд ферментов и другие биологические активные вещества [1]. При этом, используемые в удалении тяжелых металлов различные по происхождению и механизму действия сорбенты, имеют относительно низкую сорбционную емкость и селективность. Поэтому эффективное удаление тяжелых металлов остается актуальной задачей. Перспективными сорбентами для извлечения ионов тяжелых металлов являются биоматериалы, главным образом природные полисахариды растительного и животного происхождения, благодаря таким свойствам как биоразлагаемость, биосовместимость и нетоксичность [2]. Относительно новым классом сорбентов являются гранулы хитозана модифицированные имидазолатными каркасными структурами.

Цель работы – разработка модифицированного сорбента на основе хитозана путем поверхностного модифицирования гранул сшитого хитозана 2-этилимидазолом никеля в присутствии поверхностно-активного вещества и изучение сорбционных характеристик полученных сорбентов по отношению к ионам меди и кадмия.

В данной работе объектами исследования являлись сорбенты на основе хитозана, а именно чистые гранулы сшитого эпихлоргидрином хитозана, полученные из кислотного гидрогеля (*образец 1*) и гранулы хитозана, модифицированные 2-этилимидазолатом никеля в присутствии ПАВ (додецилдиметиламин-оксид) (*образец 2*). Методика получения чистых и модифицированных гранул сшитого хитозана из кислотного гидрогеля подробно описана в работе [3]. В качестве модельных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, использовали растворы сульфата меди и хлорида кадмия с различной концентрацией Cu(II) и Cd(II) .

Морфологию объектов исследования (рис. 1) изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH. Расчет адсорбционных характеристик проводили на основании данных изменения кон-

центрации ионов меди(II) и кадмия(II) в растворе до и после сорбции, которую фиксировали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра 210 VGP. Адсорбционное равновесие для чистых и модифицированных гранул хитозана достигается через 90 и 60 мин соответственно [3].

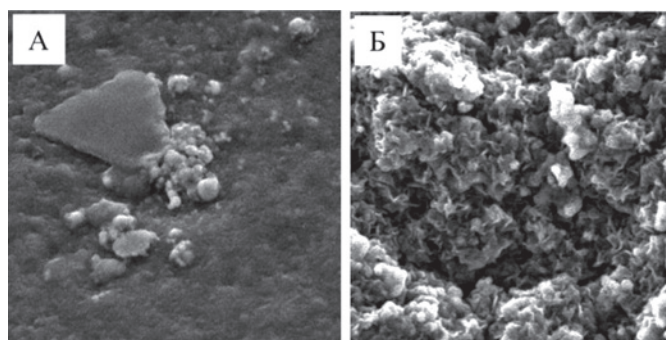


Рис. 1. Микрофотографии чистых гранул (образец 1, А) и модифицированных гранул (образец 2, Б) хитозана. Масштаб: 1 мкм

Линеаризацию экспериментальных изотерм адсорбции ионов меди и кадмия проводили в линейных координатах модели Ленгмюра (1) и Дубинина-Радushkevича (2).

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} \cdot C + \frac{1}{A_m K_L} \quad (1)$$

$$\ln q_{\delta} = \ln q_m - \frac{RT}{B} \ln \frac{C_s}{C_{\delta}} \quad (2)$$

Для расчета величин изменения энергии Гиббса (ΔG_a^0 , кДж/моль) использовали уравнение:

$$\Delta G_a^0 = -RT \cdot \ln(K_L) \quad (3)$$

Значения максимальной степени заполнения поверхности (θ) определяли по формуле:

$$\theta = \frac{A}{A_m} \quad (4)$$

Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди(II) и кадмия(II) для чистых и модифицированных гранул хитозана представлены на рис. 2.

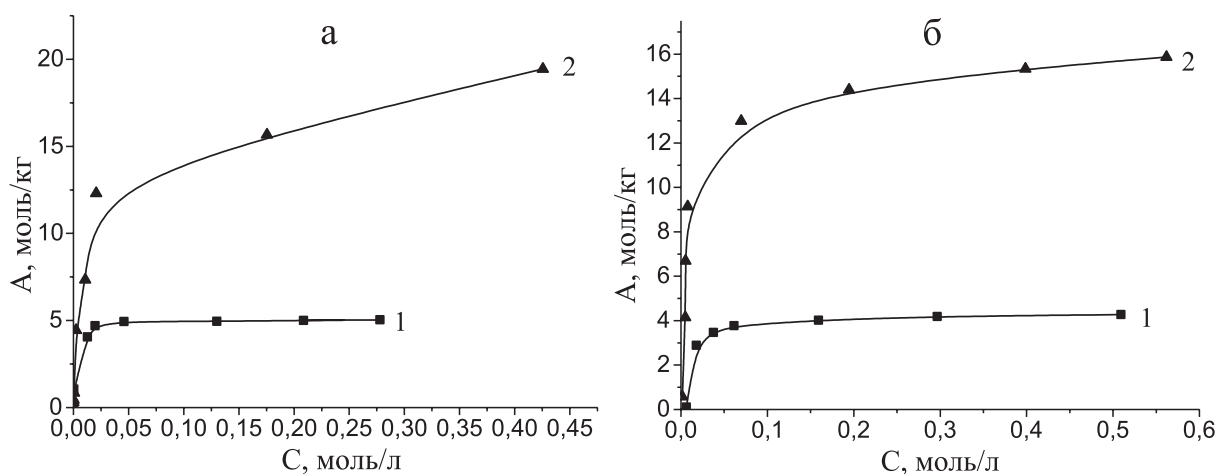


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов (а) меди(II) и (б) кадмия(II) в присутствии (1) чистых и (2) модифицированных гранул хитозана

Таблица. Значения адсорбционных констант для ионов Cu(II) и Cd(II)

| Образец | A_m , моль/кг | K_L , л/моль | E , кДж/моль | ΔG_a^0 , кДж/моль | θ |
|---------|-----------------|----------------|----------------|---------------------------|----------|
| Cu(II) | | | | | |
| 1 | 5,05 | 307,8 | 9,07 | -14,2 | 0,96 |
| 2 | 19,5 | 735,4 | 11,96 | -16,35 | 0,99 |
| Cd(II) | | | | | |
| 1 | 4,3 | 211,45 | 8,96 | -13,26 | 0,88 |
| 2 | 15,8 | 618,84 | 11,05 | -15,91 | 0,95 |

Показано, что максимальная сорбционная емкость по кадмию, полученная из линейных координат изотермы Ленгмюра, для чистых и модифицированных гранул составляет 4,3 и 15,8 моль/кг соответственно, что ощутимо меньше, чем при извлечении ионов меди (5,05 и 19,5 моль/кг). Известно, что при равном заряде адсорбирующихся ионов адсорбционная способность увеличивается с ростом их кристаллографического радиуса, поскольку тогда возрастает их поляризуемость и, как следствие этого, энергия дисперсионного взаимодействия, т.е. адсорбционная способность. Кристаллографический радиус кадмия составляет 0,152 нм, а меди 0,128 нм. В данном случае весомый вклад вносит фактор растворимости соли металла и, соот-

ветственно, его доступности в растворе. Максимально возможная концентрация ионов кадмия в водном растворе при температуре 25 °С составляет 5,86 моль/л, что в несколько раз больше максимально возможной концентрации ионов меди в растворе (1,4 моль/л). При увеличении растворимости адсорбата снижаются константы распределения адсорбата между адсорбентом и объемной фазой, понижается избирательность адсорбции, что отражается на величинах максимальной сорбционной емкости. Значения характеристической энергии адсорбции, полученные в линейных координатах изотермы Дубинина-Радushкевича, указывают на ионообменную природу извлечения ионов тяжелых металлов. В целом, процессы извлечения меди(II) и кадмия(II) являются термодинамически самопроизвольными, а максимальная степень заполнения в ходе адсорбции достигает 0,99 и 0,95 соответственно. Главным результатом модификации гранул сшитого хитозана является увеличение адсорбционной емкости по ионам меди и кадмия в 4 и 3,67 раза соответственно.

Литература

- [1] *Azimi A., Azari A., Rezakazemi M., Ansarpour M. // ChemBioEng Reviews. 2017. V. 4(1). P. 37–59.*
- [2] *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.*
- [3] *Fufaeva V.A., Nikiforova T.E. // International Journal of Advanced Studies in Medicine and Biomedical Sciences. 2020. V. 2. P. 3–6*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМАТОВ НАТРИЯ С СОЛЯМИ КАДМИЯ И МАРГАНЦА

Хилько С.Л., Таперко Г.В., Рогатко М.И.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк. E-mail: sv-hilko@yandex.ru.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой высокомолекулярные природные полиэлектролиты, склонные к ассоциации. Наличие большого количества карбоксильных и гидроксильных групп в структуре их молекул обеспечивает возможность образования прочных комплексов солей гуминовых кислот с ионами тяжелых металлов [1, 2], радионуклидами [3] и органическими экотоксикантами [4]. В этой связи представляется

возможным использование этих природных соединений в качестве сорбентов для очистки сточных вод промышленных предприятий и детоксикации почв от ионов тяжелых металлов.

Введение в структуру макромолекул гуминовых кислот дополнительного количества функциональных групп должно способствовать возрастанию их комплексообразующей способности.

Целью работы было выявление способности модифицированных гуматов натрия (ГН) к образованию комплексов с солями кадмия и марганца методом осаждения их нерастворимых комплексов в воде.

Растворимость гуматов натрия после их взаимодействия с солями металлов определяли путем построения зависимости отношения оптической плотности раствора гумата натрия при данной концентрации соли металла (A_x) к оптической плотности исходного раствора гумата натрия (A_0) от концентрации соли металла (C_M):

$$A_x / A_0 \times 100 = f(C_M)$$

На графиках этих зависимостей имеются по два перегиба, по которым определяли первую пороговую концентрацию соли металла (C_1), соответствующую началу процесса образования комплексов и вторую пороговую концентрацию (C_2), которая определяет окончание процесса. Пороговые характеристики получали при решении системы линейных уравнений, как абсциссы точек пересечения прямых, описывающих линейные участки зависимостей ($A_x/A_0 = f(C_M)$).

Значение pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta pH / \Delta V = f(V_{HCl})$.

Модифицирование ГК осуществляли методом механохимического синтеза в реакции с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) или гидроперитом в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu=50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм.

В продукте механосинтеза гуминовой кислоты с гидроперитом уменьшается количество гидроксильных групп, что указывает на возможность взаимодействия субстратов по –ОН группам, и, одновременно, увеличивается количество –СООН, которое можно отнести за счет механохимического окисления фрагментов макромолекулы ГК [5]. При взаимодействии гуминовой кислоты с ПЭГ-6000 в продукте реакции количество –ОН групп не изменяется, тогда как количество –СООН уменьшается (табл. 1). Можно предположить, что реакция этоксилирования ГК происходит по карбоксильной группе [5] (табл. 1).

Таблица 1. Количество функциональных групп в образцах гуминовых соединений

| Образец | Количество функциональных групп, мг-экв/г | |
|-------------------------------|---|--------|
| | [ОН] | [COOH] |
| Исходный гумат натрия, ГН | 3,2 | 3,2 |
| ГН _{ГК + гидроперит} | 2,0 | 5,8 |
| ГН _{ГК + ПЭГ-6000} | 3,2 | 2,4 |

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости изменения растворимости комплексов гумата натрия и его модифицированных производных от концентрации добавленных солей кадмия и марганца, а в таблице 2 – пороговые характеристики систем с солями этих металлов. Из приведенных данных следует, что пороговые характеристики комплексов металлов существенно различаются. Для этих систем образование комплексов с модифицированными гуматами натрия происходит при больших концентрациях солей металлов, что указывает на положительное влияние модификации гуминовых кислот на их комплексообразующую способность.

Таблица 2. Пороговые характеристики комплексов гуминовых кислот с солями кобальта и марганца

| ГН | ГН _{ГК+ПЭГ-6000} | ГН _{ГК + гидроперит} |
|--|--|---|
| CdSO₄, ммоль/л | | |
| C ₁ = 1,03 C ₂ = 2,64 | C ₁ = 1,17 C ₂ = 4,15 | C ₁ = 1,14 C ₂ = 4,12 |
| MnSO₄, ммоль/л | | |
| C ₁ = 3,00 C ₂ = 7,97 | C ₁ = 3,62 C ₂ = 8,15 | C ₁ = 3,65 C ₂ = 11,72 |

Способность к образованию нерастворимых в воде комплексов модифицированных гуматов натрия с катионами марганца происходит при значительно больших концентрациях по сравнению с катионами кадмия. Такое поведение может быть связано с разной комплексообразующей способностью катионов металлов.

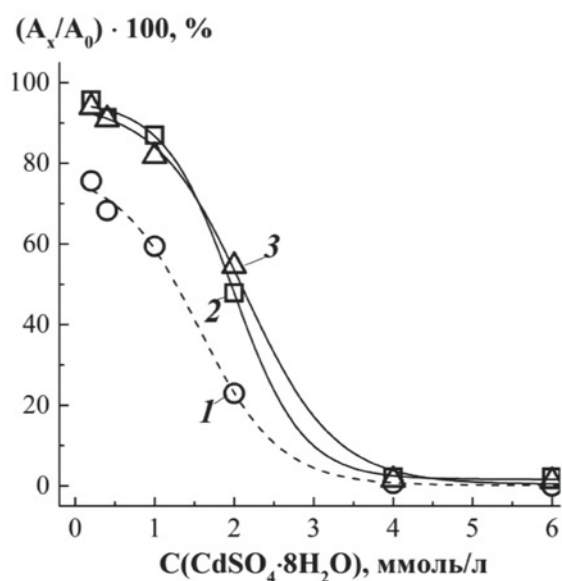


Рис. 1. Изменение оптической плотности растворов гумата натрия от концентрации CdSO_4 . 1 – гумат натрия, 2 – ГНГК+ПЭГ-6000, 3 – ГНГК + гидроперит

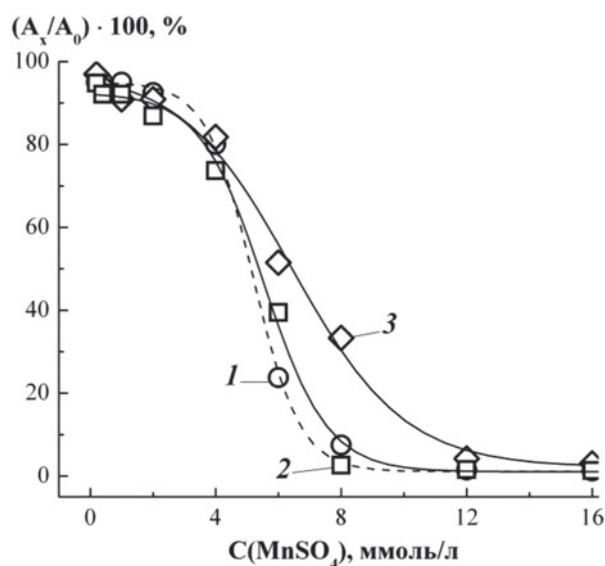


Рис. 2. Изменение оптической плотности растворов гумата натрия от концентрации MnSO_4 . 1 – гумат натрия, 2 – ГНГК+ПЭГ-6000, 3 – ГНГК + гидроперит

Литература

- [1] Baker H., Khalili F. // *Analytica Chimica Acta*. **2005**. V. 542. P. 240–248.
- [2] Akbour R.A., Douch J., Hamdani M., Schmitz P. // *J. of Colloid and Interface Sci.* **2002**. V. 253 (1). P. 1–8.
- [3] Reiller P., Moulin V., Casanova F., Dautel C. // *Radiochim. Acta*. **2003**. V. 91. P. 513–524.
- [4] Nègre M., Schulten H.-R., Gennari M., Vindrola D. // *J. Environmental Sci. and Health. Part B*. **2001**. V. 36, №2. P. 107–125.
- [5] Хилько С.Л., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г. // *Коллоид. журн.* **2020**. Т. 82. №6. С. 749–760.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Pb^{2+} ОБРАЗЦАМИ АЛЮМОСИЛИКАТА НАТРИЯ ИЗ СОЛОМЫ РИСА

Холомейдик А.Н., Панасенко А.Е., Терминов С.А.

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159 д.
E-mail: anyaniky@gmail.com, anik@ich.dvo.ru.*

По данным Всемирной организации здравоохранения, свинец входит в список десяти самых опасных химических элементов. Попадая в водо-

ем со сточными водами, свинец наносит непоправимый вред окружающей среде и хозяйственной деятельности человека, отравляя почву и питьевую воду. Поэтому актуальной задачей является поиск недорогих, но при этом эффективных сорбентов для извлечения ионов металлов из водных сред.

Целью данной работы явилось изучение возможности использования алюмосиликатов, полученных из соломы риса, в качестве сорбентов для извлечения ионов свинца из водных растворов.

Объектами исследования были выбраны образцы алюмосиликата натрия, синтезированные из соломы риса (*Oryza sativa* L.) разных сортов. Для получения исследуемых образцов исходное сырье обрабатывали 1 М раствором NaOH (соотношение Т:Ж=1:13) при температуре 90 °С в течение 1 часа. Полученный гидролизат отделяли фильтрованием от твердого целлюлозного остатка и добавляли к нему насыщенный водный раствор сульфата алюминия, далее рН раствора доводили до 7. Выпавший осадок декантировали, промывали и сушили при температуре 105 °С [1]. Перечень образцов и их характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1.

| № | Сорт соломы, год сбора урожая | $S_{уд.}^{*},$ $\frac{м^2}{г}$ | Соотношение Si:Al | Содержание элементов, % | | | |
|----|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|
| | | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
| 1. | Луговой, 2017 г | 362 | 1:1,56 | 55,21 | 31,24 | 12,19 | 1,36 |
| 2. | Луговой, 2018 г | 365 | 1:0,93 | 49,62 | 40,93 | 15,07 | 2,83 |
| 3. | Ханкайский-429, 2010 г | 470 | 1:0,88 | 51,09 | 39,78 | 13,53 | 3,86 |

* $S_{уд.}$ определяли по метиленовому голубому.

По результатам элементного анализа установлено, что в полученных образцах соотношение кремния и алюминия варьируется в интервале от 1:1,56 до 1:0,88. Содержание Na₂O изменяется в пределах 13,53–15,07 %. Обнаружено небольшое содержание оксида калия, наличие которого обусловлено его присутствием в тканях растения.

Для оценки сорбционных свойств исследуемых образцов построены изотермы сорбции Pb²⁺ из раствора PbCl₂ с концентрацией металла 20–1000 мг/л (рис. 1).

Как видно из данных представленных на рис. 1, значение сорбционной емкости, исследуемых образцов, варьируется в интервале 199–550 мг/г. Наиболее эффективным является образец 2.

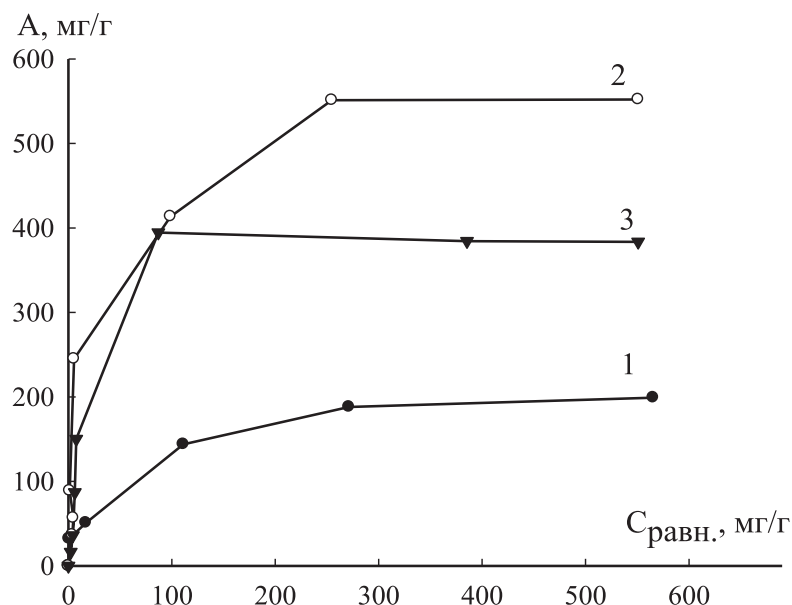


Рис. 1. Изотермы адсорбция ионов Pb^{2+} образцами 1–3

Для описания полученных изотерм адсорбции использовали модель Ленгмюра, а также более общее уравнение Дубинина-Астахова, в рамках которого можно вычислить значение свободной энергии адсорбции E и установить на её основе значения возможный механизм сорбции. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры уравнений Ленгмюра и Дубинина-Астахова

| № | Модель Ленгмюра | | Модель Дубинина- Астахова | | |
|----|---------------------|-------|---------------------------|----------------|-------|
| | A_{∞} , мг/г | R^2 | A_{∞} , мг/г | E , кДж/моль | R^2 |
| 1. | 526,31 | 0,95 | 838,57 | 11,142 | 0,89 |
| 2. | 625,00 | 0,92 | 1248,25 | 10,581 | 0,95 |
| 3. | 113,63 | 0,83 | 214,86 | 16,133 | 0,98 |

Коэффициент детерминации R^2 , рассчитанный по уравнениям Ленгмюра и Дубинина-Астахова, показывает, что обе модели подходят для описания изотерм сорбции. Разницу в значениях предельной емкости A_{∞} можно объяснить полуэмпирическим характером обоих уравнений. Величина свободной энергии адсорбции E , изменяется в интервале 10–16 что, указывает на химическую природу извлечения ионов Pb^{2+} .

Анализ содержания ионов Na^+ в фильтратах исходных образцов и после сорбции показывает, что в образцах 1 и 3 при увеличении concentra-

ции ионов Pb^{2+} в модельном растворе, возрастает концентрация ионов Na^+ , по сравнению с исходными образцами. В то время как в образце 2 содержание натрия не изменяется. Таким образом, можно предположить, что сорбция на образцах 1 и 3 идет по ионообменному механизму.

Результаты исследования показывают, что образцы алюмосиликата, полученные из соломы риса, могут быть использованы для сорбции ионов Pb^{2+} , их сорбционная ёмкость изменяется в интервале 199–550 мг/г в зависимости от сорта растения и года сбора урожая. Значения свободной энергии адсорбции, рассчитанные по модели Дубинина-Астахова, позволяет предположить хемосорбционный механизм извлечения ионов свинца (II).

Литература

- [1] Панасенко А.Е., Борисова П.Д., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А. // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 291–298.

РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПУТЕМ КОМБИНАЦИЙ ЦЕОЛИТОВ LTA И SOD

Цветова Е.В., Борисова Т.Н., Клягина К.С., Гордина Н.Е.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: 286575@mail.ru.

Создание новых мембран на основе цеолитных материалов различной размерности позволит заместить импортную продукцию и создать экспортный потенциал. Из-за высокой селективности к разделяемым веществам за счет наличия цеолитных пор, данные мембранные системы способны увеличить степень разделения смесей.

В качестве исходного сырья для синтеза мембран на основе цеолита типа LTA в работе использовались метакаолин, NaOH и оксид алюминия. Носитель изготовлялся методом прессования из $\alpha-Al_2O_3$ [2]. Полученную подложку погружали в смесь цеолита LTA для закрепления реагентов на поверхности мембраны, перед ультразвуковой обработкой (УЗО) на 10 минут или после УЗО, а далее выдерживали в течении 2 часов.



Для кристаллизации цеолитного слоя применяли гидротермальную обработку в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/л, соотношение твердой фазы к жидкой Т:Ж = 1:10. При использовании микроволновой кристаллизации, которая с помощью теплового и СВЧ-эффекта позволяет получать тонкие и однородные мембраны цеолита LTA [1, 2].

В ходе работы решались следующие задачи:

- исследование методов механохимической и ультразвуковой активаций для синтеза прекурсоров и минеральных структуро-управляющих агентов для построения алюмосиликатного каркаса цеолитов;
- разработка методик прививки прекурсоров цеолитов, полученных в результате механохимической и ультразвуковой активации, на матрицу подложки;
- развитие *in situ* методов гидротермальной и СВЧ кристаллизации цеолитных мембран.

Было определено, что на подложке частицы SOD неправильной формы с размерами 0,5–1 мкм и ОКР 453 нм, на подложке с LTA близкая кубическая форма с размером 2 мкм и ОКР 760 нм. По данным БЭТ были определены значения площади удельной поверхности SOD ($150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) и LTA ($120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) мембран.

Обнаружено, что наилучший результат демонстрируют образцы УЗО которых проводилась уже при синтеза прекурсоров и только последующем погружении в них подложки, так как в данном случае материал подложки не разрушался под действием ультразвука. Данные мембраны характеризуются отсутствием нецеолитных пор, почти бездефектны, и их разделительная способность увеличивается в процессе первапорации смеси этанол / вода при 60°C.

Исследование свойств мембран выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–33–90075. Синтез образцов и исследование их структуры выполнены в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020–0010). При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

- [1] Xu X.C. *et al.* // Adv. Mater. **2000**. 12 (3). 195–198.
- [2] Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B. Investigation of mechanochemical synthesis of zeolite NaA made of metakaolin in the mills with shock-shear type of strain // Russian Journal of Applied Chemistry, **2012**, 85(7), P. 1077–1082 DOI: 10.1134/S1070427212070142.

ВЛИЯНИЕ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Целищев Ю.Г., Нечаев А.И., Аверкина А.С.

Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Россия,
г. Пермь. E-mail: tselishch@yandex.ru.

Пористые материалы на основе оксидов кремния и алюминия, полученные темплатным золь-гель методом, гидротермальным синтезом, с последующей сушкой и температурной обработкой, характеризуются высокоорганизованной пористой структурой материала с узким распределением пор по размерам. Такая пористая структура материалов позволяет использовать их в качестве матриц при получении различных адсорбентов и катализаторов. Формирование пористой структуры материалов на отдельных этапах их получения зависит от сил взаимодействия частиц дисперсных компонентов.

Оценено влияние ван-дер-ваальсовых и капиллярных сил взаимодействия частиц дисперсных компонентов форм-предшественников пористых материалов на основе оксидов кремния и алюминия. Получено, что на этапах низкотемпературной обработки форм-предшественников капиллярные силы являются определяющими в формировании их пористой структуры. Показатели пористой структуры образцов (текстурные характеристики) определялись методами низкотемпературной адсорбции [1, 2] на анализаторе поверхности (ASAP 2020MP).

Используя экспериментально определённые температурно-временные режимы получения образцов, включая «заморозку» их структуры при температуре минус 196 °С на отдельных стадиях подготовки, были исследованы их текстурные характеристики до и после значительных воздействий капиллярных сил между частицами, соответствующие кривым 1 и 2 на рис. 1.

Показано, что влияние капиллярных сил существенно сказывается на изменениях изотерм адсорбции-десорбции (рис. 1.А), распределения пор по размерам (рис. 1.Б) и текстурных характеристиках пористых образцов – площади поверхности, размерах и объёме пор. Менее значительно влияние сил сказывается на изменении объёма микропор от эквивалентной ширины пор ($D_{э\kappa\text{в}}$, рис. 1.В).

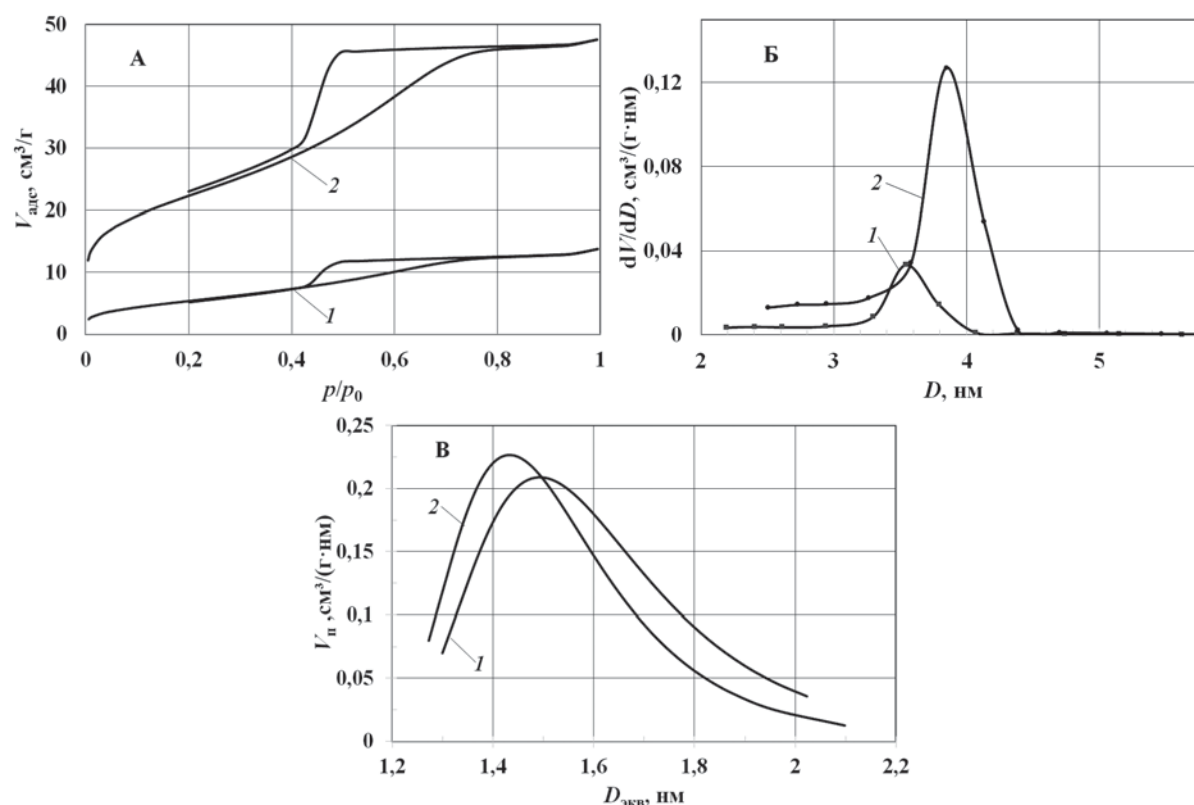


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции (А), распределение пор по размерам (Б) и зависимость объёма микропор от ширины пор ($D_{\text{экв}}$) по методу Дубинина-Астахова (В) композитов на основе SiO_2

Предложена расчётная модель для определения капиллярных сил, действующих между частицами дисперсных компонентов, учитывающая параметры частиц и жидкой среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-03-00861_а.

Литература

- [1] Комаров В.С. Адсорбенты, вопросы теории, синтеза и структуры. Минск.: Белорусская наука, 1997. 287 с.
- [2] Фенелонов В.Б. // Лекции, институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН: <http://www.catalysis.ru>.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО УГЛЯ-НОСИТЕЛЯ НА КАЧЕСТВО ПОГЛОТИТЕЛЯ КУПРАМИТ-М

**Цуканова А.Н.¹, Фарберова Е.А.¹, Лимонов Н.В.²,
Ходяшев Н.Б.¹, Першин Е.А.¹**

¹ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Россия, г. Пермь.
E-mail: angi.tsukanova@gmail.com.

²АО «Сорбент».

С целью исследования влияния параметров пористой структуры активного угля – носителя на сорбционные свойства поглотителя Купрамит-М изготовлена в лабораторных условиях серия образцов активных углей с использованием различных видов связующего при разном составе углеродной основы. Качественные характеристики используемого сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1. Качественные характеристики используемого сырья

| Наименование показателя и обозначение образца угля | Значение показателя для углеродной основы | | Значение показателя для связующего | |
|--|---|-----|------------------------------------|-------|
| | А* | Б** | В*** | Г**** |
| Плотность, кг/м ³ , при 20 °С | — | — | 1162 | 1151 |
| Массовая доля воды, % | — | — | 2,4 | 2,5 |
| Массовая доля кокса, % | — | — | 15,1 | 12,3 |
| Влага общая, % | 3,1 | 7,6 | — | — |
| Массовая доля летучих веществ, % | 27,5 | 6,5 | — | — |
| Зольность, % | 5,4 | 3,9 | — | — |
| Состав угольно-смоляной композиции, % | | | | |
| АГ.1 | 100 | — | 100 | — |
| АГ.2 | 100 | — | — | 100 |

Продолжение Таблицы 1

| | | | | |
|------|----|----|-----|-----|
| АГ.3 | 75 | 25 | 100 | – |
| АГ.4 | 75 | 25 | – | 100 |
| АГ.5 | 50 | 50 | 100 | – |
| АГ.6 | 50 | 50 | – | 100 |

*А – Уголь марки ССОМСШ класса 0-50 мм производства ОАО «УК Кузбассразрезуголь Бачатский угольный разрез»;

**Б – Полукокс фракции 5-25 мм производства ООО «Завод углеродистых материалов» г. Ленинск-Кузнецк;

***В – Каменноугольная смола производства ОАО «Губахинский кокс», г. Губаха;

****Г – Каменноугольная смола производства ОАО «Кокс», г. Кемерово.

Исследованы характеристики пористой структуры полученных образцов активных углей. На основе данных образцов изготовлены образцы поглотителя аммиака и сероводорода Купрамит-М. Характеристики пористой структуры полученных образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Качественные характеристики образцов активного угля и поглотителей

| Наименование показателя | Значение показателя для образца активного угля и поглотителей | | | | | |
|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | АУ.1 | АУ.2 | АУ.3 | АУ.4 | АУ.5 | АУ.6 |
| Суммарный объем пор по воде, см ³ /г | 0,82 | 0,83 | 0,83 | 0,86 | 0,85 | 0,89 |
| Динамическая активность по бензолу, мин, не менее | 69 | 67 | 65 | 61 | 63 | 66 |
| Удельная площадь поверхности по методу БЭТ $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г | 938 | 993 | 866 | 882 | 810 | 846 |
| Предельный объем адсорбционного пространства W_0 , см ³ /г | 0,500 | 0,530 | 0,478 | 0,491 | 0,480 | 0,508 |
| Объем микропор $V_{\text{ми}}$, см ³ /г | 0,452 | 0,465 | 0,421 | 0,422 | 0,400 | 0,413 |
| Объем мезопор $V_{\text{ме}}$, см ³ /г | 0,044 | 0,050 | 0,067 | 0,071 | 0,102 | 0,113 |
| Объем макропор $V_{\text{ма}}$, см ³ /г | 0,320 | 0,300 | 0,352 | 0,368 | 0,370 | 0,382 |

Продолжение Таблицы 2

| Характеристики поглотителей | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|-------|
| Обозначение поглотителя | ПГ.1 | ПГ.2 | ПГ.3 | ПГ.4 | ПГ.5 | ПГ.6. |
| Массовая доля водорастворимой сернокислой меди, % | 13,9 | 13,4 | 12,8 | 12,6 | 12,8 | 12,3 |
| Динамическая активность по аммиаку, мин | 42 | 44 | 41 | 41 | 39 | 37 |
| Динамическая активность по сероводороду, мин | 51 | 54 | 53 | 55 | 51 | 46 |

Образцы поглотителя Купрамит получали методом однократной пропитки активного угля водным раствором сульфата меди с концентрацией 350 г/дм³ и температурой 70 °С. Физико-химические свойства полученных образцов и параметры их пористой структуры представлены на рисунке 1.

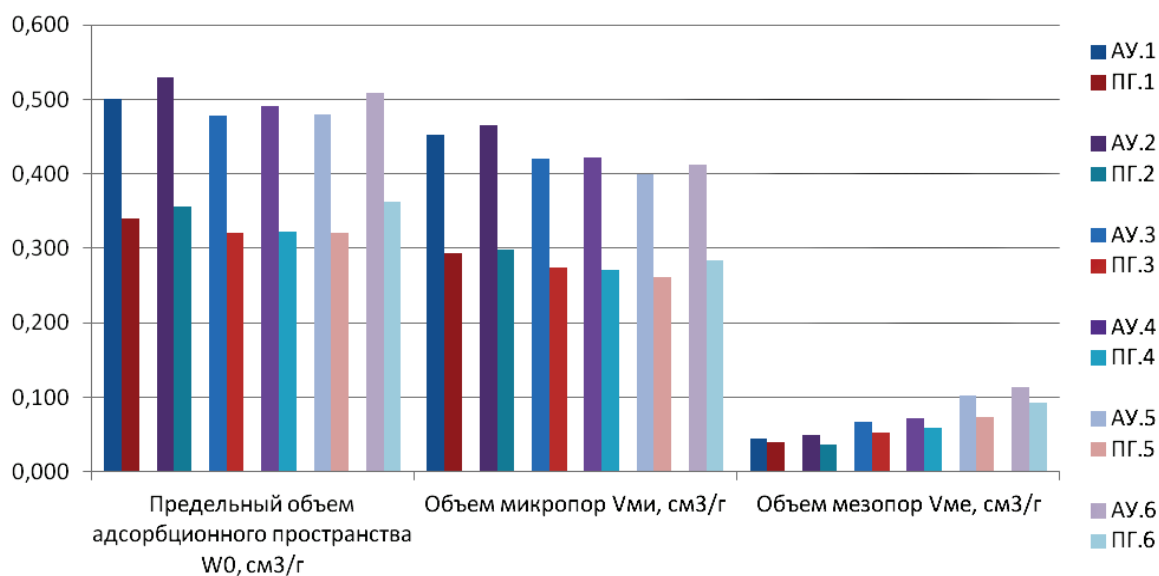


Рис. 1. Сравнительная характеристика параметров пористой структуры образцов активных углей и поглотителей

Показано, что для всех образцов поглотителя характерно одинаковое снижение предельного объема адсорбционного пространства, объема микропор на 30–35 %. Различный характер имеет изменение объема мезопор.

Так, для образцов первой пары снижение составило 11 %, второй – 26 %, третьей – 22 %, четвертой – 17 %, пятой – 27 %, шестой – 19 %.

В результате проведенных исследований установлена взаимосвязь между сырьевыми компонентами производства активных углей, параметрами их пористой структуры и свойствами химического поглотителя аммиака и сероводорода.

Литература

- [1] Глушанков К.В., Кобелева А.Р., Фарберова Е.А. Влияние ультразвуковой обработки на свойства поглотителя аммиака, предназначенного для средств индивидуальной защиты органов дыхания // Химия. Экология. Урбанистика. Тез.докл. Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников. **2017**. С. 472–476.
- [2] Патент РФ 2210429 Поглотитель аммиака и сероводорода и способ его получения, Галкин, Алифанова, Фарберова, Великий.
- [3] Цуканова А.Н., Зорина Е.И., Лимонов Н.В. Получение активных гранулированных углей нового поколения // Химия. Экология. Урбанистика. Тез.докл. Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников. **2019**.
- [4] Ширкунов А.С., Фарберова Е.А., Рябов В.Г., Лимонов Н.В., Зорина Е.И., Великий Е.М. Исследование возможности использования альтернативных видов связующих при производстве гранулированных активных углей // Научно-технический вестник Поволжья. **2013**. С. 316–320.

СИСТЕМА $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ДЛЯ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ И ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Шалыгина Е.С., Михаленко И.И., Чехлова Т.К.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Российский университет дружбы народов, Россия, г. Москва. E-mail: mikhalenko_ii@pfur.ru.

Диоксид титана и диоксид циркония известны своими исключительными свойствами, благодаря которым материалы на основе этих веществ имеют широкие сферы применения. Если содержание TiO_2 в системе $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ колеблется от 42 до 66 %, то на фазовой диаграмме имеется область существования титаната циркония ZrTiO_4 (ширланкита), который является изолятором, а не полупроводником как ZrO_2 и TiO_2 .

Современные методы синтеза позволяют получать ZrO_2 и TiO_2 с различной микроструктурой, пористостью, и размером частиц. Одним из них яв-

ляется гель-метод. В гелевом синтезе наноразмерных TiO_2 и ZrO_2 выделяют прекурсоры-алкоксиды.

Диоксид титана является фотоактивным n-полупроводником. У ZrO_2 фотоактивность существенно меньше. Для повышения фото-каталитической активности и стабилизации низкотемпературных фаз в оксиды вводят допанты. Добавки серебра, меди золота оказались эффективными для усиления фотостимулированной адсорбции [1]. В отличие от фотокатализа адсорбционные процессы с фотостимуляцией изучены мало. Особый интерес представляет бинарный оксид $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$.

Цель работы – синтез гелей ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ и TiO_2 для тестирования их активности в адсорбции после УФ облучения и в фотодеградации растворов 4-нитрофенола и тестовых красителей.

Эксперимент. Прозрачные однородные вязкие органогели были получены по реакции поликанденсации изопророксидов $\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$, $\text{Al}(\text{O-iPr})_3$ в присутствии триэтиленгликоля и изобутанола как регулятора вязкости. После высушивания их подвергли термообработке при 500 °С. Морфологию ксерогелей изучали методом СЭМ (Tescan, Mira3). Степень извлечения (α) и адсорбцию по Гиббсу (Γ) определяли фото- и спектрофотометрическими методами после выдерживания 24 ч адсорбционных систем с образцами без и с облучением длительностью 10 мин под широкополосной УФ лампой. Также исследовали влияние длительности облучения ультрафиолетовым светом адсорбционных систем на степень фотодеградации веществ (деколоризацию растворов).

Рис. 1 демонстрирует текстуру ксерогеля диоксида титана: агломераты размером от 20 до 200 мкм неправильной формы имеют слоистую структуру, в слоях присутствуют соединенные частицы вытянутой и изогнутой (червовидной) формы. TiO_2 имел фазу анатаза (данные РФА).

Для адсорбции 4-нитрофенола большое значение имеет среда. В ряду кислая-нейтральная-щелочная адсорбция увеличивается с переходом молекулы из нейтральной в анионную форму (рис. 2а). Наиболее активный диоксид титана. Эффект от УФ обработки сорбента также зависит образца и среды (рис. 2б), и он наибольший у неактивного ZrO_2 .

Данные таблицы показывают, что адсорбция красителей (Кр) также возрастает в ряду образцов $\text{ZrO}_2 < \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 < \text{TiO}_2$. Облучение оксида снижает адсорбцию Кр, но меньше для TiO_2 . У смешанного оксида адсорбция понижена относительно TiO_2 на ~10 % (МО) и 4 %, 23 % (МС).

Степень фотодеградации обоих красителей при 10 минутной экспозиции практически одинаковая и ряд активности сохраняется. Относительно гомогенной фотодеградации рост α^* составляет 3, 2 и 1,4 раза для TiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ и ZrO_2 соответственно.

Соотношение величин степени фотодеградации красителей МО/МС за счет гетерогенного процесса имеет следующие значения – 2,1 (образец 1), 1,37 (2) и 1,08. На поверхности ZrO_2 в условиях УФ облучения имеется больше в 2 раза кислотных центров (нестехиометрические катионы Zr^{+4} или кислородные вакансии), а у TiO_2 содержание кислотных и основных центров одинаковое. Значения скоростей фотодеградации красителей, нормированные на 1 мин. экспозиции как отклик системы на минимальное УФ воздействие, дают качественно те же результаты.

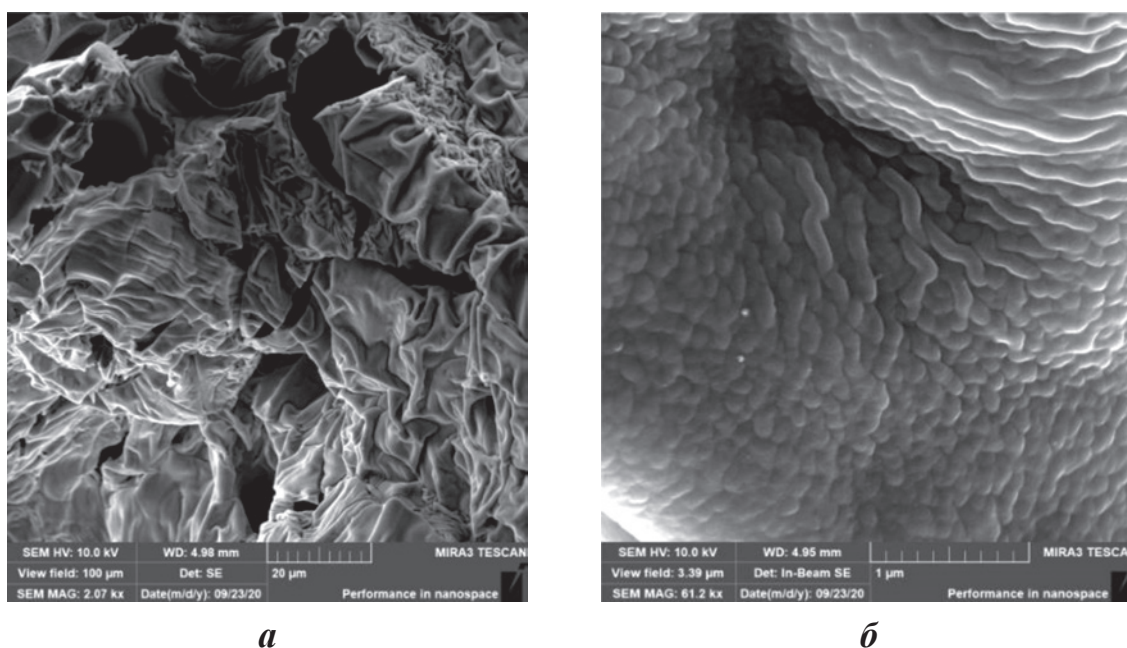


Рис. 1. Микрофотографии частиц ксерогеля TiO_2 (iPr) при увеличении 20 мкм (а) и 1 мкм (б)

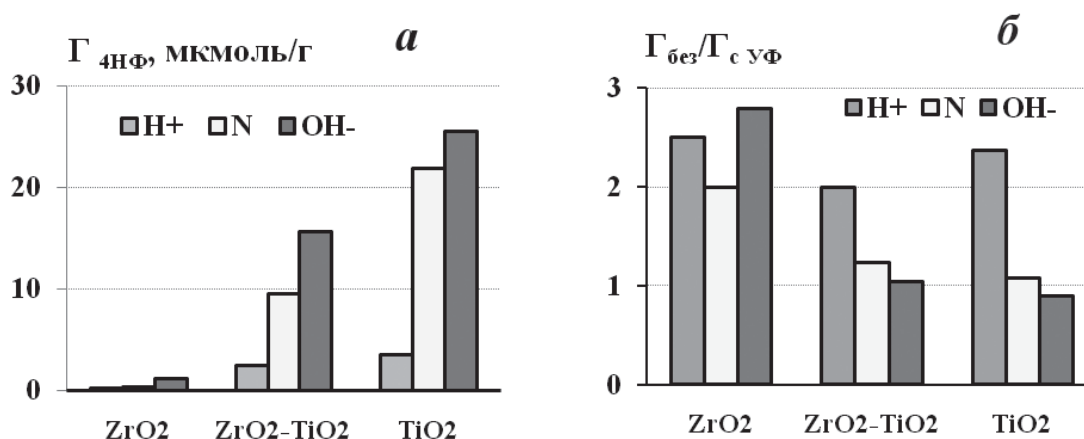


Рис. 2. Адсорбция 4-НФ в кислой, нейтральной и щелочной среде на ксерогелях без УФ обработки (а) и с УФ обработкой 10 минут (б)

Таблица. Адсорбция и скорость фотодеградации красителей при 10 мин экспозиции с образцами 1 – ZrO_2 , 2 – $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, 3 – TiO_2 , 0 – раствор

| Кр | образец | Г, мкмоль/г | | | α^* , % | | | |
|-----------|---------|-------------|------|------|----------------|----|----|----|
| | условия | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 0 |
| МО | без УФ | 8,9 | 12,2 | 13,4 | 33 | 54 | 66 | 14 |
| | с УФ | 7,3 | 11,7 | 13,1 | | | | |
| МС | без УФ | 9,1 | 11,4 | 11,9 | 32 | 52 | 71 | 23 |
| | с УФ | 4,9 | 7,9 | 10,2 | | | | |

Таким образом, в процессе геля синтеза формируются необычные структуры частиц и морфология оксидов. Добавление к диоксиду титана фото-неактивного диоксида циркония приводит к пропорциональному уменьшению адсорбции 4-нитрофенола и непропорциональному уменьшению адсорбции и гетерогенной фотодеградации красителей в присутствии $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ с молярным соотношением 1:1. Линейную зависимость от количества ZrO_2 наблюдали авторы работы [2] при фоторазложении трихлорэтилена.

Литература

- [1] *Mikhaleenko I., Shalygina E., Sisse Vame, Zaev D.* / Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference. On line, Paris 24–26 March **2021** (ANNIC 2021).
- [2] *Kyeong Youl Jung, Seung Bin Park* // Materials Letters. **2004**. V. 58 (s 22–23). P. 2897–2900. doi: 10.1016/j.matlet.2004.05.015.

АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва. E-mail: A.Eltekov@gmail.com.

Кремнеземные мезопористые адсорбенты с однородной регулярной структурой пор находят применение как основа для создания катализаторов, в синтезе ионообменных смол, в качестве структурирующих

прекурсоров для синтеза углеродных адсорбентов, в качестве адсорбентов для очистки воды и концентрирования утилизированных веществ.

В данной работе проведен синтез двух кристаллических кремнеземных адсорбентов с однородной структурой пор, представляющих собой цилиндрические каналы различного диаметра. Были синтезированы адсорбенты типа СБА-15 и МСМ-41, которые различаются природой порообразователя и, следовательно, диаметром каналов пор. Определены параметры их структуры и удельная поверхность по данным низкотемпературной адсорбции азота на установке Gemini 2375 (Микромеритикс, США), малого углового рассеяния и электронной микроскопии [1].

Таблица 1. Характеристики адсорбентов: d_p – диаметр пор, A – удельная поверхность, v_p – объем пор.

| Сорбент | d_p , nm | A , m ² g ⁻¹ | v_p , cm ³ g ⁻¹ |
|---------|------------|--------------------------------------|---|
| СБА-15 | 6,6 | 740 | 0,96 |
| МСМ-41 | 3,4 | 930 | 0,65 |

Особенности химического строения неионогенных ПАВ способствуют их использованию в различных технологических процессах в качестве добавок к моющим средствам, краскам, смазкам и, особенно, в нефтедобыче для повышения нефтеотдачи пластов. Наличие в молекуле неионогенного ПАВ как гидрофильной, так и гидрофобной группы, способствует адсорбции ПАВ из водных растворов и самоорганизации молекул ПАВ в цилиндрических каналах пор кристаллических мезопористых кремнеземных сорбентов.

В настоящей работе хроматографическим методом проведено исследование процесса адсорбции из водных растворов молекул и ассоциатов неионогенного ПАВ *н-октил-тетра-этоксилена* (C₈E₄) в цилиндрических каналах пор СБА-15 и МСМ-41 при 298 и 318 К.

Современная аппаратура для жидкостной хроматографии с высокочувствительными детекторами и компьютерами успешно применяется для физико-химических исследований адсорбции ПАВ на границе раздела фаз жидкость – твердое тело [2, 3]. Хроматографическая установка состояла из насоса К-1001, дегазатора М5000, смесителя, колонки с адсорбентом и рефрактометрического детектора (Кнауер, Германия) и персонального компьютера с программным обеспечением Eurochrom 2000. Из хроматограмм были вычислены изотермы адсорбции и термодинамические параметры процесса взаимодействия молекул неионогенного ПАВ *н-октил-тетра-этоксилена* в цилиндрических каналах пор адсорбентов. Для опи-

сания экспериментальных изотерм адсорбции C_8E_4 в цилиндрических каналах пор СБА-15 и МСМ-41 в начальной области равновесных концентраций, где изотермы адсорбции близки к линейным, было использовано уравнение изотермы адсорбции Генри [3, 4].

Таблица 2. Параметры адсорбции C_8E_4 при 298 К.

| ПАВ | Сорбент | $\Gamma_{at csac},$ $\mu\text{mol m}^{-2}$ | $csac,$ mmol L^{-1} | $K_H,$ $\mu\text{L m}^{-2}$ | $\Delta G^0,$ kJ mol^{-1} | $-\Delta H^0,$ kJ mol^{-1} |
|----------|---------|---|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|
| C_8E_4 | СБА-15 | 0,58 | 3,27 | 197,7 | –13,1 | –20,4 |
| C_8E_4 | МСМ-41 | 0,15 | 4,35 | 47,3 | –9,6 | (–32) |

$(-\Delta H^0)$ для C_8E_4 в порах МСМ-41 было измерено с помощью проточного калориметра.

Анализ в табл. 2 параметров взаимодействия водных растворов C_8E_4 в каналах мезопор СБА-15 и МСМ-41 показал, что процесс агрегации молекул ПАВ начинается раньше на более узкопористом сорбенте МСМ-41 и значение энтальпии для этого сорбента также выше. Однако величины адсорбции и константы уравнения для МСМ-41 ниже, чем для СБА-15, что может быть связано со стерическими затруднениями проникновения молекул и ассоциатов C_8E_4 в более узкие каналы пор МСМ-41.

Для описания экспериментальных изотерм адсорбции C_8E_4 в каналах мезопор СБА-15 и МСМ-41 в широкой области равновесных концентраций было использовано общее уравнение изотермы адсорбции ПАВ [4].

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} k_1 C ((1/n) + k_2 C^{n-1})}{1 + k_1 C (1 + k_2 C^{n-1})}$$

где Γ и Γ_{∞} – величина адсорбции при равновесной концентрации C и максимальная величина адсорбции, k_1 и k_2 – константы уравнения, n – агрегационное число.

Таблица 3. Параметры уравнения изотермы адсорбции C_8E_4 при 298 К

| ПАВ | Сорбент | $k_1,$ L mmol^{-1} | $k_2,$ $(\text{L mmol}^{-1})^n$ | $\Gamma_{\infty},$ $\mu\text{mol m}^{-2}$ | n |
|----------|---------|--------------------------------|------------------------------------|--|------|
| C_8E_4 | СБА-15 | 0,240 | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | 3,5 | 5,0 |
| C_8E_4 | МСМ-41 | 0,284 | $2,9 \cdot 10^{-8}$ | 2,3 | 11,1 |

Приведенные в табл. 3 максимальные величины Γ_{∞} адсорбции C_8E_4 для СБА-15 выше, чем для МСМ-41, при этом превышение значения агрегационного числа n для МСМ-41 по сравнению с СБА-15 указывает на уплотнение молекул ПАВ в более узких каналах пор этого сорбента.

Литература

- [1] Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. // тез.докл. ИОНИТЫ-2011, Воронеж: Изд.-полиграф. центр. Научная книга, **2011**. С. 216.
- [2] Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. // тез.докл. VI Всерос. Каргинская конф., Москва **2014**. С. 656.
- [3] Eltekov A.Y., Findenegg G.H. // J. Chromatogr. A. **2007**. V. 1150. P. 236.
- [4] Eltekov A.Yu. // Sorption and chromatography processes. **2015**. V. 15. P. 456.

АДСОРБЦИИ ПРОТЕИНОВ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Эльтеков А.Ю., Эльтеков Ю.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. E-mail: A.Eltekov@gmail.com.

Изучение адсорбции протеинов пористыми кремнеземами представляет значительный интерес для возможности определения конформации макромолекул биополимеров в объемном растворе.

В данной работе изучена адсорбция бычьего сывороточного альбумина (БСА) из водных растворов кремнеземными различной пористости. Эксперименты проводились при 293 и 313 К с целью оценки размеров самоорганизованных структур макромолекул белков в объемном водном растворе, а также влияния температуры на адсорбционное поведение макромолекул белков.

Глобулярный белок – бычий сывороточный альбумин (БСА) (Serva, Германия) с молекулярной массой 67000 и размером глобул $11,6 \times 2,7 \times 2,7$ нм был использован без дополнительной обработки. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. В качестве кремнеземных адсорбентов различной пористости были взяты коммерческие силикагели КСМ, КСК2, СО95, силохром С80 и пористые стекла ПС. Изотермы адсорбции альбумина из водных растворов кремнеземами измеряли статическим методом. Величину избыточной адсорбции альбумина Γ рассчитывали по формуле $\Gamma = (C_0 - C)V/mS$, где C_0 и C – исходная и равновесная концентрации водного раствора белка, соответственно, V – объем водно-

го раствора белка, m и S – масса и удельная поверхность кремнеземного адсорбента [1, 3].

Было показано, что величины избыточной адсорбции белка в значительной степени определяются размерами пор кремнеземных адсорбентов. Тот факт, что избыточная адсорбция БСА из водных растворов на отрицательно заряженной поверхности пористого кремнезема отрицательна, можно объяснить электростатическим отталкиванием белковых макромолекул и ситовым эффектом (отрицательно заряженные сольватированные макромолекулы БСА, средний размер которых при 313 К превышает 11 нм, не могут проникнуть в поры кремнеземов с соизмеримыми входными отверстиями). Как результат в порах адсорбента накапливаются молекулы воды, что приводит к увеличению концентрации макромолекул БСА в объемном растворе. Ситовые эффекты наблюдались и при взаимодействии макромолекул полистирола с мезопористыми кремнеземами [2, 3].

Изучение адсорбции протеинов из водных растворов кремнеземными адсорбентами позволило оценить влияние пористой структуры на самоорганизацию макромолекул белка. Сравнение видимых размеров белковых макромолекул, рассчитанных по изотермам адсорбции и полученных по рентгеноструктурным данным, позволяет предположить, что образуются адсорбционные слои, прочно (необратимо) связанные с поверхностью вблизи отверстий пор. Эти слои препятствуют или полностью блокируют миграцию макромолекул в полости размером менее 20 нм для БСА. Самоорганизация адсорбционных слоев может быть обусловлена гидратными взаимодействиями гидрофобных групп макромолекул и электростатическими взаимодействиями, приводящими к образованию электрического двойного слоя. Эффективные размеры макромолекул БСА, рассчитанные без учета толщины адсорбционных слоев и электростатического отталкивания, могут быть завышены в 2–3 раза. Рассмотрен вклад ассоциации белковых молекул, накопленных вблизи отверстий мезопор в адсорбенте.

Литература

- [1] Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов **2010**. Т. 46. С. 56.
- [2] Eltekov A.Yu. // J. Chromatography A. 2005. V. 1100. P. 15.
- [3] Eltekov A.Yu., Eltekov Yu.A. // Sorption and Chromatography Processes **2018**. V. 18. P. 810.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОСЕРНИСТОГО НЕФТЯНОГО КОКСА

Юхно Д.С., Ермак А.А.

*УО «Полоцкий государственный университет», Республика Беларусь,
г. Новополоцк. E-mail: D.Yukhno@pdu.by.*

В настоящее время мировая экономика ориентирована на развитие процессов, углубляющих переработку нефти, и новые мощности по процессу замедленного коксования вводятся в Российской Федерации и соседних странах.

При переработке сырья с большим содержанием серы образуется низкосортный высокосернистый кокс. Такой кокс имеет низкую стоимость, и предприятия сталкиваются с трудностями при его реализации. Кроме того, в ряде государств имеются ограничения или невозможность использования нефтяного кокса.

Сернистый и высокосернистый нефтяной кокс может применяться в различных областях народного хозяйства. Увеличение мощностей коксования в совокупности с утяжелением нефти приведет к росту объема производства высокосернистого нефтяного кокса, который имеет низкую стоимость и трудность сбыта для производителей, с одной стороны, финансовую, с другой – на фоне общего ужесточения требований к качеству сырья у импортеров.

К настоящему времени существуют следующие направления переработки сернистого нефтяного кокса [1–3].

Одним из таких путей является получение на основе нефтяного кокса сорбентов различного назначения.

Уже существует технология получения углеродного сорбента на основе нефтяного кокса методом парогазовой активации. В качестве связующего материала используются нефтяные пеки. Содержание пека, обеспечивающего необходимую прочность гранул, составляет 30 % в его смеси с нефтяным коксом. Данная технология заключается в смешивании нефтяного кокса с пеком в присутствии растворителя, формовании полученной смеси, карбонизации и последующем активировании гранул водяным паром. Предварительные испытания полученного активированного углеродного материала показали возможность его использования, например, при очистке сточных вод от фенола [4].

В настоящее время ведется поиск новых эффективных методов активирования нефтяного кокса. Разработан способ получения углеродного адсорбента совместной карбонизацией сырого нефтяного кокса и гидроксида калия. Полученный продукт представляет собой порошкообразный материал

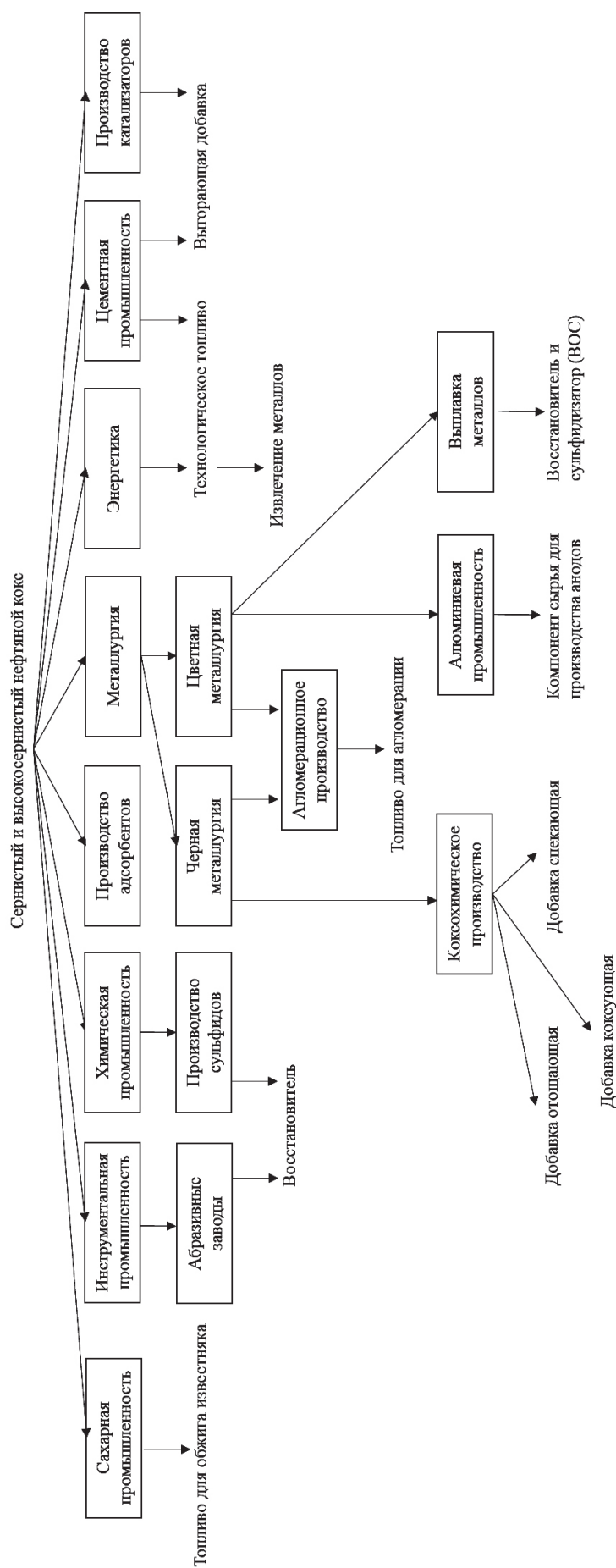


Рис. 1. Области применения сернистого нефтяного кокса

с низкой насыпной плотностью [5]. Разрушение исходных гранул в процессе карбонизации является недостатком метода щелочной активации. Для решения проблемы получения гранулированных и формованных сорбентов на основе метода щелочной активации предпринимаются попытки по использованию связующих материалов. Например, в качестве недорогого способа приготовления формованного углеродного адсорбента предлагается совместная карбонизация активированного гидроксидом калия сырого нефтяного кокса и нефтяного пека в качестве связующего материала [6].

Одним из направлений получения углеродного сорбента на основе нефтяного кокса является его химическая активация. В зависимости от используемых при активации реагентов такие сорбенты находят применение в качестве катализаторов, носителей для катализаторов, селективных адсорбентов в различных областях, например, нефтепереработке и др. Наибольший интерес для извлечения тяжелых металлов из различных водных растворов, а также приготовления нанесенных катализаторов представляют поверхностные кислородные группировки [7–8]. В качестве окисляющих агентов используется, например, концентрированная азотная кислота. В результате такие окисленные активные угли приобретают специфические свойства обмена катионов [7].

Практически, процесс получения активированных углей химической активацией сводится к дегидратации углеродсодержащего материала. В качестве активирующих агентов могут применяться серная кислота, фосфорная кислота, хлорид цинка, сульфид калия, роданид калия, карбонаты щелочных металлов, щелочи (преимущественно гидроксид калия) [4, 7, 9]. Однако, химической обработкой также возможно привить к углеродным материалам различные функциональные группы (SO_3H , PO_3H_2 , COOH , NH_2 и др.) с получением в конечном итоге ионитов с уникальными свойствами. Например, сульфированные активные угли можно получить путем дополнительной обработки окисленных азотной кислотой образцов дымящейся серной кислотой [10].

Для получения активных углей с улучшенными характеристиками (с заранее заданной пористой структурой) в качестве добавок к нефтяному коксу возможно использовать пористые сополимеры или смолы сферической грануляции. Однако, как известно, для таких материалов необходимо применять так называемую «химическую» карбонизацию, основанную на структурирующем (сшивающем) действии некоторых химических веществ. В результате «химической» карбонизации кроме дополнительной сшивки цепей протекает прививание функциональных групп и окисление. Последнее обстоятельство обеспечивает эффективную карбонизацию такого материала при термообработке – удаление кислород- и серосодержащих продуктов приводит к дополнительной сшивке углеродных цепей и, в конечном итоге, к повышенному выходу карбонизированного продукта по углероду [7].

Таким образом, использование нефтяного кокса для производства пористых материалов позволяет не только решить проблемы трудности его сбыта и рациональности применения, но и создать востребованные для народного хозяйства материалы, в т.ч. с уникальными свойствами.

Литература

- [1] Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М.: Химия. **1980**. 272 с.
- [2] Валявин Г.Г., Запорин В.П., Габбасов Т.И., Калимуллин Т.И. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению // Территория нефтегаз, 2011 г. №8. с. 44–48.
- [3] Хайрутдинов И.Р., Жирнов Б.С., Аршишкин И.М. Аспекты применения сернистого нефтяного кокса в производстве цемента // Башкирский химический журнал, **2012**. Т. 19. №4. с. 215–219.
- [4] Тагиров М.А. Технология получения активированного углеродного материала на основе нефтяного кокса: дисс. ... канд. тех. наук: 05.17.07 / Тагиров Марат Анварович. Уфа, 2014. 110 с.
- [5] Кугатов П.В., Кусалиев А.В., Жирнов Б.С. Получение углеродного адсорбента на основе сырого нефтяного кокса путем совместной карбонизации с гидроксидом калия // Кокс и химия, **2019**. № 1. с. 23–28.
- [6] Кугатов П.В., Жирнов Б.С. Формованный углеродный адсорбент на основе активированного гидроксидом калия нефтяного кокса // Химия и технология топлив и масел, **2020**. №3. с. 22–25.
- [7] Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах – М.: Издательская группа «Граница», **2011**. 496 с., ил.
- [8] Кугатов П.В. Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов // Башкирский химический журнал, **2011**. Т. 18. № 1. с. 98–105.
- [9] Белецкая М.Г. Синтез углеродных адсорбентов методом термохимической активации гидролизного лигнина с использованием гидроксида натрия: дисс. ... канд. тех. наук: 05.21.03 / Белецкая Марина Геннадьевна. Архангельск, **2014**. 153 с.
- [10] Сыч Н.В., Котинская Л.И., Купчик Л.А., Викарчук В.М. Получение и свойства сульфированных катализаторов на основе промышленного угля Aquasarb для гидролиза сахарозы // Катализ и нефтехимия, **2017**. №26. с. 88–91.

АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕСКОВ И ИХ БАРЬЕРНЫЕ СПОСОБНОСТИ В ЗАЩИТЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т.

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, г. Иркутск. E-mail: ayakovistu@mail.ru.

Окружающая среда подвергается загрязнению различными веществами из-за непрерывного процесса глобализации. К типичным поллютантам,

обуславливающим загрязнением, относятся ионы металлов, поверхностно-активные вещества (ПАВ), нефтепродукты и т.д. [1].

Пески, почвы являются объектами, которые непосредственно оказываются подверженными загрязняющим воздействиям.

Цель работы: оценка адсорбционной и экозащитной способности песков, отобранных в прибрежных зонах Вьетнама. Подробные характеристики песков представлены ранее [2]. Используемые пески состоят в основном из кварца и небольшого количества корунда: песок А (98,38 % SiO_2); песок Б (89,93 % SiO_2); песок Г (98,99 % SiO_2); песок К (89,11 % SiO_2).

Эффективность адсорбции R и величину адсорбции A рассчитывали по формулам: $A = \frac{C_0 - C_P}{m} V$ и $R = \frac{C_0 - C_K}{C_0} 100 \%$, где C_0 , C_K и C_P – начальная, конечная и равновесная концентрации раствора; m – масса песка; V – объём раствора.

В данной работе представлены некоторые результаты обобщения адсорбционных исследований песков (рис. 1–2).

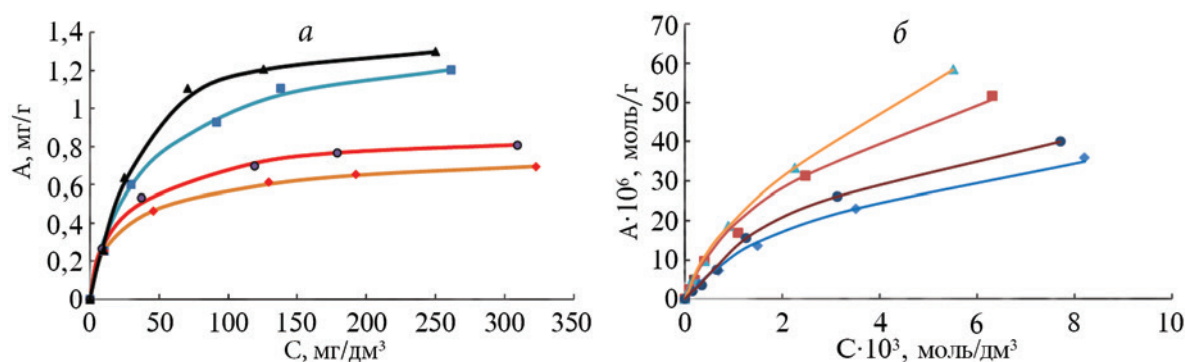


Рис. 1. Адсорбционные характеристики песков по отношению к ионам Fe (III) (а) и ПАВ (б): ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К

Рис. 1(а) представляет изотермы адсорбции ионов Fe (III) на песках. В рассмотренном диапазоне концентраций изученные изотермы имеют типичный ленгмюровский характер с A_∞ (мг/г) песков А; Б; Г; К составляют 1,203; 0,694; 1,298; 0,807 соответственно.

На рис. 1(б) – изотермы адсорбции ПАВ на примере тетрадецилсульфата натрия. Очевидно, изотермы имеют типичный ленгмюровский характер с высокими коэффициентами корреляции $R^2 > 0,99$. Константа A_∞ изотермы адсорбции по модели Ленгмюра адсорбции ПАВ на песках А; Б; Г; К составляют 71,931; 55,611; 101,915; 61,697 (10^{-6} моль/г) соответственно.

На рис. 2(а) показана степень удаления Ni(II) при этом может быть практически полной (выше 99 %) при небольших скоростях стока (до 0,5 мл/мин). При повышении скорости пропускания раствора через слой песка происходит снижение данного показателя.

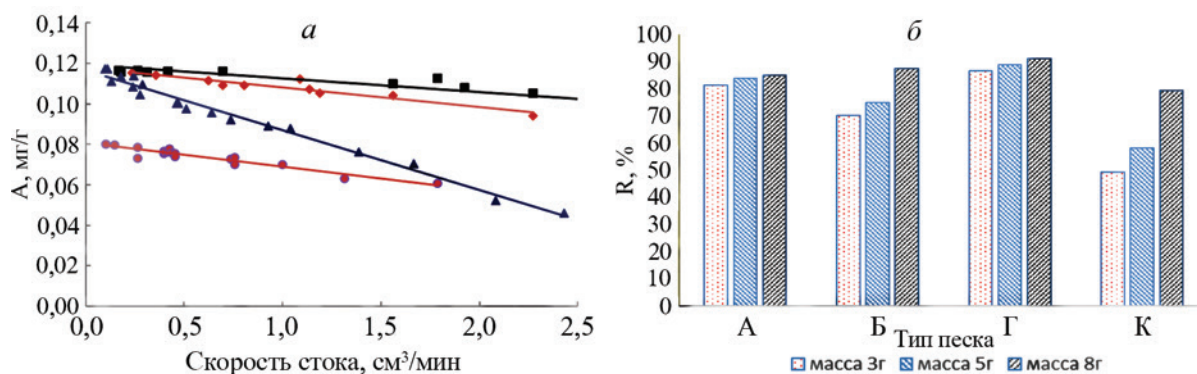


Рис. 2. Адсорбционные характеристики песков по отношению к ионам Ni (II) (а) и нефтепродуктам (б)

На рис. 2(б) – степень извлечения моторного смазочного масла (МСМ) из водной эмульсии через слои песка разной высоты при начальной концентрации МСМ $C_0 = 23,70$ мг/л. Видно, что пески обладают неплохой способностью к удерживанию нефтепродуктов, в слое песка до 10 см удерживается более 80 % МСМ. Содержание кварца в песке является важным фактором при рассмотрении механизма сорбции. Изменение максимальной удерживаемости песков по отношению к МСМ симбатно тенденции содержания кварца в песках в порядке $K < B < A < G$.

Анализ результатов показывает, что песок Г с самым высоким содержанием SiO_2 обладает наилучшей способностью и удерживанием вредных веществ – ионов металлов, нефтепродуктов и ПАВ.

Полученные результаты свидетельствуют о значимости экологической роли прибрежных песков в процессах поддержания равновесия в природе. Однако у разных песков способность удерживать вредные вещества различна. Эти различия связаны с геохимической и гранулометрической неоднородностью песков, отражающей их местонахождение. По своим природным качествам пески из прибрежных частей Вьетнама способны исполнять роль экозащитных барьеров для нижележащих почв и подземных вод.

Литература

- [1] Мельцаев И.Г., Сорокин А.Ф., Андрианов С.Г., Осипов А.М. Экология: природопользование, инженерная защита окружающей среды. Иваново: Ивановский гос. энерг. ун-т. **2008**. 552 с.
- [2] Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. // Рос. хим. ж. **2020**. Т. 64, №2. С. 80–84.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

**Ярусова С.Б., Панасенко А.Е., Сомова С.Н., Терминов С.А.,
Гордиенко П.С., Земнухова Л.А., Паротькина Ю.А.**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, г. Владивосток. E-mail: yarusova_10@mail.ru.

Применение силикатов $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2$ и гидросиликатов $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ кальция в качестве сорбентов тяжелых металлов, органических красителей, микроорганизмов привлекает внимание многих исследователей [1–4].

При этом следует отметить, что для синтеза силикатов кальция применяют широкий спектр кальций- и кремнийсодержащих соединений, не только природных, но и в виде различных отходов. Преимуществом синтетических аналогов данных соединений является их стабильный и регулируемый состав.

Ранее авторами данной работы показана возможность получения синтетических силикатов и алюмосиликатов из растительных отходов в виде рисовой соломы, используемой в качестве кремнийсодержащего компонента. Исследованы сорбционные свойства получаемых материалов [5–7].

Целью данной работы является сравнительное исследование сорбционных свойств сорбентов на основе силиката кальция (далее – СК), полученных в модельной системе $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (далее – модельный СК) и из рисовой соломы (далее – РС СК), по отношению к ионам стронция и к метиленовому синему.

Синтез исследуемых образцов проводили из водных растворов при 20°C по методикам, описанным в работах [7, 8].

Опыты по сорбции ионов Sr^{2+} проводили в статических условиях при 20°C и соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж, равном 1:400, из водных растворов хлорида стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией ионов Sr^{2+} 1–100 мкг·мл⁻¹. Содержание ионов Sr^{2+} в исходных растворах и фильтратах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo Scientific, США) по аналитической линии 460.7 нм. Предел обнаружения ионов стронция в водных растворах составляет 0.002 мкг·мл⁻¹.

Исследование сорбции метиленового синего (МС) из водных растворов проводили в статических условиях при температуре 25°C (соотношение сорбент: раствор 1:200). Концентрация красителя 80.8–841.6 мг·л⁻¹. Для измерения оптической плотности раствора использовали спектрофотометр ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм.

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные образцы являются рентгеноаморфными. В образцах присутствует фаза кальцита CaCO_3 , что связано с карбонизацией гидроксида кальция, который, в свою очередь, образуется при взаимодействии аморфного силиката кальция с водой и растворенным в ней углекислым газом.

На рисунке представлены изотермы сорбции ионов Sr^{2+} и метиленового синего исследуемыми сорбентами.

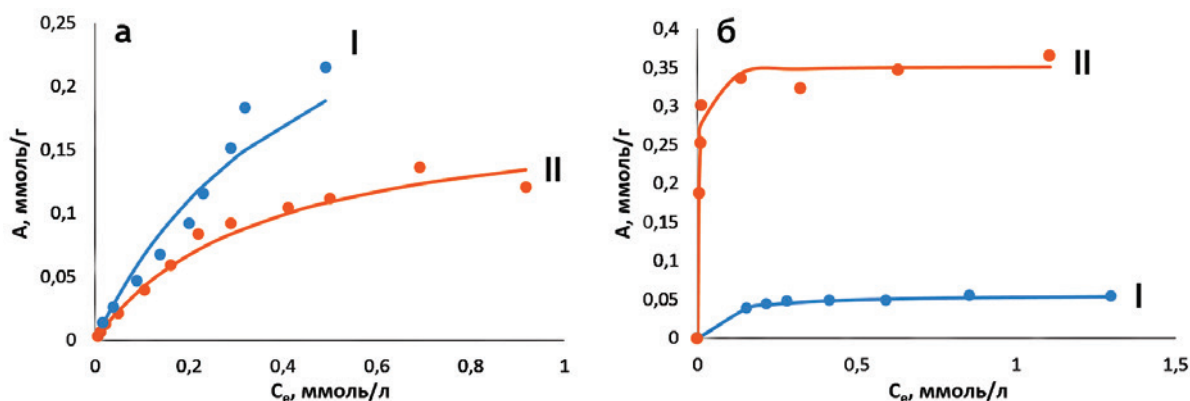


Рис. Изотермы сорбции ионов Sr^{2+} (а) и метиленового синего (б) сорбентами на основе силиката кальция:

I – модельный СК, II – РС СК

Для оценки сорбционных свойств полученные изотермы анализировали в координатах уравнения Ленгмюра. Найденные графическим способом параметры уравнения Ленгмюра в таблице.

Таблица. Параметры уравнения Ленгмюра, полученные при анализе изотерм сорбции ионов Sr^{2+} и метиленового синего исследуемыми сорбентами

| Образец | | Параметры уравнения Ленгмюра | | |
|--------------|------------------|---|--|-------|
| | | $A_{\text{max}}, \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ | $k, \text{ л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ | R^2 |
| Модельный СК | Sr^{2+} | 0,367 | 2,154 | 0,99 |
| | МС | 0,057 | 14,11 | 0,95 |
| РС СК | Sr^{2+} | 0,187 | 2,797 | 0,99 |
| | МС | 0,3521 | 281,2 | 0,97 |

Из представленной таблицы видно, что модель Ленгмюра является подходящей для описания сорбции ионов Sr^{2+} и метиленового синего исследуемыми сорбентами, о чем свидетельствуют соответствующие коэффи-

циенты корреляции. Полученные данные показывают определенные различия в величинах максимальной сорбционной емкости между образцами, как при сорбции ионов Sr^{2+} , так и при сорбции МС. При этом наиболее существенные различия наблюдаются при сорбции МС: образец, полученный из отходов растительного производства, характеризуется большим значением сорбционной емкости, что, возможно, связано с наличием органической компоненты в составе образца. Более детально изучить механизмы сорбции, зависимость сорбционных свойств от состава сорбентов, условий их синтеза, а также наличия солевого фона планируется в дальнейших исследованиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002.

Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления») – 21-03-460-12 и 21-03-460-14.

Литература

- [1] Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A., Mendham A.P. // Waste Management. **2006**. Vol. 26. pp. 260–267.
- [2] Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Юдаков А.А., Азарова Ю.А., Яцук Р.Д. // Химическая технология. **2015**. Т. 16. № 10. С. 620–624.
- [3] Maeda H., Ishida E.H. // Journal of Hazardous Materials. **2011**. Vol. 185. pp. 858–861.
- [4] Ярусова С.Б., Сомова С.Н., Харченко У.В., Гордиенко П.С., Беленева И.А. // Журнал неорганической химии. **2021**. Т. 66. № 8. DOI: 10.31857/S0044457X21080316.
- [5] Ярусова С.Б., Панасенко А.Е., Гордиенко П.С., Земнухова Л.А., Азарова Ю.А. // Неорганические материалы. **2019**. Т. 55. № 3. С. 336–342.
- [6] Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Панасенко А.Е., Баринев Н.Н., Земнухова Л.А. // Журнал физической химии. **2019**. Т. 93. № 2. С. 278–283.
- [7] Панасенко А.Е., Ярусова С.Б., Терминов С.А., Телушко М.С., Гордиенко П.С., Земнухова Л.А. // Материалы Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», г. Москва, 23–27 ноября 2020 г. Т. II – М. : Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020 г. С. 181–184.
- [8] Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Охлопкова А.А., Данилова С.Н., Силантьев В.Е., Буравлев И.Ю., Жевтун И.Г., Достовалов Д.В., Пашина Е.В. // Химическая технология. **2019**. Т. 20. № 14. С. 661–666.

Секция 2.

Синтез, исследование и технология 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.

SELECTION OF A HETEROGENEOUS SYSTEM OF THE HOMO-CONDENSATION OF METHYLETHYLKETONE

Afaunov A.A., Martsinkevich E.M., Medvedeva A.S., Bruk L.G., Flid V.R.

MIREA – Russian technological university, Moscow.

E-mail: afaunov@mirea.ru.

Currently, in the conditions of deterioration of the environmental situation in the world, more and more attention is paid to the development of areas that include rational use of raw materials. Thus, for example, the associated petroleum gas (APG), which is formed during oil production, can serve as a source of valuable chemicals, and not just be burned, as is the case now. In this regard, the directions for processing APG, which include lower alkanes, are very promising [1]. Their use can be expanded through the development of new efficient and environmentally friendly processes for processing of existing gas feedstock of complex and variable composition (including refinery gases) into valuable products and semi-products of organic synthesis. When solving this problem, aldol condensation reactions can be considered as one of the stages of associated gas processing.

Aldol condensation reactions are of great interest from the point of view of the formation of carbon-carbon bonds with the production of new, larger organic molecules, which can find their application in a wide variety of chemical industries. A rightful place in this area is occupied by the reactions of aldol condensation of aldehydes and ketones. Lower aldehydes and ketones are used to obtain monomers and intermediate products of organic synthesis, can be used as valuable additives to oils and fuels [2].

At the first stage, the aldol condensation of methyl ethyl ketone (MEK), which is obtained from the butane-butylene fraction of APG, was carried out. When SKT activated carbon is used as a heterogeneous catalyst, the main products are branched C8 unsaturated ketones. Then it was decided to carry out the condensation of MEK in a hydrogen stream, which made it possible to increase the selectivity of the process due to the hydrogenation of unsaturated ketones. During the study, it was found that the most effective catalyst for this process is palladium deposited on SKT activated carbon. This catalyst makes it possible to obtain 5-methyl-3-heptanone with a selectivity of more than 85%. The effect of the palladium/activated carbon ratio was investigated, as well as the effect of the reaction temperature on the process parameters.

Literature

- [1] Nikitin A.V., Ozerskii A.V., Afaunov A.A., Sedov I.V., Savchenko V.I. and Arutyunov V.S. Effect of hydrogen addition on oxidative cracking of ethane // Russian Journal of Applied Chemistry, **2018**, Vol. 91, No. 11, p. 1765–1770.
- [2] Martsinkevich E.M., Bruk L.G., Dashko L.V., Afaunov A.A., Flid V.R., Sedov I.V. Catalytic reactions of homo- and cross-condensation of ethanal and propanal // Petrochemistry, **2018**, T. 58, No. 6, p. 686–689.

Cu-CHA FOR NO_x SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION: INSIGHTS INTO Cu SPECIATION AND REACTION MECHANISMS BY IN SITU SPECTROSCOPIC TECHNIQUES

Berlier Gloria

Department of Chemistry, NIS Centre of Excellence and INSTM Reference Center, University of Turin, Via P. Giuria 7, 10125 10 Torino (Italy).

The Selective Catalytic Reduction with ammonia (NH₃-SCR) reaction is at the basis of one of the most important technologies for the abatement of NO_x emissions from diesel engines. Small pore Cu-exchanged chabazite (Cu-CHA) is the catalyst of choice for diesel engines SCR, thanks to the good performance and hydrothermal stability over a wide range of temperatures.¹ Moreover, the structural simplicity of chabazite, allowing for very sophisticated experimental and computational studies, makes this zeolite a model system to solve fundamental issues of structure-activity correlations in the wider context of transition metal-exchanged zeolites.²

Many aspects about the nature of the catalytic active sites, surface reaction intermediates, rate determining-steps and reaction mechanism are still lively debated in the literature, regarding both the reduction (Cu^{II} to Cu^I transformation in the presence of NO/NH₃ mixture) and slow oxidation (Cu^I to Cu^{II} in the presence of NO/O₂, implying the activation of O₂ molecule) half cycles.^{3,4,5} This contribution aims at improving the understanding of specific aspects of the NH₃-SCR reaction (speciation of Cu species during the reaction at different temperatures, formation and dynamic transformation of intermediates) by applying a multi-technique spectroscopic approach, supported by DFT calculations and multivariate curve resolution (MCR) analysis.

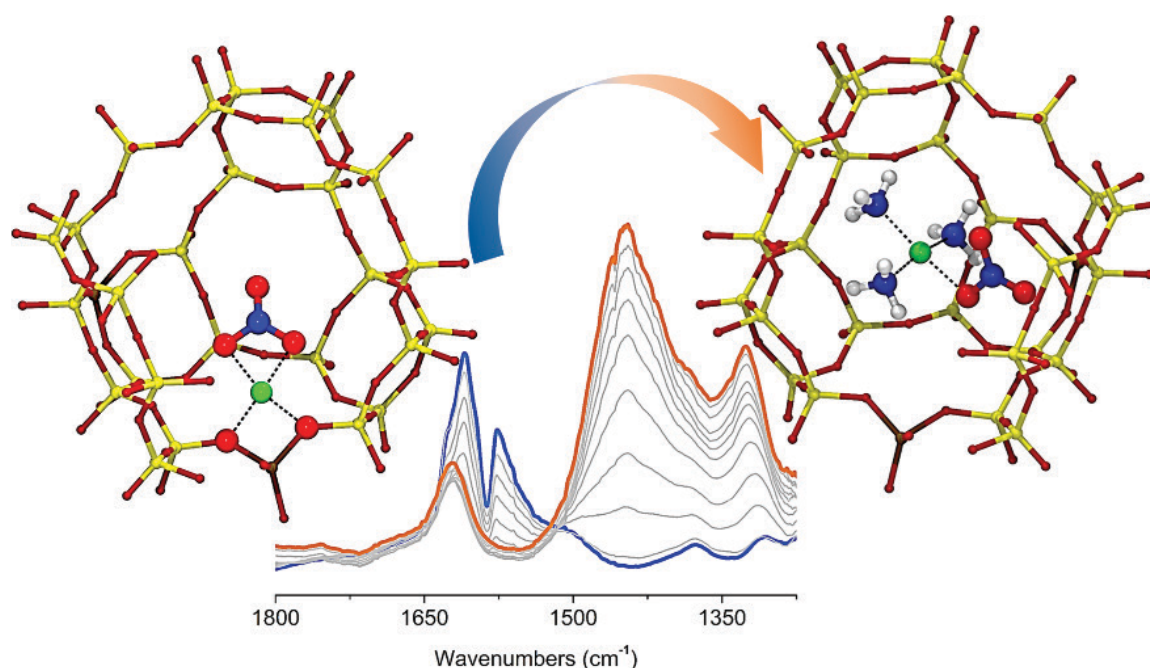


Fig. 1. Pictorial representation of the detachment of framework interacting Cu-nitrates in Cu-CHA in a NO/NH₃ flow at 50 °C, and corresponding in situ FTIR spectra, showing the formation of mixed-ligand mobile [Cu^{II}(NH₃)₃(NO₃)]⁺ complexes

The speciation of Cu^I/Cu^{II} ions in the presence of the SCR mixture was studied in the 150–400 °C range by combining X-ray absorption and emission spectroscopies, and correlated to the catalytic activity measured in the same conditions. EXAFS data (supported by XES information on the nature of the ligands surrounding Cu ions) showed a change in the second shell environment by increasing the reaction temperature, passing from ‘mobile’ NH₃-solvated Cu^I/Cu^{II} complexes to framework coordinated Cu^{II} ions, with nitrates or OH[−] extra-ligands. These data are in agreement with a different reaction pathway at low and high temperature (below and above 200 °C).⁵

Information about Cu^{II} reducibility by NH₃ and corresponding speciation was obtained by temperature-programmed desorption (TPD) and surface reaction (TPSR) by XAS/UV-Vis studies. The formation and reactivity of Cu-nitrates (debated in the literature about their role in the SCR reaction), was followed at low temperature by a multi-technique approach, supported by DFT. Figure 1 pictorially schematizes the reaction of framework-anchored Cu^{II}-nitrates at 50 °C with NH₃, as followed by FTIR spectroscopy.

This contribution shows the potentiality of a multi-technique in situ approach (FTIR, XAS, XES, DR UV-Vis), supported by DFT calculations and MCR analysis, in pinpointing the properties, dynamics and distribution as a function

of the experimental conditions, of Cu species involved in the interaction with the SCR gas mixture. The data acquired and elaborated in many years of work in collaboration with H. Topsøe, and more recently Umicore Denmark ApS, represent consistent pieces to solve the intriguing puzzle of the SCR chemistry in Cu-zeolites, at the boundaries between homogeneous and heterogeneous catalysis.

References

- [1] Beale A.M., Gao F., Lezcano-Gonzalez I., Peden C.H.F., Szanyi J. // Chem. Soc. Rev. **2015**, Vol. 44, P. 7371.
- [2] Borfecchia E., Beato P., Svelle S., Olsbye U., Lamberti C., Bordiga S. // Chem. Soc. Rev. **2018**, Vol. 47, P. 8097.
- [3] Colombo M., Nova I., Tronconi E. Catal. Today **2012** Vol. 197 P. 243.
- [4] Janssens T.V.W., Falsig H., Lundegaard L.F., Vennestrom P.N.R., Rasmussen S.B., Moses P.G., Giordanino F., Borfecchia E., Lomachenko K.A., Lamberti C., Bordiga S. Godiksen A., Mossin S., Beato P. // ACS Catal. **2015**, Vol. 5, P. 2832–2845.
- [5] Paolucci C., Khurana I., Parekh A. A., Li S. C., Shih A. J., Li H., Di Iorio J. R., Albarracin-Caballero J. D., Yezerets A., Miller J. T., Delgass W. N., Ribeiro F. H., Schneider W. F., Gounder R. // Science **2017**, Vol. 357, P. 898.

ADSORPTION-OXIDIZING PROPERTIES OF ACTIVE CARBONS FROM TECHNOLOGICAL LIGNOSULPHONATES

Bratchikova I.G., Cherednichenko A.G.

RUDN University, Russia, Moscow. E-mail: bratchikova_ig@pfur.ru.

The sorption-oxidizing properties of active carbons (AC) were tested in order to identify the most active samples for use as a highly active catalyst for the purification of gas emissions from sulfur-containing compounds. The catalytic activity of AC was estimated from the rate of Na₂S oxidation by atmospheric oxygen in the presence of various types of AC. The studies were carried out in a stationary reactor with dispersion of an air flow passed through the reactor. The efficiency of Na₂S oxidation was found by determining its concentration in solution before and after oxidation (Fig. 1) by potentiometric titration.

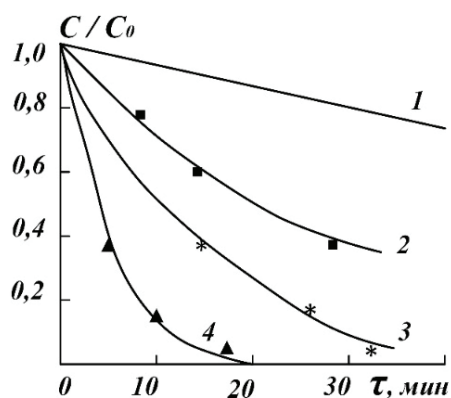


Fig. 1. Kinetics of Na_2S - oxidation in solution:

1 – without the addition of AC; 2 – in the presence of AC-1; 3 – AC-2; 4 – AC-3

Table 1 shows some characteristics of the tested AC.

Table 1.

| AC Samples | AC -1 | AC -2 | AC -3 |
|--|--------|--------|--------|
| Total pore volume, cm^3/g | 1,15 | 2,06 | 3,306 |
| Specific pore surface, m^2/g | 1346,7 | 1909,5 | 2547,4 |

Obviously, the development of the specific surface area and the transition porosity of active carbons determines their adsorption capacity during the oxidation of Na_2S , the oxidation products of which are sorbed by the inner pore surface, contributing to the efficiency of the oxidation process.

Literature

- [1] James B. Condon. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory / Elsevier. **2006**. P. 297.

MACHINE LEARNING APPLICATION FOR PD NANOCATALYSTS XANES ANALYSIS BASED ON EXPERIMENTAL TRAINING SET

**Bugaev A.L.^{1,2}, Usoltsev O.A.², Pnevskaya A.Yu.²,
Guda A.A.², Guda S.A.², Soldatov A.V.²**

*¹Southern Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, Chekhova 41,
Rostov-on-Don 344006, Russia.*

*²The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University,
178/24 Sladkova, 344090, Rostov-on-Don, Russia. E-mail: nano@sfsedu.ru.*

Machine learning (ML) methods are a promising analysis tool that has found applications in many areas of science. This method has proven itself for tasks with a large number of parameters and is effective when processing big data. At the same time, near-threshold X-ray absorption spectroscopy (XANES) is a powerful tool widely used to determine the atomic and electronic properties of catalysts [1]. However, XANES analysis is not a complete task, since there is no unambiguous method for determining the structural parameters, and the amount of experimental data increases exponentially every day. We offered 2 options for solving this problem. On the one hand, in many cases, the analysis of XANES data requires the construction of theoretical models with a huge number of variable parameters. Application of ML to fit theoretical experimental data opens up new horizons for determining the structural parameters of the investigated substance. We applied the Extra Trees method for the time-resolved XANES spectra of Pd NPs. The evolution of structural parameters was obtained and compared with the method of principal component analysis (PCA) and multivariate parametric interpolation [2]. We constructed a training set based on theoretical XANES spectra calculated in the FDMNES program for Pd NPs with different interatomic distances and in the presence of hydrogen and carbon-containing particles. On the other hand, it is used as an adjunct to extended-region X-ray absorption spectroscopy (EXAFS) analysis. We have labeled over 300 EXAFS spectra using a single-sphere analysis method. Then the Extra trees training was carried out for only XANES spectral regions, using tagged data. This approach made it possible to predict interatomic distances and the Debye - Waller parameter based only on experimental data. It should be said that it was the XANES analysis that made it possible to detect the formation of carbide and hydride phases in the core and shell of Pd nanoparticles (NPs) in the course of hydrogenation reactions [3]. It is known that the interaction between these phases significantly affects

the activity and selectivity of catalysts. Thus, the study of the formation of a carbide phase in Pd NPs in the presence of hydrocarbons is of practical interest for catalytic science.

The work was supported by the grant of Russian Foundation for Basic Research № 19-32-60083.

References

- [1] Alp E.E., Mini S.M. and Ramanathan M. 1990 X-ray absorption spectroscopy: EXAFS and XANES – A versatile tool to study the atomic and electronic structure of materials. (United States pp. 25–36).
- [2] Jolliffe I. and Cadima J. 2016 Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 374 20150202.
- [3] Bugaev A., Guda A., Lazzarini A., Lomachenko K., Groppo E., Pellegrini R., Piovano A., Emerich H., Soldatov A., Bugaev L., Dmitriev V., Bokhoven J. and Lamberti C. 2017 Catalysis Today 283 119-26.

THE KINETIC ANALYSIS OF THE PRECIPITATED ALUMINUM HYDROXIDE DECOMPOSITION

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

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia,
E-mail: zyanata@mail.ru.*

Alumina polymorphs are mainly prepared by thermal decomposition of precursors, which are generally produced by precipitation of aluminum hydroxides/oxyhydroxides. Gibbsite and bayerite are the most important aluminum trihydroxides $\text{Al}(\text{OH})_3$. Among aluminum hydroxides, boehmite, aluminum oxyhydroxide AlOOH , is an accepted precursor because its heat treatment produces transition aluminas. Boehmite can be prepared by a solid-state thermal transformation of gibbsite. Boehmite can be also synthesized from liquid phase by hydrothermal /solvothermal routes or by sol-gel and precipitation techniques. Experimental conditions such as aluminum source, nature of the precipitating agent, pH, temperature, and time of thermal treatment may have a main influence on the boehmite crystallite size and morphology. γ -Alumina is one kind of extreme-

ly important nano sized materials. It is used as a catalyst, can promote the sintering behavior of alumina, etc.

In recent years, the growing attention is focusing on the development of alumina powders with nanoscale particles dimensions, a high surface area and an elevated reactivity. The characterization of transition aluminas formed by the dehydration of boehmite have been extensively investigated. It was also under investigation the mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite and bayerite by non-isothermal thermogravimetric.

In this paper, we tried to describe the bayerite \rightarrow boehmite $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thermal decomposition, to give some characteristics of obtained boehmite and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and to determine the activation energy of the bayerite dehydration under non-isothermal conditions.

The X-ray diffraction analysis (XRD) pattern of a precipitate. The all main peaks corresponded to bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (JCPDS No 21-1307). The process of its thermal decomposition is complex and runs in several stages. The endotherms at 138 and 203 °C on the DSC curve might refer to the removal of physical and interlaminal water which was in a low quantity.

The sharp mass loss (~23.5 %) and an intense endothermic peak were observed at ~300 °C. They corresponded to the partial $\text{Al}(\text{OH})_3$ dehydration to monohydrate as boehmite $\gamma\text{-AlOOH}$. Then an expanded water splitting off followed to form $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from boehmite (mass loss 14.8 %). All subsequent changes run with no mass loss, so, a gradual heat release in the field of 500–1000 °C and exothermic peaks at 1109 and 1158 °C were attributed to alumina polymorphic transitions up to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (through δ - and θ -phases). Rough values of the molar water content were calculated as 0.89 (300 °C), 0.19 (450 °C), and 0.07 (600 °C). The exotherm, which appears at the very end of DTA curve (1158 °C), corresponds to the transformation into α -alumina.

Thermal analysis techniques are used in the evaluation of kinetic parameters of solid-state reactions in the dehydroxylation process of bayerite powder. $\text{Al}(\text{OH})_3$ decomposition to boehmite is accompanied by the heat absorbance, that is revealed as endoeffect in the DTA/DSC curve. Figure 1 illustrated DSC curves fragments for bayerite \rightarrow boehmite transition. These fragments differ by the heating rate during curves registration and by extremum temperature. Peak temperatures of endothermic curves shifted to higher temperatures with the heating rate increase. These data could be used to make a kinetic analysis of boehmite dehydration by Avrami equation.

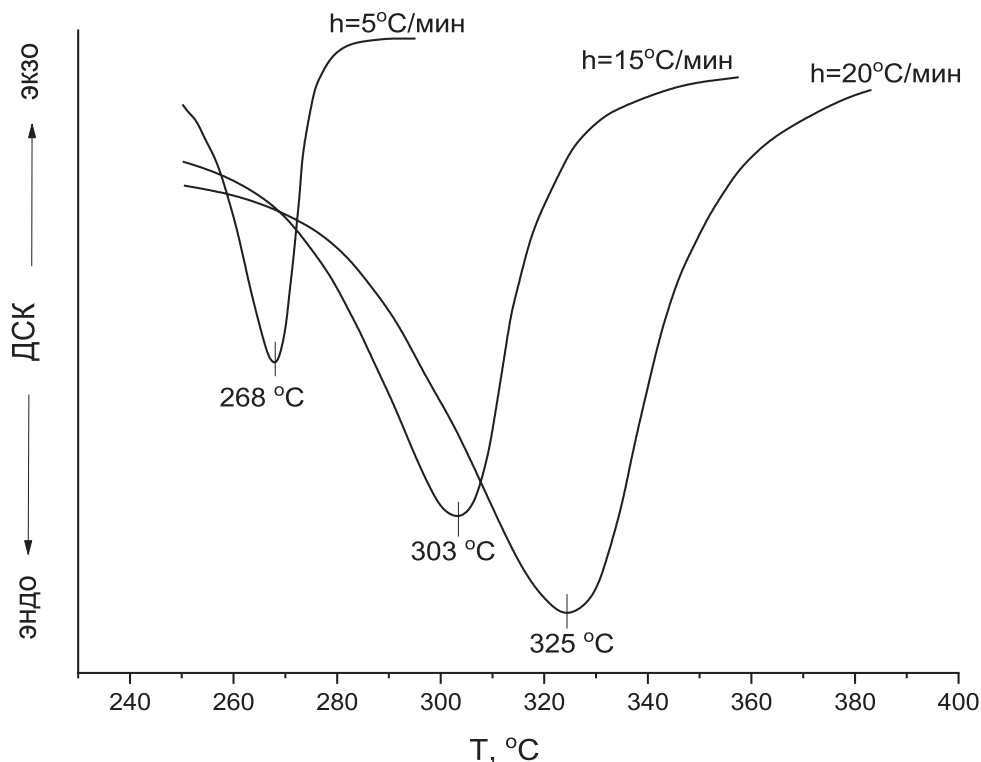


Fig. 1. DSC curve fragments for bayerite → boehmite transition at various heating rates of samples

The plot of $\ln(T_{\max}^2/h)$ versus $1/T_{\max}$ expected to be linear with slope $tg\alpha$. So, the activation energy can be attained as $E_a = R \cdot tg\alpha$. Value of $tg\alpha$ (16.3 ± 0.6) was determined from slope of the linear dependence. The effective activation energy for the reaction of the partial bayerite dehydration and formation of boehmite was calculated as 136 ± 5 kJ/mol. This magnitude is in accordance with the activation energy value for gibbsite → boehmite transition which was estimated by different authors in the range of 108–159 kJ/mol.

Scientific research was carried out with the support of a grant for the implementation of initiative research projects of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology (31-ISUCT-21).

THE ANALYSIS OF RU K-EDGE XANES WITH USING MACHINE LEARNING APPROACHES

**Kozyr E.G.¹, Bugaev A.L.¹, Guda S.A.^{1,2}, Guda A.A.¹, Lomachenko K.L.³,
Janssens K.⁴, Smolders S.⁴, Dirk De Vos⁴, Soldatov A.V.¹**

¹*The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Sladkova 178/24, 344090 Rostov-on-Don, Russia.*

²*Institute of mathematics, mechanics and computer science, Southern Federal University, Milchakova 8a, 344090 Rostov-on-Don, Russia.*

³*European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, CS 40220, 38043 Grenoble Cedex 9, France.*

⁴*Centre for Membrane separations, Adsorption, Catalysis and Spectroscopy for Sustainable Solutions (cMACS), Department of Microbial and Molecular Systems (M2S); KU Leuven, Celestijnenlaan 200F, post box 2454, 3001 Leuven (Belgium).*

The project aims at the rational design of ruthenium-based gamogenic catalytic systems. This system can be used to hydrogenate sugar alcohols to alkenes, which offers an efficient pathway for an environmentally friendly and sustainable chemical process.

The system of the RuX_3 salt ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) dissolved in the ionic liquid tetrabutylphosphonium bromide (Bu_4PBr) are proposed as a catalyst for such type of reactions. The idea of the work is to trace the evolution of the catalytic system using the XAS method supplemented by machine learning and DFT calculations.

In homogeneous catalysis, obtaining quantitative information from XANES data using machine learning methods represents a promising alternative or addition to the classic EXAFS analysis.

Structures of the $\text{Ru}_{(m)}\text{Cl}_{(x)}\text{Br}_{(y)}\text{CO}_{(z)}$ type were taken as the initial ones, divided into two large groups according to the number of ruthenium centers: $m = 1$ and $m = 2$. In all structures, each ruthenium atom was in an octahedral environment with a total number of ligands $x + y + z = 6$. In total, more than 10,000 different structures were generated. For each of this structures XANES spectra were calculated. The calculated theoretical spectra formed several databases used for training machine learning algorithms. The work was carried out using the original program codes written in Python, using the PyFitIt library, developed by the authors of this command¹. We apply inverse approach to predict interatomic

distance from Ru sites to CO, Br and Cl ligands from XANES spectra and compare results with analysis EXAFS and DFT calculations.

These methodological advances have been successfully used to establish important structural patterns for ruthenium-based catalytic systems and have enabled us to predict both geometry and ligand surrounding of ruthenium-based catalysts using machine learning.

The work was supported by Russian Science Foundation grant 20-43-01015.

Literature

- [1] Martini A., Guda S.A., Guda A.A., Smolentsev G., Algasov A., Usoltsev O., Soldatov M.A., Bugaev A., Rusalev Y., Lamberti C., Soldatov A.V. // Comput. Phys. Commun **2020**, 250, 107064.

NEW APPROACHES TO THE FORMATION OF CARBON-CONTAINING CATALYSTS FOR GAS CHEMISTRY PROCESSES

Kulikova M.V.

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Russia,
Moscow. E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru.*

Modern environmental problems are associated with the utilization of carbon-containing raw materials, which can be processed using gas chemistry processes. A large reservoir of technologies is based on processes associated with heterogeneous catalytic systems (hydrogenation of carbon monoxide, catalytic decomposition of methane, etc.), carried out by supported or deposited on a support by metals of group VIII. The support is a standardized component of the catalytic system that directly affects the active sites. The synthesis of supports during the formation of a catalyst allows one to vary a large number of process parameters, which makes it possible to change the characteristics of the system by obtaining various catalytic composites.

The creation of composite materials with the required physicochemical properties is one of the main problems of modern materials science. The developed approaches to the synthesis of materials allow the design and construction of systems with specified characteristics, which opens up great opportunities for the use of methods for the synthesis of catalytic systems with the required parameters.

The paper presents the results of the formation of composites by two different methods: the method of matrix isolation and hydrothermal synthesis. Composite materials containing active metal nanoparticles (iron, cobalt, nickel, etc.) immobilized in a carbon-containing matrix based on various polymers (polyvinyl alcohol, cellulose, etc.) were obtained by the matrix isolation method. The activity of the synthesized materials in the processes of catalytic hydrogenation of carbon monoxide into various products – hydrocarbons, alcohols is shown. The activity of composites in the process of catalytic decomposition of methane with the production of hydrogen and nanotubes has been recorded. The influence of the conditions for the formation of catalytic materials on their physicochemical and catalytic properties has been established. It is shown that the formation of the active phase of the catalyst at the stage of composite synthesis, which makes it possible to use composites without the stage of preliminary activation, which is necessary for almost every industrial catalyst.

Composite materials based on various carbon-containing systems (glucose, cellulose, PVA, etc.) and iron nitrate have been formed by the method of hydrothermal synthesis. It is shown that in the process of synthesis, the formation of a composite occurs due to the sorption of iron ions onto a carbon-containing matrix. The activity of materials in the process of catalytic hydrogenation of carbon monoxide has been established.

Varying the conditions and methods for the synthesis of catalytic systems allow influencing the morphology, structure of the metal and carbon-containing components and, as a consequence, carrying out the catalytic design of carbon-containing catalysts for gas chemistry processes.

This work was carried out within the State Program of TIPS RAS.

MOLECULES AT SURFACES: CATALYTIC AMIDE AND PEPTIDE BOND FORMATION ON OXIDES

Marco Fabbiani

ICGM, Univ Montpellier-CNRS-ENSCM, Montpellier (France).

Department of Chemistry, University of Turin, Torino (Italy).

Carbon-nitrogen linkages are among the most diffuse types of chemical bonds both in nature and in synthesis products, where amides and peptides represent an important subset. The comprehension of the mechanisms ruling the formation of these species has both practical and theoretical relevance. On one hand, amide

bond formation constitutes an ongoing challenge for organic synthesis, in relation to the high cost in terms of reagents consumption.¹ In this respect, heterogeneous catalysis provides a promising alternative in terms of atom economy.

On the other hand, the formation of the first peptides is still an open question for the prebiotic chemistry,² where mineral surfaces could have played an important role for the concentration and reactivity of adsorbed species.

A key point for both aspects is an atomic level description of the fate of adsorbed species and of the surface chemistry involved in the interaction with surface sites. This contribution summarizes the main results obtained in recent years under the guidance of the late Prof. Gianmario Martra, exploring different oxides surfaces (TiO_2 and SiO_2), towards the formation of amide and peptide bonds by means of infrared spectroscopy, mass spectrometry and computational models. The possibility to obtain amides from catalytic processes at the surface of oxides was shown, and a mechanism ruling the adsorption and the reactivity of non-activated precursors, such as aliphatic amines and carboxylic acids was proposed.³ Moreover, the formation of long amino acid oligomers was observed in mild conditions and their further ability to self-assemble into folded structures driven by the interaction with water was established.⁴

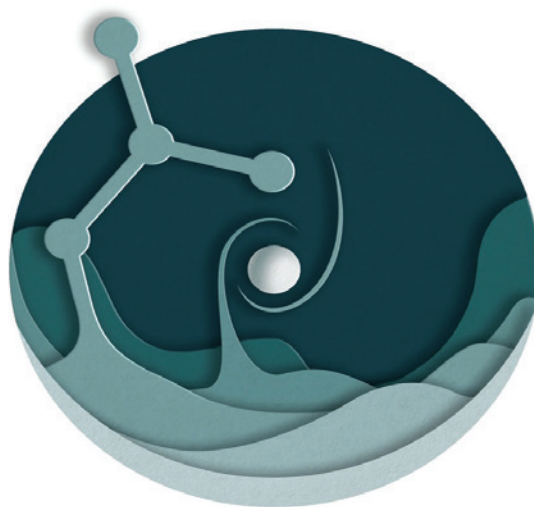


Fig. 1. Artistic representation of the elusive nature of the interactions between adsorbed molecules and surface sites. Adapted from ref. 4

These findings provide an example of the intriguing and fascinating complexity of chemical events occurring at the interface between materials and molecules and pave the ground for exploiting the observed reactivity through the design of new and specific synthetic strategies. From another point of view, the observed re-

activity can be considered as a possible route for the events leading to the abiotic polymerization of amino acids.

References

- [1] *Pattabiraman V.R., Bode J.W.* // *Nature* **2011**, 480, 471–479.
- [2] *Lambert J.F.* // *Origins Life Evol. B.* **2008**, 38, 211–242.
- [3] *Rimola A., Fabbiani M., Sodupe M., Ugliengo P., Martra G.* // *ACS Catalysis* **2018**, 8, 5, 4558–4568.
- [4] *Martra G., Deiana C., Sakhno Y., Barberis I., Fabbiani M., Pazzi M., Vincenti M.* // *Angewandte Chemie* **2014**, 126, 18, 4759–4762.
- [5] *Tabacchi G., Fabbiani M., Mino L., Martra G., Fois E.* // *Angewandte Chemie* **2018**, 58, 36, 12431–12434.

THE ROLE OF THE HZSM-5 ZEOLITE SILICATE MODULE ON THE PROPANE CRACKING PROCESS

**Markova E.B., Kravchenko G.V., Kuzmicheva G.M., Kurbatova A.S.,
Simutina A.S., Tarbeeva A.A., Cherednichenko A.G.**

Peoples 'Friendship University of Russia(RUDN-University), Moscow, Russia. 6 Miklukho-Maklaya str., 117198. E-mail: ebmarkova@gmail.com.

MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA). Moscow, Russia.

Due to the growing demand for propylene and ethylene, much attention is paid to the technologies for their production from propane, due to the increase in its production from shale gas. In particular, direct dehydrogenation or cracking of propane into propylene or ethylene, respectively, is considered as the most promising methods of production, since it is a targeted technology that produces only one product or preferably one of them instead of a mixture. The task of developing new catalysts is to ensure the maximum yield of the target product with the formation of a minimum amount of coke, which leads to the deactivation of catalytic systems.

Used zeolites HZSM-5 – $H_x[Al_xSi_{1-x}O_2] \cdot wH_2O$ with Si/Al = 12, 25 and 40, obtained by hydrothermal synthesis of aluminosilicate gel with subsequent ion exchange in ammonia buffer (54 g NH_4Cl +50 ml of 25 % NH_4OH)/

Zeolite HZSM-5, depending on Si/Al kristallizuetsya in orthorhombic (HZSM-5(12)) or monoclinic (HZSM-5(25) and HZSM-5(40)) the symmetry. The sample with HZSM-5 (12) contains an admixture of MOR zeolite (~ 4 %).

The N_2 adsorption-desorption isotherms and the corresponding BJH pore diameter distribution curves for HZSM-5 (12), HZSM-5(25), and HZSM-5(40) are

shown in Fig. 1. All samples show a typical type IV curve with a sharp absorption at a low relative pressure of $P/P_0 < 0.02$ and a hysteresis loop at a relative pressure of about $0.9 P/P_0$.

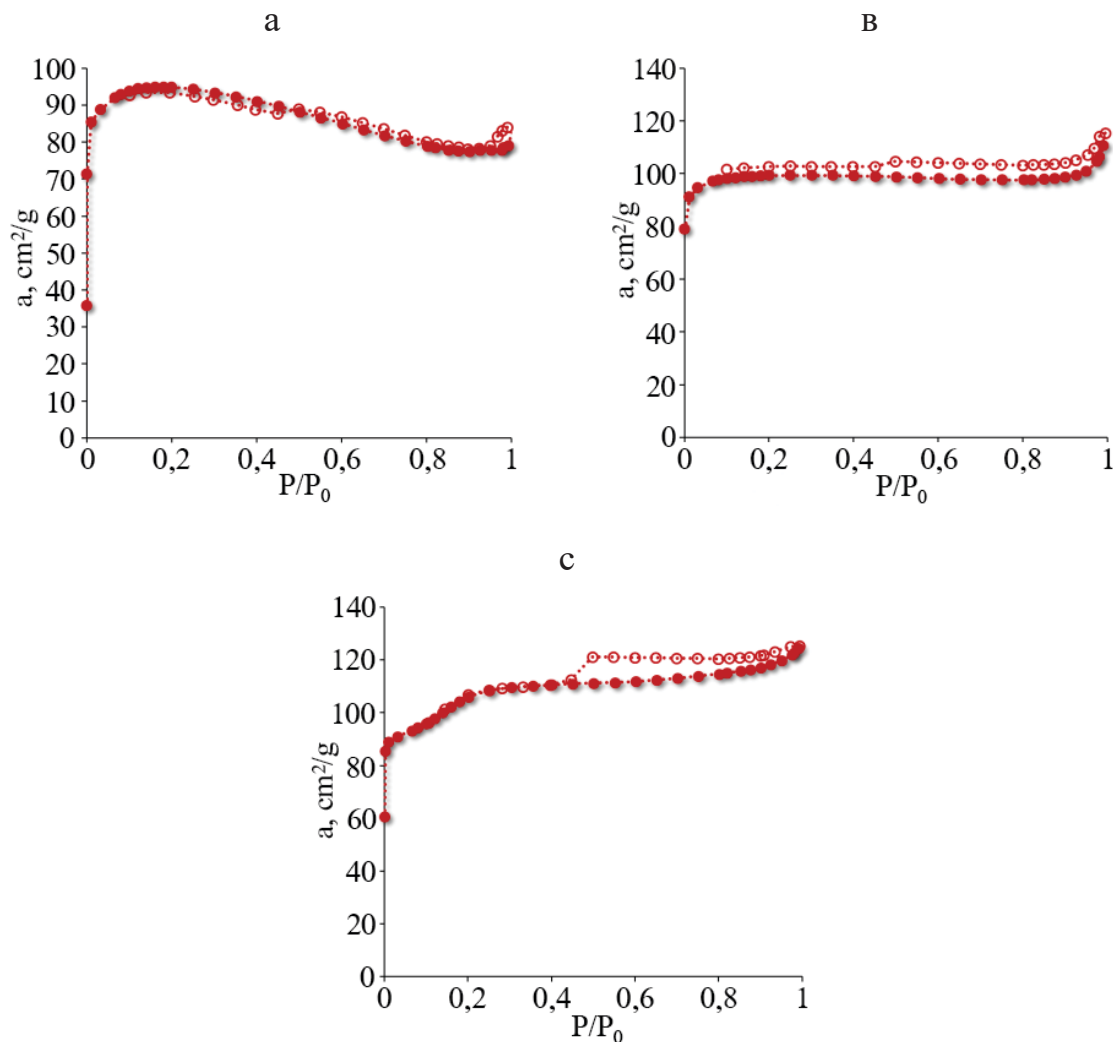
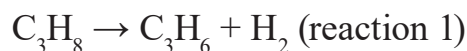


Fig. 1. Adsorption-desorption isotherms on HZSM-5 type zeolite catalytic systems,
a – HZSM-5 (12) *b* – HZSM-5(25) *c* – HZSM-5(40)

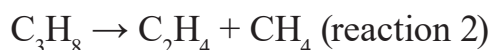
All the presented catalytic systems are considered in the primary reaction of propane cracking as an intramolecular rearrangement of the initial C_3H_8 molecule (size $4.9 \times 6.52 \text{ \AA}$), followed by its decomposition into smaller molecules: ethylene C_2H_4 ($4.0 \times 4.6 \text{ \AA}$) and propylene C_3H_6 ($4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$).

The propane cracking reaction is considered from the point of view of the two most industrially advantageous mechanisms. The most favorable outcome of the process is the production of propylene by the dehydrogenation mechanism, which takes place at high temperatures ($\sim 900 - \sim 1273 \text{ K}$) [1]. As

the temperature increases, the equilibrium of the dehydrogenation reaction shifts to the right:



The second significant mechanism of the reaction by destructive decomposition, leading to the formation of ethylene, takes place at relatively low temperatures ($\sim 700 - \sim 923$ K)



Thermal cracking begins after 900 K, while the initial HZSM-5 zeolites shift the catalytic region to lower temperatures. Thus, when using HZSM-5(40) (Fig. 2), the conversion begins at 773 K and reaches a maximum at 950 K. In the case of the HZSM-5(12) and HZSM-5(25) catalytic systems, the conversion of propane $\alpha > 30$ % to 900 K is observed, which is inferior to the HZSM-5(40) catalyst, which achieves $\alpha = 60$ % to 900 K. These data are in good agreement with the obtained values of the activation energy of the propane decomposition process, which during thermal cracking is 104 kJ/mol and significantly decreases in the series of zeolites: HZSM-5 (12) (91 kJ/mol) > HZSM-5 (25) (83 kJ/mol) > HZSM-5 (40) (77 kJ/mol).

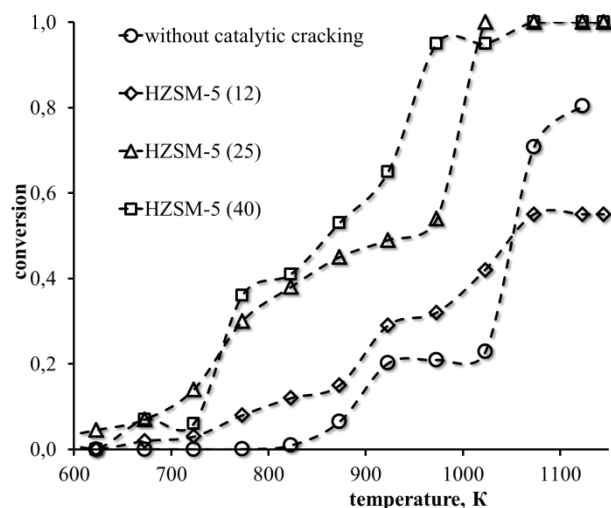


Fig. 2. Propane conversion on zeolite catalytic systems of the HZSM-5 type

The maximum ethylene yield rate ($w = 405 \mu\text{mol/g}\times\text{s}$ at a temperature above 950 K) was established for the HZSM-5(40) catalyst with a maximum selectivity of the SC₂H₄ process = 75 % and a conversion rate above 90 %. The HZSM-

5(12) and HZSM-5(25) catalysts reduce the propane conversion rate by changing the reaction mechanism. For HZSM-5(25), there is an extremely small yield of light olefins (ethylene and propylene). The use of HZSM-5 (12) leads to a propylene yield rate of 300 $\mu\text{mol/g}\times\text{s}$ at a temperature above 950 K with a selectivity of $\text{SC}_3\text{H}_6 = 82\%$ (Fig. 3).

The data obtained indicate different catalytic processes of propane cracking on HZSM-5 zeolites: the HZSM-5(12) catalyst promotes the formation of propylene (HZSM-5 (12)>HZSM-5(25)>HZSM-5 (40)), thereby provoking the reaction of propane cracking by the dehydrogenation mechanism (reaction 1). The HZSM-5(40) catalyst leads to the formation of ethylene (HZSM-5 (40)>HZSM-5(25)>HZSM-5 (12)) by the destructive mechanism (reaction 2). A high ethylene yield indicates a free-radical mechanism of propane cracking, close to thermal decomposition, and a high propylene yield indicates a carbene mechanism of catalytic cracking.

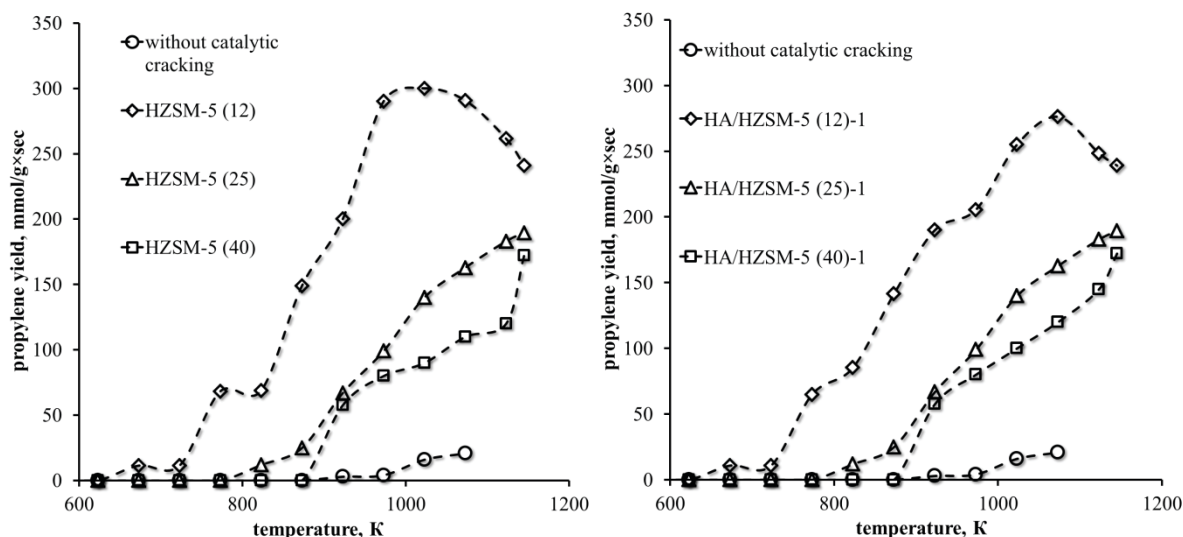


Fig. 3. Yield of target products on zeolite catalytic systems of the HZSM-5 type

It was found that the maximum fraction of surface carbon occurs at the maximum temperature of the propane cracking process.

The work was carried out with the financial support of the grant for the implementation of the project of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. 0706-2020-0026.

References

- [1] Markova E.B., Lyadov A.S. and Kurilkin V.V. J. Physical Chemistry A. 90 (2016) 1754–1759.

CATALYTIC ALDOL CONDENSATION OF PROPIONIC ALDEHYDE

Martsinkevich E.M., Afaunov A.A., Turischeva E.E., Bruk L.G., Flid V.R.

*MIREA – Russian Technological University, Russian Federation.
E-mail: marcinkevich@mirea.ru.*

Research on the formation of carbon-carbon bonds is currently very promising. These processes make it possible to obtain valuable organic compounds of a branched structure. The aldol condensation reaction is an excellent tool for creating such compounds. A wide range of products expands the range of possible applications. Thus, aldol condensation products are often used in pharmaceutical production and to obtain important compounds for the intermediate synthesis of more complex chemical compounds, which can also be used as additives to motor fuel in order to increase the octane purity.

At the moment, the literature presents highly efficient homogeneous systems [1] for the implementation of such reactions, however, homogeneous catalysis has a more complex technological solution, since additional purification of the products is required [2]. This study explored the possibility of using heterogeneous catalysis. The possibility of homo-condensation of methyl ethyl ketone and propionic aldehyde was investigated.

At the first stage of work, the following systems were tested as catalysts for the aldol condensation of propanal: AK based on TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, activated carbon (AC-SKT). The study was carried out within the temperature range 110–250 °C in a flow reactor. The influence of the carrier and the amount of amino acid on the route of the reaction is shown. The optimal process conditions were established using physicochemical methods of analysis. Identification was carried out using NMR and gas chromatography-mass spectrometry.

It was shown that the process with the maximum selectivity for 2-methyl-2-pentenal (98 %) proceeds with the use of 5 % AA/ TiO_2 at a temperature of 125 °C, while the conversion of propionaldehyde is 40 %, an increase in the conversion can be achieved by using a recycle in the system. The dependence of conversion of reagents and selectivity of the process on the nature of the catalyst and temperature has been established.

Literature

- [1] *Dashko L.V., Dmitriev D.V., Flid V.R.* Cross-aldol condensation of acetaldehyde and formaldehyde in the presence of bifunctional systems // *Vestnik MITHT*, **2009**, V. 4, No. 4. P. 49.
- [2] *Martsinkevich E.M., Bruk L.G., Dashko L.V., Afaunov A.A., Flid V.R., Sedov I.V.* Catalytic reactions of homo- and cross-condensation of ethanal and propanal // *Petrochemistry*, **2018**, T. 58, No. 6, p. 686–689.

INFLUENCE OF THE NATURE OF TiO_2 ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED VANADIUM OXIDE CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF β - AND γ -PICOLINE

Mikhailovskaya T.P., Kurmakyzy R.

JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Republic of Kazakhstan, Almaty. E-mail: tanya2855@mail.ru.

A simple and promising method for the preparation of pyridine carboxylic acids is the partial catalytic oxidation of isomeric methyl pyridines. A lot of attention is paid to the search for effective catalysts for the synthesis of pyridine carboxylic acids. Catalysts based on vanadium pentoxide with the addition of oxides of molybdenum, zirconium, tin, aluminum, and chromium are described. TiO_2 is widely used for the preparation of modified catalysts.

Researches are being carried out in the development of new catalysts for the oxidation of β - and γ -picolines to pyridine carboxylic acids [1] in JSC “A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences”, a search for ways to increase the activity of modified vanadium oxide catalysts is in progress.

Vanadium pentoxide, titanium dioxide in the modifications of rutile and anatase, zirconium dioxide, and tin dioxide were used as the catalysts' initial components. In some cases, metatitanic acid (hydrated titanium dioxide) was used as the titanium-containing component. Metatitanic acid catalysts were prepared by wet spinning.

The effect of the method for preparing a modified vanadium oxide catalyst on some of its physicochemical characteristics and catalytic activity in the oxidation reaction of 3-methylpyridine was studied. It has been shown that the use of metatitanic acid for the preparation of catalysts has several advantages over titanium dioxide, the main of which is the possibility of obtaining a plastic charge with good rheological properties, which allows using of industrial equipment for the formation of catalysts. Catalysts based on metatitanic acid require special conditions for heat treatment because when it is heated, the decomposition into TiO_2 (anatase) and water takes place. It was found that the conditions of heat treatment of catalysts and metal oxides present in the catalytic system affect the polymorphic transformation of anatase into rutile, which leads to a change in the phase composition of the catalyst.

Comparison of two samples of V-Ti-Zr oxide catalyst showed that the specific surface area of the prepared sample using metatitanic acid is more than that of the sample from commercial titanium dioxide – 33.0 and 2.86 m^2/g , re-

spectively. The total pore volume of both catalysts differs insignificantly – 160 and 180 mm³/g; however, the average pore radius and pore size distribution have a noticeable difference. When replacing TiO₂ with metatitanic acid, the average pore radius decreases from 1.05 to 0.34 μm, and the catalyst pores have more uniform sizes.

Ready catalysts based on metatitanic acid have higher dispersion than contacts based on commercial titanium dioxide. During heat treatment, the decrease in the dispersion of catalysts based on metatitanic acid due to coarsening of fine particles proceeds more slowly than for catalysts based on TiO₂ because sintering of the formed oxide particles slows down by released water vapor during the decomposition of metatitanic acid.

Due to the microstructure that develops during the preparation process, catalysts obtained using metatitanic acid (MTA) are more active and selective in the oxidation process than catalysts made of titanium dioxide (TD). Thus, the conversion of 3-methylpyridine is 80 % on a sample from MTA (on diesel fuel – 66 %), the selectivity for nicotinic acid reaches 87, and the acid yield is 67 % (on diesel fuel – 68 and 45 %, respectively). The conversion of 4-methylpyridine on a V-Ti-Sn-O catalyst prepared from metatitanic acid reached 100 % at a temperature of 280–300 °C, the yield of isonicotinic acid was 60 %.

Therefore, the obtained results showed titanium dioxide's dispersed composition can change significantly, depending on its use and the catalyst preparation method, which leads to corresponding changes in the catalytic properties of the ready catalysts.

Reference

- [1] Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Saurambaeva L.I., Yugay O.K., Serebryanskaya A.P., Chukhno N.I., Kurmakyzy R. Pyridinecarboxylic acids: properties, applications, production methods. Almaty: "IP Bekitaeva", **2015**. 254 p.

REVEALING OF Cu MIGRATION IN BIMETALLIC Cu-Fe CATALYST UPON NH₃-SCR REACTION

Pankin I.A.^{*1}, Hamoud H.I.², Lomachenko K.A., Daturi M.², Bordiga S.³

¹*Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Sladkova Str. 174/28, 344090, Rostov-on-Don, Russia. E-mail: pankin@sfsu.ru.*

²*Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, ENSICAEN – Université de Caen – CNRS 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen, France. E-mail: marco.daturi@ensicaen.fr.*

³*Department of Chemistry, NIS Center and INSTM Reference Center, University of Turin, via P. Giuria 7, 10125, Turin, Italy.*

NH₃-Assisted selective catalytic reduction (NH₃-SCR) realized by metal-exchanged zeolites is a promising way to remove hazardous NO_x from diesel engine exhaust gases [1, 2]. The development of after-treatment catalysts able to abate NO_x emissions, meeting the increasingly demanding EU air quality standards, is an ongoing challenge, which nowadays attracts enormous research interest from both academic and industrial laboratories.

The motivation of developing and investigation of bimetallic composite catalysts is provided by the fact that Fe-exchanged zeolites were found to be highly active at high T (> 350 °C), while Cu-zeolites demonstrate superior activity in low T (< 300 °C) SCR regime [3]. Therefore different complex systems containing simultaneously copper and iron sites, such as dual layer catalysts and Cu-Fe- co-exchanged zeolites [3-5] were intensively investigated in order to develop efficient catalyst that is able to cover a broad temperature range of SCR process.

In this work two component catalyst prepared by a simple mechanical mixture of Cu-exchanged silicoaluminophosphates (SSZ-13 topology, hereinafter named Cu-CZC) and Fe-exchanged aluminosilicate (MOR topology, hereinafter named Fe-MOR) has been exhaustively investigated by means XAS *operando* experiment and further data analysis. Cu and Fe K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra were acquired at the BM23 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France). To carry on *operando* experiment under controlled temperature in the range from 100 to 500 °C and gas feed composition we employed commercial ultra-low volume Aabspec CXX 800 °C reactor cell, initially dedicated *in situ/operando* IR measurements and further customized for *operando* XAS experiment by substituting KBr windows with Kapton ones.

The activation was performed by heating the samples from RT to 500 °C under a 10 % O₂/He flow with a ramp rate of 5 °C min⁻¹. Cu and/or Fe K-edge EXAFS data were collected at 200 °C and 500 °C (ca. 20 min per scan). After the activation, EXAFS spectra were measured at fixed temperatures in the range from 450 °C to 150 °C with steps of 50 °C under the following NH₃-SCR conditions: 500 ppm NO, 500 ppm NH₃, 10 % O₂, and 2 % H₂O balanced in He, with a 100 ml min⁻¹ total flow rate. The temperature ramp upon both the activation and transitions between the temperature points under SCR conditions was followed by faster XANES acquisitions (ca. 7 min per scan). The activity of the samples was calculated using the NO signal (*m/z* = 30) corrected for MS drift using the He signal (*m/z* = 4). For more details and representation of catalytic performance please see Ref [8].

The laboratory PXRD patterns do not reveal presence any oxide phase in both parent Cu-CZC, Fe-MOR component and bimetallic Cu-Fe-mix catalysts. However, qualitative analysis of the XANES and EXAFS Fe-edge spectra reveals that most of the Fe sites involved in the formation of ultra-small Fe-O clusters with local atomic structure around absorbing Fe species similar to bulk α-Fe₂O₃ (hematite phase). The temperature evolution of the EXAFS Fe-edge signal reveals that this Fe-O clusters remains stable both upon high-T activation and under temperature variations upon NH₃-SCR conditions (See Fig. 1). An advanced EXAFS analysis performed in accordance with Calvin's model [8, 9] allows us to estimate mean cluster diameter equal to 2.2 ± 0.8 nm, (undetectable for laboratory XRD).

Both XANES and EXAFS Cu K-edge data collected upon high-temperature activation declare that no significant differences in Cu sites speciation observed between single-component Cu-CZC and bimetallic Cu-Fe-mix catalysts. However, dramatically different behavior in Cu sites speciation has been observed for these samples upon reaction conditions (See Fig. 2). The intensity of XANES feature localized at ca. 8983 eV (associated with 1s-4p transition in Cu^I) clearly demonstrates that Cu sites significantly more reduced in bimetallic catalyst in the low-T range (150–300 °C). This observation is also confirmed by the intensity of the 1st peak of EXAFS signal (See Fig 2. b). A direct interaction between Cu and Fe sites or the formation of any Cu-Fe conglomerates is excluded because no Cu-Fe interactions were evidenced by XANES or EXAFS analysis, both for the Cu and Fe K-edges. In accordance with the literature [6, 7] and spectroscopic evidence obtained in this work we have proposed that reduced Cu^I sites, most likely in the form of linear di-amino complexes Cu^I(NH₃)₂, migrates from SSZ-13 to large pores Fe-MOR zeolite framework under NH₃-SCR at middle and low T (similarly to SSIE mechanism).

This migration process will lead to decrease of Cu^I(NH₃)₂ spatial density and thus lead to the inhibition of or copper re-oxidation cycle by preventing so called dimerization reaction recently reported in the literature [6, 7].

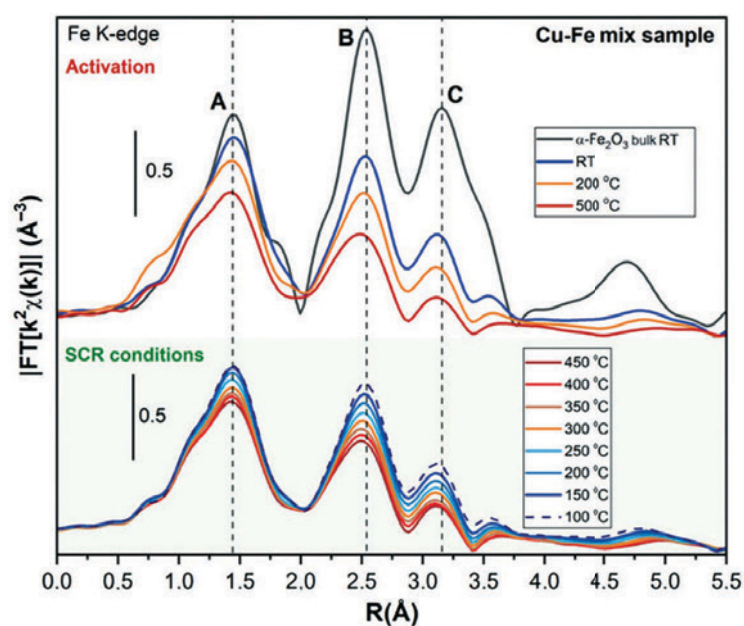


Fig. 1. Fourier-transformed phase uncorrected Fe K-edge EXAFS signals collected for bimetallic Cu–Fe mix activation (top part) and under NH_3 -SCR reaction conditions in a wide temperature range (bottom part) in comparison with the data collected under ambient conditions for the bulk $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase

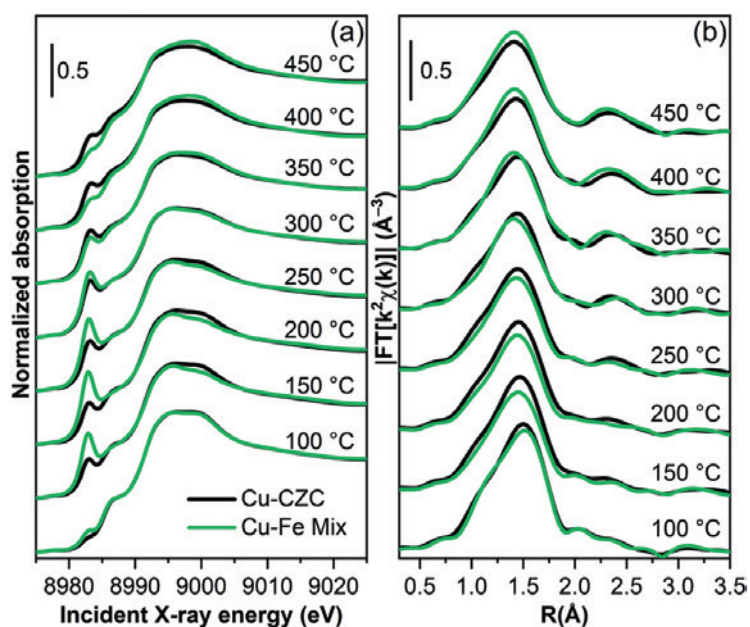


Fig. 2. (a) Normalized Cu K-edge XANES spectra and (b) phase uncorrected FT of EXAFS spectra collected at different temperatures under NH_3 -SCR conditions. Black and green curves correspond to the monometallic Cu–CZC and bimetallic Cu–Fe–mix catalysts, respectively

This research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, No. 0852-2020-0019).

References

- [1] Busca G., Lietti L., Ramis G., Berti F. // Appl. Catal. B: Environ., 18 (1998) 1–36.
- [2] Granger P., Parvulescu V.I. // Chem. Rev., 111 (2011) 3155–3207.
- [3] Colombo M., Nova I., Tronconi E. // Catalysis Today, 151 (2010) 223–230.
- [4] Shishkin A., Shwan S., Pingel T.N., Olsson E., Clements A., Carlsson P.-A., Harelind H., Skoglundh M. // Catalysts, 7 (2017) 232.
- [5] Gao F., Wang Y., Kollár M., Washton N.M., Szanyi J., Peden C.H.F. // Catal. Today, 258 (2015) 347–358.
- [6] Paolucci C., Khurana I., Parekh A.A., Li S.C., Shih A.J., Li H., Di Iorio J.R., Albarra-cin-Caballero J.D., Yezerets A., Miller J.T., Delgass W.N., Ribeiro F.H., Schneider W.F., Gounder R. // Science, 357 (2017) 898–903.
- [7] Gao F., Mei D., Wang Y., Szanyi J., Peden C.H.F. // Journal of the American Chemical Society, 139 (2017) 4935–4942.
- [8] Pankin I.A., Hamoud H.I., Lomachenko K.A., Rasmussen S.B., Martini A., Bazin P., Valtchev V., Daturi M., Lamberti C., Bordiga S. // Catal. Sci. Technol., 2021, 11, 846–860.
- [9] Calvin S., Miller M.M., Goswami R., Cheng S.-F., Mulvaney S.P., Whitman L.J. and Harris V.G. // Int. J. Appl. Phys., 2003, 94, 778–783.

ON THE FORMATION OF ORGANOSULFUR PSEUDO-COMPONENTS IN THE RAW MATERIALS OF THE DIESEL FUEL HYDROTREATING PROCESSES IN THEIR MATHEMATICAL MODELING

Samoilov N.A.

Ufa state petroleum technological University, Russia.

E-mail: naum.samoilov@yandex.ru.

Mathematical modeling of the diesel fuel Hydrotreating process is impossible without a database on the composition and physical and chemical properties of organosulfur components in the feedstock, since the degree of activity of sulfur compounds in hydrogenolysis reactions is different. There are alternative solutions to the problem of describing the composition of Hydrotreating raw materials for the removed organosulfur components.

The first option is to identify the most complete set of organosulfur components of diesel fuel and develop a data Bank of possible reaction routes [1]; this solution, in principle, allows the most adequate characterization of Hydrotreating raw materials, but it is the most time-consuming and not always solved from the point of view of the sensitivity of analytical devices.

The second option is to formally combine the components of one group of organosulfur substances into a conditional pseudo-component, but the calculated constants of both the Arrhenius equation and the reaction rate constants themselves are effective and do not allow forming an objective analysis of the reaction process. For example, in [2], the study of diesel fuel desulfurization was performed using the following conditional pseudo-components: sulfides, ethylbenzothiophenes, propylbenzothiophenes, butylbenzothiophenes, dibenzothiophenes, methyldibenzothiophenes and ethyldibenzothiophenes, but in [3] a different grouping of pseudo-components was used. In [4] also provides an example of representing the composition of organosulfur components in diesel in the form of 2, 3 and 4 pseudo-components, in the latter case they were divided into very easily hydrogenated, easily hydrogenated, difficult to hydrogenate and very difficult to hydrogenate without identifying the hydrogenated components.

In this regard, we propose to conditionally divide the initial diesel fuel from 2 to 16 narrow fractions, in each of which the set of organosulfur components is considered as a pseudo-component, for which the rate constant of the hydrogenation reaction can be easily determined experimentally [5].

In accordance with the formulation of the research problem, a number of hypothetical variants of the total sulfur distribution over 16 pseudocomponents in the range from 1000 ppm to 35000 ppm (Figure 1) were studied in this paper, which characterize the common distributions: nonlinear with a maximum-type extremum (options 1–3), nonlinear increasing (option 4), nonlinear with a minimum – type extremum (option 5). When calculating the total sulfur concentration for the i -th pseudocomponent, the equations used the value G_i – the proportion of collectively selected narrow fractions from the first to the i -th as a percentage (Table 1).

The calculation of more than 200 variants of reactor units with Hydrotreating of diesel fuel both in one reactor (R) and in two reactors (R-1 and R-2) with separate hydrogenation of raw materials, previously divided into light and heavy fractions, showed that the catalyst loading in the second case is always 1.5–2 times less than for the traditional single-reactor scheme (Figure 2).

In conclusion, it should be noted that two-reactor Hydrotreatment schemes with preliminary fractionation of raw materials into light and heavy phases and their subsequent separate hydrogenation with the expression of the composition of raw materials by sulfur through pseudo-components in narrow fractions

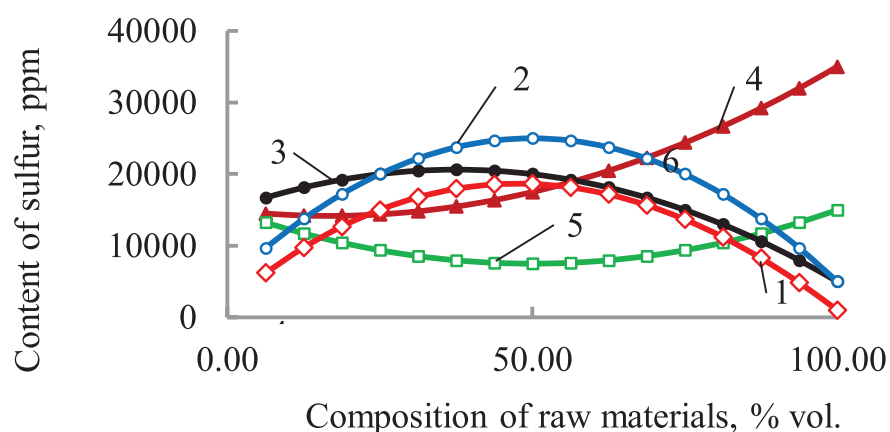


Fig. 1. Distribution of total sulfur in hydrotreating raw materials (1–5-raw material variant number according to Table 1)

Table 1. Characteristics of model raw materials by distribution of total sulfur content in pseudocomponents

| Raw material option number | The formula for calculating total sulfur concentrations in the i-th pseudocomponent | Range of sulfur concentrations, ppm | Average sulfur concentration, ppm |
|----------------------------|---|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | $S=2000+720 \cdot G_i-8.2 \cdot G_i^2+0.009 \cdot G_i^3$ | 1000–18625 | 12841 |
| 2 | $S=5000+800 \cdot G_i-8 \cdot G_i^2$ | 5000–25000 | 18281 |
| 3 | $S=15000+300 \cdot G_i-4 \cdot G_i^2$ | 5000–20625 | 16328 |
| 4 | $S=15000-100 \cdot G_i+3 \cdot G_i^2$ | 14180–35000 | 20645 |
| 5 | $S=15000-300 \cdot G_i+3 \cdot G_i^2$ | 7500–15000 | 10020 |

are promising from the point of view of minimizing the loading of the catalyst into the reactor unit.

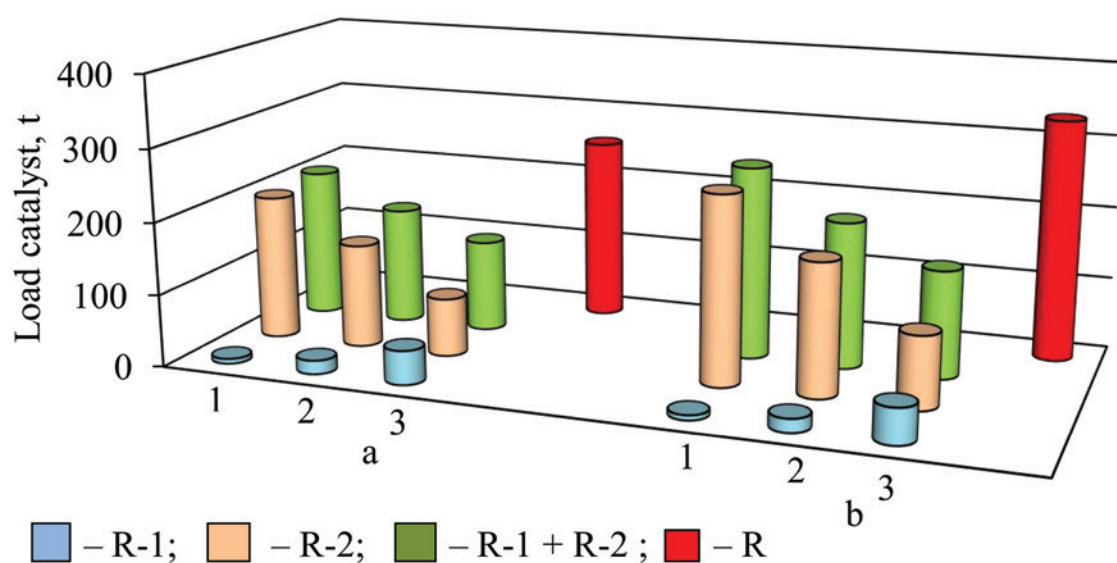


Fig. 2. Download the catalyst in the reactors for Hydrotreating of the raw material with 4 pseudo-components and distribution sulfur No. 1 (a) and 4 (b) for single-reactor and double-reactor schemes at different border division wide and light fractions of raw materials for the reactors R-1 and R-2 with regard to the submission in them narrow fractions:

1 – (1)/(2,3,4), 2 – (1,2)/(3,4), 3 – (1,2,3)/(1)

References

- [1] Afanasyeva Yu.I., Krivtsova N.I., Ivanchina E.D., Zanin I.K., Tataurshchikov A.A. // Izvestiya Tomsk Polytechnic University. **2012**. №3. P. 121–125.
- [2] Krivtsova N.I., Krivtsov E.B., Ivanchina E.D., Golovko A.K. // Basic research. **2013**. №8. P. 640–644.
- [3] Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, Jili Hou // Oil Shale. **2013**. V. 30. №4. P. 517–535.
- [4] Bannatham P., Teeraboonthaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W., Limtrakul S., Vatanatham T., Ramachandran P.A. // Industrial & Engineering Chemistry Research. **2016**. V. 55. №17. P. 4878–4886.
- [5] Samoilov N.A., Zhilina V.A. // Progress in petrochemical science. **2020**. V. 3. №5. P. 380–381.

SIZE- AND TEMPERATURE-DEPENDENT FORMATION AND DECOMPOSITION OF SURFACE AND BULK PALLADIUM OXIDES

**Skorynina A.A.¹, Usoltsev O.A.¹, Bugaev A.L.^{1,2}, Kozyr E.G.¹,
Pnevskaya A.Yu.¹, Stoyan D.², Pellegrini R.³,
van Bokhoven J.A.^{4,5}, Soldatov A.V.¹**

¹*Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia.
E-mail: alinaskorynina@gmail.com.*

²*The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia.*

³*ESRF, Grenoble, France; 3Chimet S.p.A., Arezzo, Italy.*

⁴*Paul Sherrer Institute, Villigen, Switzerland.*

⁵*ETH Zurich, Zurich, Switzerland.*

Supported palladium nanoparticles (Pd NPs) are extensively used in important catalytic reactions such as oxidation of alcohols or methane combustion. It is known that presence of oxygen in the reaction results in the formation of palladium oxide phase which affects the catalytic activity of the material. Here, we investigate the type of oxide phase, the rate of the phase formation and decomposition and the stability of surface and bulk oxides for differently sized supported Pd NPs by *in situ* X-ray absorption spectroscopy (XAS).

The experiments were performed at the BM31 beamline of the ESRF using commercial Pd catalysts provided by Chimet S.p.A. (Pd@Al₂O₃ with NP size of 3 nm, and Pd@P4VP with NPs size of 1 nm, and Pd microparticles). The treatment procedure included alternate switching of hydrogen and oxygen streams at various temperatures (50, 100, 150, 180, 220, 260, 300, 400 °C). XAS spectra were collected every 10 s and were analyzed in both XANES and EXAFS region providing the evolution of Pd oxidation state and changes in the local structure from 12-coordinated metallic Pd to 4-coordinated surrounding in Pd oxide.

The following results were obtained:

- i. Surface palladium oxides are formed immediately upon exposure to molecular oxygen in the temperature interval 50–400 °C.
- ii. Core-shell structures with metallic core and 4-coordinated palladium oxide shell are formed.

- iii. Above 200 °C palladium oxide phase extends from surface to bulk resulting in the formation of full palladium oxide particles.
- iv. Particles with smaller size demonstrate higher degree of oxidation due to higher surface-to-bulk ratio.
- v. Both surface and bulk oxides are easily reduced in hydrogen at all studies temperatures.

The work was supported by the President's Grant of Russian Federation for young scientists MK-5853.2021.1.2.

INVESTIGATION OF SULFIDE CATALYSTS BASED ON V-HETEROPOLY COMPOUNDS OF MOLYBDENUM IN THE HYDRODESULFURIZATION REACTION

**Timoshkina V.V., Vinogradov N.A., Kerentseva A.V.,
Savinov A.A., Pimerzin A.A., Verevkin S.P.**

Samara State Technical University, Russia, Samara.

E-mail: timoshkina.vv@samgtu.ru.

Hydrotreating is one of the most important processes in the modern oil refining industry. It removes sulfur-containing compounds from petroleum fractions and improves the quality of commercial products. In connection with the tightening of environmental requirements for motor fuels, it is necessary to optimize the existing hydrotreating technologies, and the most effective optimization direction is the improvement of the catalysts.

The classical hydrotreating catalyst includes the metals Co (Ni) and Mo (W) supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A large number of different factors can influence the efficiency of catalysts: the type of support, the type and content of the main active component, the presence of promoters and modifiers, chelating additives, the method of preparation, activation conditions, etc. [1]. The use of heteropolycompounds (HPC) Mo (W) on stage of synthesis as sources of active metals – one of the most effective ways to optimize the composition and characteristics of the active phase, by increasing the degree of promotion and dispersion [2]. HPC Mo and W have a regular structure on the surface of the carrier and can include atoms of various elements.

According to published studies, the addition of small amounts of vanadium to the composition of hydroprocess catalysts increases their activity [3]. Therefore, the purpose of this research is to study catalysts prepared using the Keggin

structure heteropolyacids (HPA) based on Mo and containing from 1 to 6 V atoms in its composition ($H_{3+x}P Mo_{12-x}V_xO_{40}$; $x = 0-6$). HPA of mixed composition was synthesized according to [4]. The structure of the obtained HPA was confirmed by IR spectroscopy.

For catalytic tests, a series of six V-Mo/ Al_2O_3 catalysts and a Mo/ Al_2O_3 reference catalyst was prepared. The catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation of an alumina support with HPA solutions. The total content of metals on the catalyst was taken to be constant. The molar ratio of V: Mo in the composition of the synthesized precursors was varied in the range from 0:12 to 6:6 (Table 1).

Table 1. The content of metals in the composition of the investigated catalysts

| Content,% wt. | Catalyst | | | | | | |
|-------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | MoV-0 | MoV-1 | MoV-2 | MoV-3 | MoV-4 | MoV-5 | MoV-6 |
| MoO ₃ | 14,0 | 13,5 | 12,7 | 11,8 | 11,1 | 10,1 | 9,1 |
| V ₂ O ₅ | — | 0,8 | 1,6 | 2,0 | 3,5 | 4,2 | 5,7 |

The activity of the samples in the hydrodesulfurization reaction (HDS) of dibenzothiophene (DBT) was determined on a laboratory flow-through setup. Test conditions: temperature 320–340 °C, pressure 3.0 MPa, WHSV = 4.5–9.0 h⁻¹, H₂/raw material = 600 nl/l. Raw material: a mixture of DBT (0.86% wt.) and naphthalene (3% wt.) in toluene. The composition of the reaction products was analyzed chromatographically. The activity of catalysts in the reactions of hydrogenolysis of model compounds was estimated by the value of the reaction rate constant (Fig. 1).

According to experimental data, the use of VMo-HPA as precursors of the active phase has a positive effect on the activity of catalysts. When V is added to the composition of Mo hydrotreating catalysts, the catalytic activity increases, reaching a maximum value at a molar ratio of V:Mo = 3:9 in the precursor molecule, sample MoV-3. A further increase in the amount of V negatively affects the degree of conversion of DBT. The reference sample obtained without V had a lower activity than the modified analogs.

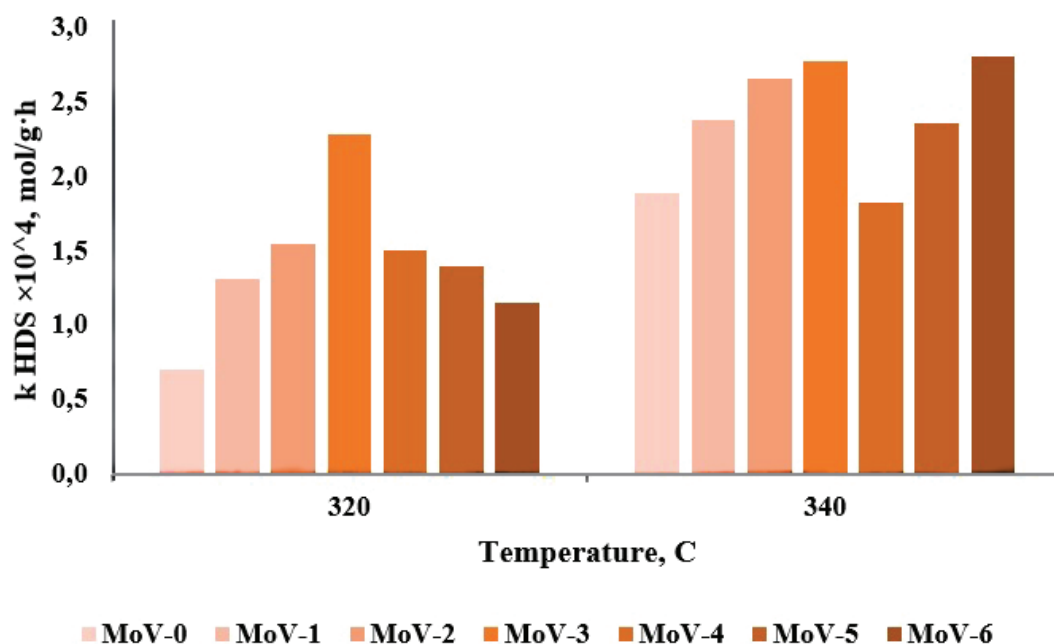


Fig. 1. Reaction rate constant of HDS DBT at T = 320–340 °C

The results obtained confirm the high efficiency of HPS as precursors of the sulfide phase of catalysts. The use of HPS of a mixed composition based on Mo and V has a positive effect on the activity in the HDS reaction of DBT.

This work was supported by the Government of the Russian Federation (resolution no. 220 of April 9, 2010; grant no. 14.Z50.31.0038 of February 20, 2017).

Literature

- [1] Weng X. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. **2020**. V. 59, No. 49, P. 21261–21274.
- [2] Tomina N.N., Nikul'shin P.A., Maksimov N.M. et al. // Catalysis in industry. **2014**. No. 5, P. 49–55.
- [3] Puello-Polo E., Pájaro Y., Márquez E. // Catalysts. **2020**. V. 10. No. 8. P. 1–19.
- [4] Tsigdinos G.A., Hallada C.J. // Inorg. Chem. **1968**. V. 7. No. 3. P. 437–441.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL IR STUDY OF HYDROCARBON ADSORPTION ON PALLADIUM NANOCATALYSTS

Usoltsev O.A.¹, Pnevskya A.Yu.¹, Bugaev A.L.², Soldatov A.V.¹, Kozyr E.G.¹

¹*Southern Federal University, Russia, Rostov-on-Don.*

²*Federal State Budgetary Institution of Science "Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences", Russia, Rostov-on-Don.*

Nanoparticles have a wide range of advantages over bulk analogs, such as surface area and activity. Thus, palladium nanoparticles are widely used as catalysts for the hydrogenation of hydrocarbons. In this work, the main attention is paid to the study of the structure of hydrocarbon molecules on palladium surfaces [1]. Infrared spectroscopy was used as an experimental method, supplemented by calculations within the framework of the density functional theory.

The experimental spectra were obtained on a laboratory infrared spectrometer Bruker Vertex 70. An industrial sample of palladium nanoparticles on an alumina substrate was placed in a special catalytic cell connected to a gas-vacuum line. Initially, the sample was activated in hydrogen at 150 °C to remove surface palladium oxide. Then the sample was cooled to room temperature and 1% C₂H₄/He was fluxed through the cell. The measurements were carried out in the diffuse reflection mode (DRIFTS).

Within the framework of theoretical calculations, we optimized the (111) surface of palladium in the VASP software package [2]. The surface of 5 palladium layers with an area of 4x8 Å² was used. It was shown that a grid of 8x4x1 points in reciprocal space is sufficient to describe the first Brillouin zone. The maximum energy in the expansion in terms of the plane wave basis was 500 eV. Then, C₂H_x molecules in various configurations were placed on the energy relaxed surface based on the literature data [3]. Further, these structures were optimized, and theoretical vibrational spectra were calculated.

In the course of the work, the geometries of the adsorption of ethylene on the palladium surface were determined. These results are of practical importance for explaining the mechanisms of catalytic reactions of hydrocarbon hydrogenation on palladium catalysts.

The work was supported by the President's Grant of Russian Federation for young scientists MK-5853.2021.1.2.

References

- [1] Pallassana V., Neurock M. // Journal of Catalysis. **2001**, № 192 (2), pp. 301–317.
- [2] Hafner J. // Journal of Computational Chemistry. **2008**, № 29 (13), pp. 2044–2078.
- [3] Molnár Á., Sárkány A., Varga M. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **2001**, № 173 (1–2), pp. 185–221.

MACHINE LEARNING APPLICATION FOR XANES SPECTROSCOPY OF PD NANOPARTICLES

Usoltsev O.A.¹, Bugaev A.L.^{1,2}, Guda A.A.¹, Guda S.A.¹, Soldatov A.V.¹

¹*Southern Federal University, Russia, Rostov-on-Don.*

²*Federal State Budgetary Institution of Science “Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences”, Russia, Rostov-on-Don.*

The machine learning (ML) is an advanced analytical approach which is now applied in many areas of science. This method has proven for tasks with a large number of parameters and is effective for big data processing. X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy is powerful tool widely applied for defining atomic and electronic properties of working catalysts [1]. In many cases, analysis of XANES data requires construction of theoretical models with a huge number of variable parameters. Therefore, application of ML to in situ and operando XANES offers new horizons for structural characterization.

It was XANES analysis that allowed us to detect formation of carbide and hydride phases in the core and shell of Pd nanoparticles (NPs) during hydrogenation reactions [2]. Interplay between these phases is known to significantly affect the activity and selectivity of the catalysts. Thereby, the investigation of the carbide phase formation in Pd NPs in presence of hydrocarbons is of practical interest for catalytic science.

In this work, we applied the Extra Trees approach for time resolved XANES spectra of Pd NPs. Evolution of the structural parameters were obtained and compared with the principal component analysis (PCA) and multidimensional interpolation approach [3]. We constructed a training set based on theoretical XANES spectra calculated in the FDMNES code for Pd NPs with different interatomic distances and in presence of hydrogen- and carbon-containing species. We used Latin hypercube sampling for modelling 5000 spectra corresponding to 7 independent parameters in training set.

Then, we performed ML to get structural parameters by tuning the theoretical spectrum to the experimental one. The parameters obtained from this fit allowed us to make a conclusion that under these conditions: (i) no hydride phase was formed; (ii) the fraction of surface atoms in the Pd NPs was close to 0.4; (iii) relative fraction of carbon atoms in the bulk (C/Pd) was ~ 0.13 ; (iv) at the surface, there was 1 acetylene molecule per 4 palladium atoms. Further analysis of big dataset of operando data is now in progress.

The authors acknowledge Russian Science Foundation grant #20-43-01015 for the financial support.

References

- [1] Guda A.A., Guda S.A., Lomachenko K.A. et al. // Catal. Today. **2019**, № 336, pp. 3–21.
- [2] Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Lazzarini A. et al. // Faraday Discussions, **2018**, № 208, pp. 187–205.
- [3] Smolentsev G., Soldatov A.V. // J. Synchrotron Radiat., **2006**, № 13, pp. 19–29.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОТРАБОТАННОГО АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Абрамов М.А.¹, Степанов Е.Г.², Качалов Д.В.³

¹ФГБОУ ВО Ярославский государственный технический университет, Российская Федерация, г. Ярославль. E-mail: abramovma@ystu.ru.

²ФГБОУ ВО «Рыбинский государственный авиационный технический университет им. П.А. Соловьева», Российская Федерация, г. Рыбинск. E-mail: chemistry@rsatu.ru.

³ОАО НИИ Ярсинтез, Российская Федерация, г. Ярославль. E-mail: kachalov_dmitrii@mail.ru

В настоящее время на российских заводах для процесса дегидрирования изобутана используются высокоэффективные алюмохромовые катализаторы, например катализатор ИМ-2201 [1]. Некоторые предприятия используют опытные партии новых катализаторов. Эта смена происходит на фоне ужесточения экологических требований к производству, в том числе к утилизации отработанных хромсодержащих (Cr^{6+}) продуктов.

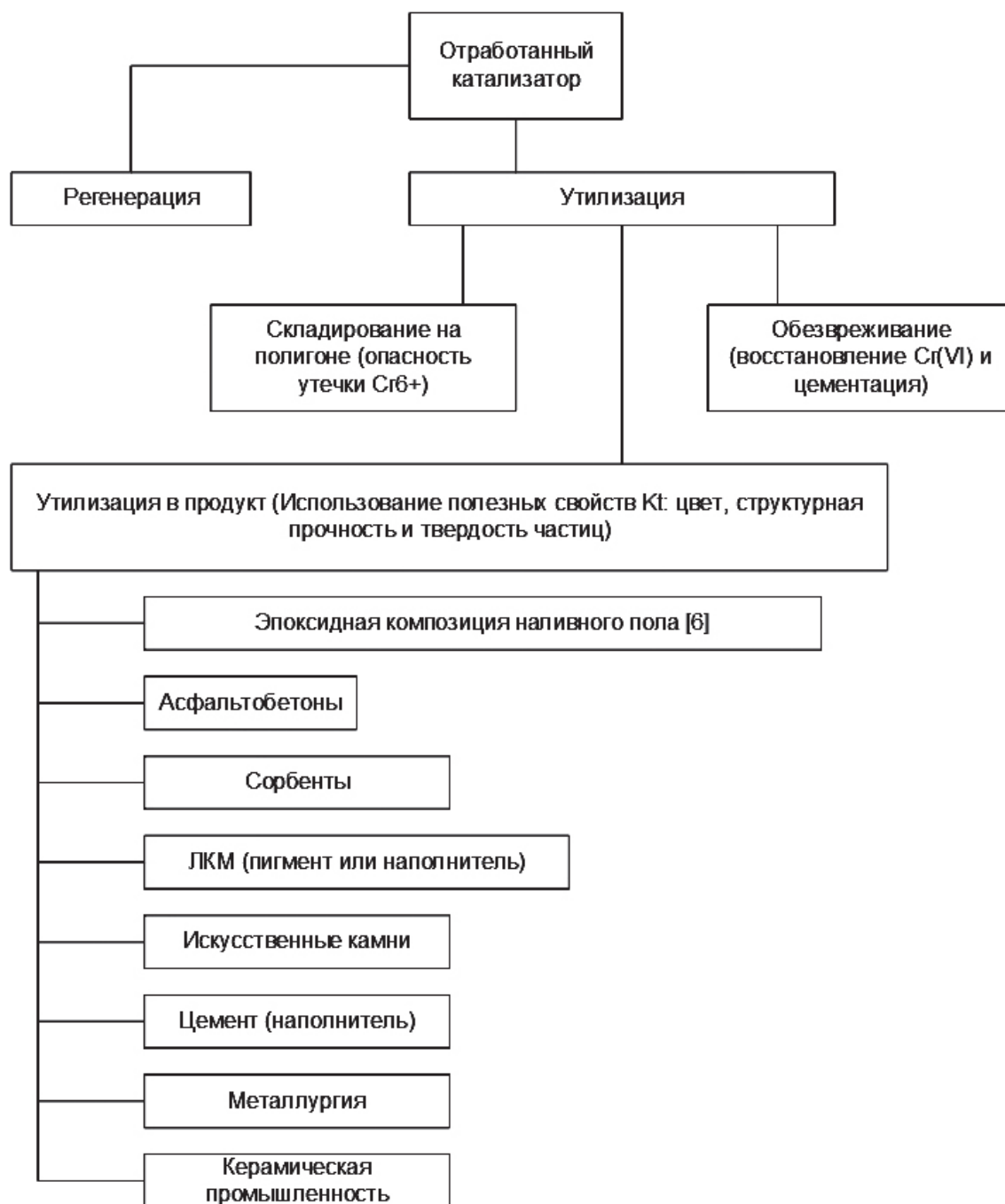


Рис. 1. Схема существующих подходов к обращению с отработанным алюмохромовым катализатором

В мировой практике для утилизации и обезвреживания промышленных хромосодержащих отходов используют различные термические и химические методы, а также захоронение на полигонах промышленных отходов. Однако со временем, под действием атмосферных явлений, железобетонные конструкции разрушаются, и возрастает объем фильтрации через них,

в том числе опасных водорастворимых соединений. Это создает угрозу загрязнения подземных вод и почвы токсичными хромосодержащими отходами, поэтому открытое складирование или захоронение хромосодержащих катализаторов представляется ненадежным.

Существующие на настоящий момент подходы и технологические приемы обращения с катализатором после выработки расчетного срока эксплуатации представлены на рисунке 1.

Однако, большинство известных подходов описаны только в научной литературе и, как правило, не имеют промышленной реализации. Основной причиной можно назвать недостаточное качество и дороговизна получаемого продукта, то есть вторичный продукт проигрывает конкуренцию новым продуктам.

Эта концепция заставляет работать только с экологическим аспектом применения отработанного катализатора, захоронение или вторичное применение которого осложняется большим количеством шестивалентного хрома.

Таблица 1. Химический состав исследуемых катализаторов

| Состав | ИМ-2201/СПС |
|---------------------------------|-------------|
| $n \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | остальное |
| CrO_3 | 0,78 % |
| Cr_2O_3 | 13,51 % |
| SiO_2 | 6,47 % |
| Fe_2O_3 | 0,50 % |

В работе нами показывается термохимический метод восстановления шестивалентного хрома с получением прочных силикатных структур, которые могут быть безопасно захоронены как отход 4 класса опасности.

После проведенных операций количество Cr^{6+} снижается до приемлемых 0,05 % и в изученных образцах находится в диапазоне 0,02..0,04 %.

Таким образом, полученные силикатные структуры являются безопасным продуктом определенного химического состава и могут быть использованы в различных отраслях промышленности.

Литература

- [1] Степанов Е.Г., Котельников Г.Р. Дезинтеграторная технология приготовления и утилизации гетерогенных катализаторов// Ярославль: ЯГТУ, 2005.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ RU-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОТОПЛИВА

Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г.

*Тверской государственный технический университет, Россия, г. Тверь.
E-mail: abusuek@rambler.ru.*

Одним из наиболее перспективных химических соединений, получаемых на основе растительной биомассы, является левулиновая кислота (ЛК) [1]. Получаемая в процессе гидролиза лигноцеллюлозы, ЛК представляется важным сырьем для синтеза таких соединений, как: сложные эфиры ЛК, гамма-валеролактон (ГВЛ), 1,4-пентандиол, производные метилтетрагидрофурана, сложные эфиры валериановой кислоты и т.д. [2, 3]. Каталитическое гидрирование ЛК позволяет получить ГВЛ, который может использоваться в качестве перспективного нетоксичного растворителя, топливной добавки, с последующим преобразованием в алкил-4-алкоксивалераты, диметиладипат, α -метилен- γ -валеролактон, адипиновую кислоту и др. [4, 5].

В рамках данного исследования, была синтезирована каталитическая система на основе диоксида рутения, иммобилизованного на поверхности и в порах цеолита HZSM-5. Было обнаружено, что катализатор 3%Ru/HZSM-5 в подобранных оптимальных условиях (растворитель – вода, температура 100 °С, парциальное давление водорода 1 МПа, скорость перемешивания 1000 об./мин) в периодическом режиме позволяет обеспечить высокие выходы ГВЛ (до 98 %) за время реакции 60 мин. Кроме того, было проведено исследование влияния типа цеолита (H- β , H-Y и H-Mordenite), а также его кремнеземного модуля на поведение рутениевых катализаторов. Было показано, что наблюдаемая активность зависит не только от концентрации кислотных центров различных типов на поверхности цеолитов, но и от морфологии самого катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-58-80008).

Литература

- [1] *Hommes A., Johannes ter H.A., Koeslag M., Heeres H. J., Yue J. // Chem. Eng. J. 2020. V. 399. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125750.*

- [2] Kong X., Wu S., Li X., Liu J. // Energy & Fuels. **2016**. V. 30. P. 6500–6504.
- [3] Kasar G.B., Date N.S., Bhosale P.N., Rode C.V. // Energy & Fuels. **2018**. V. 32. P. 6887–6900.
- [4] Horvath I.T., Mehdi H., Fabos V., Boda L., Mika L.T. // Green Chem. **2008**. V. 10. P. 238–242.
- [5] Yan K., Yang Y., Chai J., Lu Y. // Appl. Catal. B Environ. **2015**. V. 179. P. 292–304.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ПАРА-КРЕЗОЛА МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНАМИ

Алекперова И.И., Агамалиев З.З., Мухтарова Г.С., Расулов Ч.К.

*Институт нефтехимических процессов НАНА, г. Баку, Азербайджан.
E-mail: zaur_agamaliyev@hotmail.com.*

Алкилфенолы и их производные уже в течение многих лет находятся в центре внимания исследователей, что обусловлено практической полезностью таких соединений, прежде всего, необычайно широким спектром областей их применения [1–3].

Алкилирование фенола с различными алкилирующими агентами в присутствии кислотных катализаторов известно, но их применение сопряжено с различными техническими трудностями, загрязнением сточных вод, образованием побочных продуктов и отходов, а также большим расходом катализатора.

В представленной работе приведены результаты исследований реакций взаимодействия п-крезола с метилциклогексенами (МЦГ) в присутствии катализатора цеолита, пропитанного ортофосфорной кислоты на непрерывнодействующей установке.

В качестве катализатора использовали цеолит-Y, пропитанный ортофосфорной кислотой, приготовленный тщательным смешиванием алюмогеля с катализатором крекинга (цеолит типа Y, $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$; степень ионного обмена 97 %). Затем катализатор пропитывали 10 %-ным раствором ортофосфорной кислоты (в пересчете на P_2O_5), выпаривали, сушили в печи при 100 °С и прокачивали с непрерывным подъемом температуры от 200 до 600 °С.

Циклоалкилирование п-крезола МЦГ осуществляли на лабораторной непрерывнодействующей установке. При этом изучали влияния температуры, соотношения исходных реагентов и объемной скорости на процесс циклоалкилирования.

п-Крезол и МЦГ из емкости в определенном соотношении подавали в смеситель. В емкости п-крезола температуру поддерживали при 40 °С. п-Крезол и МЦГ после смешения подавали вниз реактора. Смесь компонентов, пройдя через слой катализатора, после охлаждения в холодильнике собирали в емкость, после чего алкилат направляли на ректификацию.

При ректификации сначала при атмосферном давлении отгоняли не вошедшие в реакцию МЦГ и п-крезол (до 210 °С), а затем под вакуумом (1333 Па) выделяли целевой продукт реакции и определяли его чистоту и физико-химические показатели.

Установлено, что для получения максимального выхода 2(метилциклогексил)-4-метилфенолов необходимы следующие условия: температура реакция – 120 °С, мольное отношение п-крезола к МЦГ-у 1:1 моль/моль, объемная скорость – 0,5 час⁻¹. При этом оптимальном режиме выход целевого продукта составляет 68,6 % на взятый п-крезол, а селективность – 94,3 % по целевому продукту.

Строение метилциклоалкилфенолов установлено путем определения физико-химических свойств продукта, а также данными ИК-, ЯМР- спектроскопии.

В ИК-спектре 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола наблюдались следующие полосы поглощения: 814, 878 см⁻¹ – 1,2,4-замещенное бензольное кольцо; 1063, 1124, 1171 см⁻¹ – деформационные колебания

О–Н группы фенола; 1243, 1274 см⁻¹ – С–О связь фенола; 3496 см⁻¹ – валентные колебания О–Н связи в группе ОН; 1500 см⁻¹ – бензольное кольцо; 1603 см⁻¹ – С=С связь бензола; 1339, 1370, 1403, 1443 см⁻¹ – деформационные колебания CH₃ и CH₂ групп; 2855, 2919, 2964, 2984 см⁻¹ – валентные колебания CH₃ и CH₂ групп.

Результаты ¹H ЯМР-спектроскопического метода анализа 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола (CDCl₃, δ, ppm.): 1,38 (синглет, 3H, CH₃); 1,54–2,22 (мультиплет, 10H, 5CH₂); 2,33 (синглет, 3H, CH₃); 4,61 (синглет, 1H, OH); 6,57–6,60 (д, 1H, аромат.); 6,90–6,93 (д, 1H, аромат.); 7,4 (синглет, 1H, аромат.).

Результаты спектра ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, ppm.): 20,9 (CH₂ в цикле); 22,8 (2CH₂, цикл); 25,6 (CH₃, цикл); 26,6 (CH₃, аромат. в кольце); 36,9 (2CH₂, цикл); 37,8 (C, цикл); 116,8 (CH, аромат.); 127,0 (CH, аромат.); 128,8 (CH, аромат.); 129,6 (C, аромат.); 135,2 (C, аромат.); 152,0 (C–O, аромат.).

2(Метилциклогексил)-4-метилфенол имел следующие физико-химические характеристики: темп. кип. 160–170 °С (при 1333 Па), темп. пл. 42–45 °С, мол. масса 204.

Анализируя экспериментальные данные можно заключить, что по сравнению с известными катализаторами цеолит-У пропитанного ортофосфор-

ной кислотой является более эффективным для процесса циклоалкилирования пара-крезола метилциклогексенами.

Литература

- [1] *Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Alakbarova I.A., Gasimova F.I.* // Processes of petrochemistry and oil-refining. **2020**. V. 21. No. 2. P. 208–215.
- [2] *Селезнева И.Е., Левин А.Я., Трофилова Г.Л.* // Chemistry and technology of fuels and oils. **2009**. №4. P. 10–12.
- [3] *Агамалиев З.З., Аббасов В.М., Расулов Ч.К., Назаров И.Г., Рзаева Н.Ш., Нагиева М.В.* // Химия и химическая технология. **2019**. Т. 62. №2. С. 17–24.

ОКИСЛЕНИЕ n-УНДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

Алиева А.З., Керимова У.А.

*Институт Нефтехимических Процессов им. ак. Ю.Г. Мамедалиева
НАНА, Азербайджан, г. Баку. E-mail: aygunphd@gmail.com.*

Исследования последних лет указывают на существенную роль фуллеренов в реакциях акцептирования радикалов, электронов, что позволяет им активизировать С-Н связи в углеводородах, с последующим дегидрированием, в отношении алканов [1–3]. Эти способности фуллеренов влияют на динамику роста образования кислородсодержащих продуктов в радикально-цепном процессе окисления углеводородов [4].

Нами проведены реакции жидкофазного аэробного окисления n-ундекана в присутствии фуллерена C₆₀ в стеклянном реакторе барботажного типа [4]. Фуллерен C₆₀ (8 % содержания в образце) был предоставлен немецкой компанией «XzillionGmbH».

Рентгенограмма образца (Рис. 1.) подтверждает наличие фуллерена в образце в незначительном количестве, а основная часть – это аморфный углерод (сажа).

В результате проведенных исследований выявлена каталитическая активность фуллерена C₆₀ в реакциях окисления парафиновых углеводородов. В сравнении с результатами опытов по окислению n-ундекана, при использовании фуллерена C₆₀/C₇₀ (85 %/15 %) и C₆₀ наблюдается превосходство фуллерена C₆₀. Предполагается, что эти результаты исходят из структуры образцов. Известно, что фуллерен состоит из 12 пентагонов и 20 гексагонов и на поверхности образца сфокусированы 30 слабо конъюгированных π-связей, а частицы сажи, имеющиеся в составе фуллерена C₆₀ (8 %),

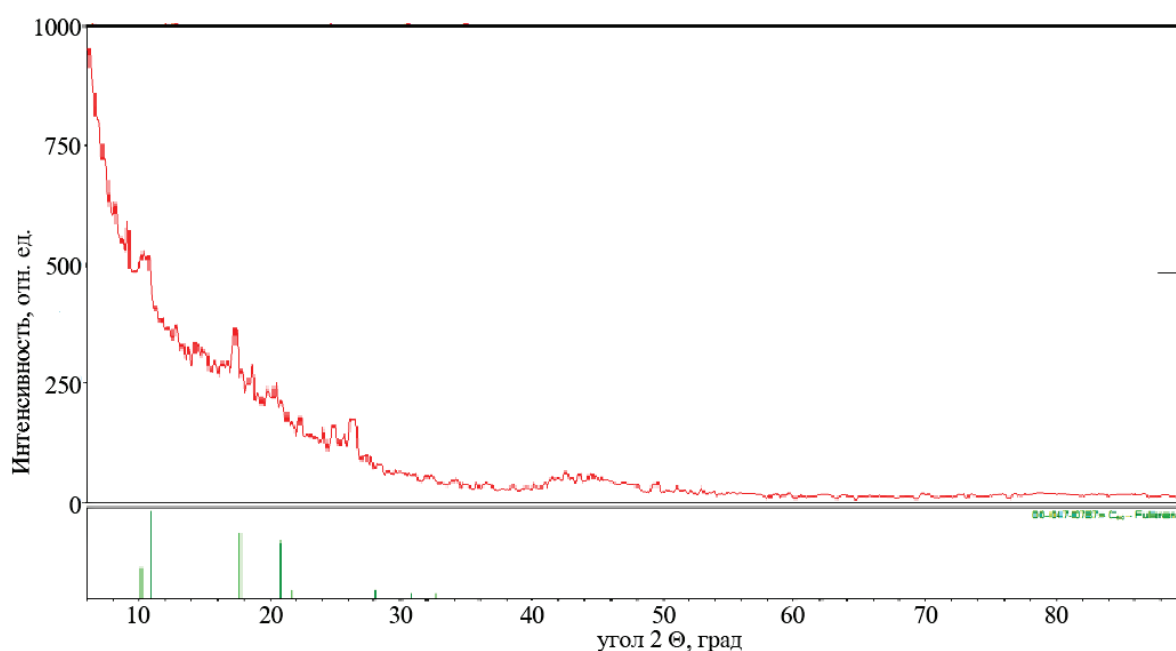


Рис. 1. Рентгенограмма фуллерена C_{60} .

Таблица. Результаты окисления н-ундекана в присутствии фуллерена C_{60} .

| Катал-р | Кол. кат., % | $T, ^\circ C$ | Продол. реакции, час | К. ч. оксидата, мгКОН/г | Выход СЖК, % | Выход ОСЖК, % | К.ч. СЖК мг КОН/г | К.ч. ОСЖК мг КОН/г |
|---------------------|--------------|---------------|----------------------|-------------------------|--------------|---------------|-------------------|--------------------|
| — | — | 140 | 12 | 31,0 | 1 | 1 | — | — |
| C_{60} | 0,02 | 130 | 8 | 38,1 | 3 | 2 | 135 | 149 |
| C_{60} | 0,01 | 140 | 8 | 49,0 | 3 | 3 | 139 | 156 |
| C_{60} | 0,02 | 140 | 8 | 74,5 | 6 | 5 | 138 | 156 |
| C_{60}/C_{70} [5] | 0,01 | 140 | 12 | 75,0 | 6 | 5 | — | — |

представляет собой набор отдельных кристаллитов, состоящих обычно из 3–5 параллельных слоев гексагонов. Атомы углерода, находящиеся на краях плоскостей кристаллических решеток, имеют свободные валентности, по которым могут присоединяться свободные атомы и электроны, имеющиеся в системе [6]. Исходя из строения структуры образцов ясно, что фуллерена C_{60} (8 %) является более активным катализатором, чем фуллерен C_{60}/C_{70} (85 %/ 15 %).

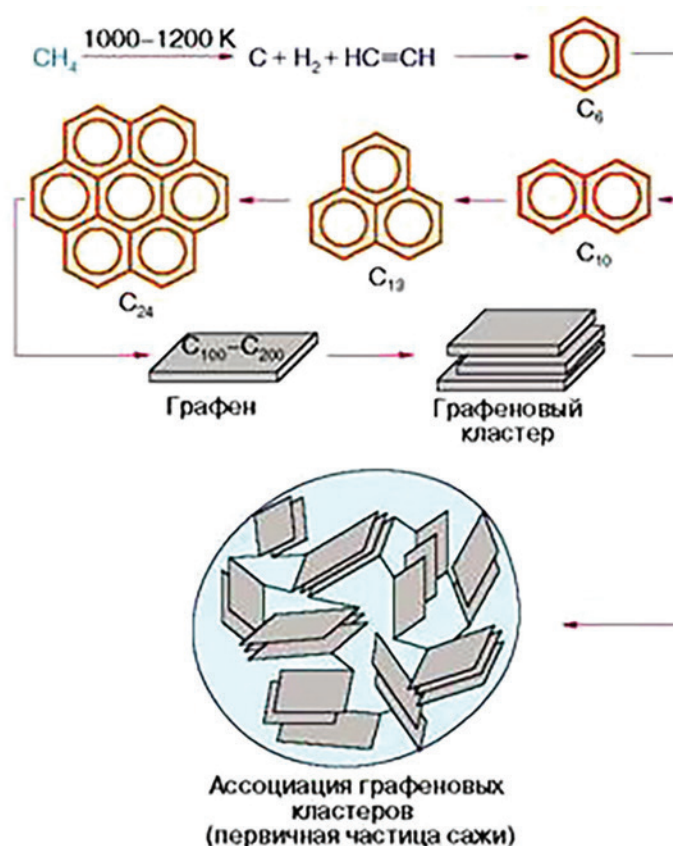


Рис. 2. Образование первичной частицы сажи

В результате исследований определен оптимальный режим реакции, с использованием фуллерена C₆₀ (8 %): 1) Температура – 140 °С; 2) время проведения реакции 8 часов; 3) количество катализатора – 0,01 % на сырье.

Литература

- [1] Гольдишлегер Н.Ф., Моравский А.П. Применение фуллеренов и фуллерен содержащих материалов в катализе // Нефтехимия. **2000**. т. 40. №6. С. 403–416.
- [2] Fursikov P.V., Kushch C.D. et al. Fullerene black as a catalyst for n-alkanes conversion // Molecular materials. **2000**. V. 13. 1–4. p. 319–324.
- [3] Hirshon A.S., Wu H-J., Wilson R.B. et al. Investigation of fullerene-based catalysts for methane activation // Journal Physical Chemistry. 1995. V. 99. 49. p. 17483–17486.
- [4] Алиева А.З. Автореферат. http://www.aak.gov.az/avtoref_to_mudaf/pdf_to_mudaf/kim/kim_n_aaz_12_12_08.pdf // Баку. 2008.
- [5] Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К., Алиева А.З., Кабеткина Ю.П. Применение фуллеренов и нано-титандиоксидов в качестве перспективных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов до карбоновых кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007. №3. С. 34–38.
- [6] http://www.modificator.ru/articles/carbon_mat.html.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ GdCoO_3 В ПРОЦЕССЕ УКМ

**Аллабергенова Р.К., Ожигина А.Р., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф.,
Чередниченко А.Г.**

*Российский Университет Дружбы Народов, Россия, г. Москва.
E-mail: r.allabergenova.25@gmail.com.*

Сокращение выбросов метана и углекислого газа в атмосферу очень важно и актуально в условиях сложившейся на данный момент неблагоприятной экологической обстановки. По данным [1] в настоящее время антропогенные выбросы CO_2 в атмосферу составляют около 60 % от общего воздействия всех антропогенных газов. Метан, основной компонент природного газа, обладает еще большим парниковым эффектом, чем CO_2 . Более того, в некоторых случаях в связи с отсутствием возможности переработки попутного нефтяного газа на отдаленных объектах, он сжигается. Таким образом, утилизация данных парниковых газов для производства полезных химических продуктов как раз может стать подходящим решением проблемы загрязнения окружающей среды. И одним из таких методов является углекислотная конверсия метана [2]:



Однако внедрению данного процесса в промышленность препятствует отсутствие селективных, термоустойчивых и экономически выгодных каталитических систем. В последнее время большое внимание привлекают смешанные оксиды со структурой перовскита общей формулы ABO_3 , на физико-химические и каталитические свойства которых можно влиять варьированием катионного состава в А- и В- положениях или изменением условий синтеза [3].

Объектами исследования в данной работе являлись сложные оксиды со структурой перовскита GdCoO_3 , синтезированные с помощью золь-гель метода с использованием цитрат-нитратной методики, с варьированием времени прокаливания (5, 8, 10, 12 часов) в муфельной печи с целью изучить влияние условий синтеза на их каталитическую активность. Фазовый состав образцов был охарактеризован методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Текстуальные характеристики определили методом тепловой десорбции азота (БЭТ).

По данным рентгенофазового анализа получено, что формирование фазы перовскита происходит при прокаливании образцов в течение 8–12 часов. Также на дифрактограммах сложных оксидов присутствовал пик, характерный для оксида гадолиния.

Изучение каталитической активности проводилось при атмосферном давлении в проточной каталитической установке в интервале температур 773–1223 К и объемных скоростях реакционной смеси 0,9–1,0 л/ч с соотношением $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$. Анализ реактантов осуществлялся с помощью газового хроматографа Кристалл 2000М с последовательно соединенными детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным.

Проведение УКМ на GdCoO_3 показало, что для образцов со сформированной структурой перовскита (8-12 часов прокаливания) каталитические характеристики смещены в область более низких температур по сравнению с аморфным образцом 5GCO ($\Delta T \approx 100$ К, рис. 1). В тоже время в области температур выше $T > 1000$ К наблюдалось выравнивание значений конверсий метана и диоксида углерода: при $T = 1223$ К $X(\text{CH}_4)$ и $X(\text{CO}_2)$ достигали 94 % и 99 %, соответственно, для всего ряда исследуемых сложных оксидов. Наибольший выход продуктов ($Y(\text{CO}) = 79$ %, $Y(\text{H}_2) = 77$ %) был достигнут на образце GdCoO_3 , который прокаливался в печи в течение 10 часов (далее, 10GCO).

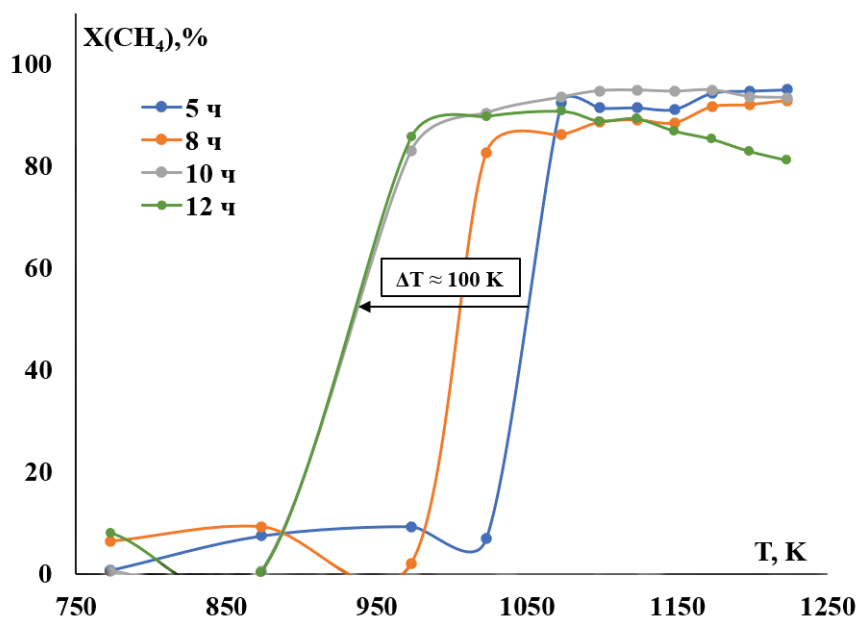


Рис.1. Температурная зависимость конверсии метана на сложных оксидах GdCoO_3

Полученные значения соотношения H_2/CO несколько превышали стехиометрическую единицу, что может быть объяснено более интенсивным

протеканием наряду с процессом УКМ диссоциации метана на углерод и водород, и подтверждается расчетом углеродного баланса (значения имели низкий показатель в 67 для 5GCO и 83 % для 10GCO).

Наряду с диссоциацией метана, классический вариант углекислотной конверсии осложнен реакцией, обратной паровой конверсии монооксида углерода, о чем свидетельствует $X(\text{CH}_4)/X(\text{CO}_2)$ в интервале 0.80 – 0.95.

Также отметим, что наиболее активный образец 10GCO сохранял свою производительность в течение 30 часов эксперимента.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН и стипендии Президента Российской Федерации (№ СП-686.2021.1).

Литература

- [1] *Sohrabi M., et al.* Coreflooding studies to investigate the potential of carbonated water injection as an injection strategy for improved oil recovery and CO₂ storage. *Transport in Porous Media*, **2011**. 91(1): p. 101–121.
- [2] *Spivey D.J.* A review of dry CO₂ reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem. Soc.Rev.* 43 (**2014**) 7813–7837.
- [3] *Lavoie J.-M.* Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation // *Front.Chem.*, **2014**, Vol. 2, №81, p. 1–17.

ПОДБОР ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ ПРОЦЕССА ГОМО-КОНДЕНСАЦИИ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА

Афаунов А.А., Марцинкевич Е.М., Медведева А.С., Брук Л.Г., Флид В.Р.

*МИРЭА – Российский технологический университет, Россия, г. Москва.
E-mail: afaunov@mirea.ru.*

В настоящее время, в условиях ухудшения экологической ситуации в мире, всё большее внимания уделяется развитию направлений, включающих в себя рациональное использование сырья. Так, например, попутный нефтяной газ, образующийся при добыче нефти, может служить источником ценных химических веществ, а не просто сжигаться, как это происходит сейчас. В связи с этим очень перспективны направления по переработке ПНГ, в состав которых входят низшие алканы [1]. Их использование может быть расширено за счет разработки новых эффективных и экологич-

ных процессов переработки имеющегося газового сырья сложного и переменного состава (включая те же нефтезаводские газы) в ценные продукты и полупродукты органического синтеза. При решении данной проблемы могут быть рассмотрены реакции альдольной конденсации в качестве одного из этапов переработки попутного газа.

Реакции альдольной конденсации сами по себе представляют огромный интерес с точки зрения формирования углерод-углеродных связей с получением новых, более крупных органических молекул, которые могут найти своё применения в самых разнообразных отраслях химической промышленности. Достойное место в этом направлении занимают реакции альдольной конденсации альдегидов и кетонов. Низшие альдегиды и кетоны применяются для получения мономеров и полупродуктов органического синтеза, могут быть использованы в качестве ценных добавок к маслам и топливу [2].

На первом этапе была проведена альдольная конденсация метилэтилкетона, который получают из бутан-бутиленовой фракции ПНГ. При использовании в качестве гетерогенного катализатора активированного угля марки СКТ, основными продуктами являются ненасыщенные кетоны C_8 разветвленного строения. Затем было решено проводить конденсацию МЭК в токе водорода, что позволило увеличить селективность процесса за счёт гидрирования ненасыщенных кетонов. В ходе исследования было установлено, что наиболее эффективным катализатором данного процесса служит палладий нанесенный на активированный уголь марки СКТ. Данный катализатор позволяет получить 5-метил-3-гептанон с селективностью более 85 %. Было исследовано влияние соотношения палладий/активированный уголь, а также влияние температуры реакции на показатели процесса.

Литература

- [1] Никитин А.В., Озерский А.В., Афаунов А.А., Седов И.В., Савченко В.И., Арутюнов В.С. Влияние добавок водорода на окислительный крекинг этана // Журнал прикладной химии, **2018**, Т. 91, вып.11, с. 1559–1565.
- [2] Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г., Дашко Л.В., Афаунов А.А., Флид В.Р., Седов И.В. Каталитические реакции гомо- и кросс-конденсации этанала и пропанала // Нефтехимия, **2018**, Т. 58, № 6, с. 686–689.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

**Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Цымбалист И.Н.,
Богомолова Е.Д., Ильин А.А.**

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: AlexBat.93@yandex.ru.

Метанол – один из наиболее широко распространенных химических продуктов в мире, используемых в нефтяной и газовой промышленности как ингибитор гидратообразования при добыче и транспортировке нефти и газа [1].

В настоящее время в промышленности процесс синтеза метанола проводят на $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах.

Использование современных методов синтеза (механохимии, ультразвуковой и СВЧ обработки) или их совмещение с традиционными методами позволит интенсифицировать процесс приготовления катализаторов.

В данной работе исследуется влияние метода приготовления на свойства $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализатора синтеза метанола.

Для синтеза данного катализатора был использован традиционный метод соосаждения, механохимический метод, а также метод соосаждения с использованием ультразвука. Соотношение компонентов CuO к ZnO в готовом катализаторе составляло 2,5:1.

В качестве исходных веществ использовались нитраты меди, цинка и алюминия, а также карбонат аммония. Процесс соосаждения вели из растворов с концентрацией (2 моль/л), которые смешивались в реакционном стакане при интенсивном перемешивании и постоянном контроле температуры и pH (6–8). Ультразвуковую обработку осадка проводили с использованием ультразвукового генератора серии И10 при частоте 22 Гц.

Механохимический синтез проводили из порошков нитратов и карбоната аммония в ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия). Частота колебаний составляла 930 мин^{-1} , масса мелющих тел 1194 г.

Во всех методах полученный полупродукт подвергался сушке в течение 4 часов при температуре 120°C и прокаливанию при 350°C .

В работе были использованы методы рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, на основании которых были определены оптимальные условия получения каталитических систем. На осно-

ве данных по удельной поверхности и пористости, активной поверхности меди и размерах ее частиц, термопрограммированного восстановления, активности и селективности были выявлены корреляционные зависимости между методом получения, физико-химическими и каталитическими свойствами.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что после прокаливания прекурсоров полученные катализаторы состоят из необходимых фаз оксида меди со структурой тенорита и оксида цинка со структурой цинкита. Определена дисперсность частиц данных фаз.

Показано, что оптимальным временем механохимической активации является 30 мин. При данном времени достигается наибольшая удельная поверхность, дисперсность меди, активность и селективность катализатора, низкая температура восстановления. При последующем увеличении времени МХА до 80 мин наблюдаются процессы агрегирования, что приводит к уменьшению удельной поверхности и дисперсности меди. Это ведет к ухудшению физико-химических показателей и уменьшению активности катализатора в реакции синтеза метанола.

Показано влияние продолжительности времени МХА и УЗВ на поверхность и пористость образцов. Использование МХА 30, 60 мин и 20, 25 мин УЗВ на стадии соосаждения исходных растворов позволяет достигать высокую удельную поверхность (87 и 110 м²/г, соответственно) и пористость катализаторов, что выше или соизмеримо с данным показателем для промышленных катализаторов. Полученные изотермы адсорбции-десорбции образцов характерны для мезопористых материалов.

Установлено, что оптимальным временем УЗВ является 20 мин. При данном времени образец имеет высокую поверхность, дисперсность и размер частиц активного компонента меди. Удельная поверхность активного компонента имеет значение сопоставимое с промышленным образцом.

Представлены данные температурного-программируемого восстановления катализаторов. Показано, что с увеличением времени ультразвукового воздействия происходит уменьшение температуры восстановления полученного катализатора. При повышении времени МХА до 30 мин температура восстановления сдвигается с 275 до 248 °С.

Измерение активности катализатора проводили с помощью установки ПКУ-2ВД. Для определения продуктов реакции использовался газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М. Процесс проводили при следующих условиях: давление – 2,0 МПа; температура – 200–300 °С; объемная скорость подачи сырья – 8700 ч⁻¹. Образец, полученный при использовании МХА 30 мин и УЗВ 25 мин на стадии соосаждения исходных растворов показывают высокие значения активности (0,05 мкмоль/с·г) близкие к промышленному образцу (0,06 мкмоль/с·г).

Установлено, что применение УЗВ 20 и 25 мин на стадии старения осадка увеличивает активность и селективность образца.

Высокую селективность по метанолу (99,5 % при 200–260 °С) имеет катализатор, полученный методом соосаждения с использованием УЗВ в течение 20 и 25 мин на стадии старения осадка. Она выше и более стабильна, чем у промышленного образца.

В качестве побочных продуктов идентифицированы диметиловый эфир, метан, этанол.

Таким образом использование МХА и УЗВ позволяет увеличить поверхность, пористость, активность и селективность образцов по сравнению с традиционным методом соосаждения.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010) и частичной поддержке Стипендии президента РФ (СП-3800.2019.1). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература

- [1] Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Изучение механизма превращения СО НА $Zn=Cu=Al=$ катализаторе с помощью квантово-химических методов расчетов // Химия. 2011. Т. 318. №3. С. 69–72.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ПРИГОТОВЛЕНИЯ $CuO-ZnO-Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

**Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Цымбалист И.Н.,
Богомолова Е.Д., Ильин А.А.**

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: AlexBat.93@yandex.ru.

Метанол (CH_3OH) используется для производства различных химических веществ, таких как формальдегид, муравьиная и уксусная кислота, диметиловый эфир и др. Его мировое производство постоянно увеличивается за счет увеличения его потребления в топливной энергетике.

Традиционным методом получения $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов синтеза метанола является методом соосаждения. В литературе имеются сведения о применении ультразвуковой обработки в процессе осаждения и старения осадка при получении $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов для процесса синтеза метанола [1]. Ультразвуковая обработка позволяет улучшить процесс перемешивания исходных компонентов, позволяет контролировать размер частиц и способствует образованию более однородных прекурсоров меди и цинка.

Цель работы – определение оптимального времени ультразвукового воздействия (УЗВ) при получении высокоактивного и селективного $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора.

Были приготовлены серии $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с использованием УЗВ на стадии соосаждения и на стадии старения осадка.

В качестве исходного сырья были использованы водные растворы нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) концентрацией 2 моль/л. Раствор карбоната аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) с концентрацией 2 моль/л использовался в качестве осадителя.

В качестве источника ультразвуковых излучений использовался ультразвуковой генератор серии И10. Обработка проводилась на частоте 22 Гц.

Время ультразвукового воздействия (УЗВ) варьировали в диапазоне 10, 15, 20, 25 мин.

Для характеристики приготовленных катализаторов были применены метод рентгенофазового анализа, сканирующая электронная микроскопия, синхронный термический анализ, метод БЭТ, метод температурного-программируемого восстановления (ТПВ), газовая хроматография.

Показаны зависимости удельной поверхности и пористости образцов от времени УЗВ. Установлено, что наиболее развитая поверхность достигается у образцов при использовании УЗВ на стадии соосаждения. При продолжительности УЗВ 20 мин она составляет $110 \text{ м}^2/\text{г}$.

Показаны зависимости активности и селективности по метанолу от температуры. Диапазон исследуемых температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Перед исследованием активности и селективности катализатор восстанавливался газовой смесью N_2 и H_2 . Активность полученных образцов оценивалась по удельной производительности по метанолу. Активность образцов увеличивается при повышении температуры до 260°C . Лучшие значения по активности и селективности по метанолу имеют образцы, полученные с использованием УЗВ 20 и 25 мин на стадии старения осадка. Наибольшая активность $0,05 \text{ мкмоль/с}\cdot\text{г}$ достигается при 260°C . Селективность по метанолу держится на уровне 99,5 % до 270°C , что превышает данный показатель у промышленного образца.

Таким образом, использование УЗВ позволяет увеличить удельную поверхность, развить пористостью структуру, увеличить поверхность меди, что способствует увеличению активности в реакции синтеза метанола.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература

- [1] Bhawe Y., Moliner-Marín M., Lunn J.D. Effect of cage size on the selective conversion of methanol to light olefins // Catalysis. **2012**. V. 2. № 12. С. 2490–2495.

ВЛИЯНИЕ ОСАДИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА CuO/ZnO/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

**Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Цымбалист И.Н.,
Богомолова Е.Д., Ильин А.А.**

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: AlexBat.93@yandex.ru.

В настоящее время метанол играет важную роль в химической и энергетической промышленности. Получают метанол путем переработки синтез-газа с использованием катализатора на основе меди CuO/ZnO/Al₂O₃.

На сегодняшний день в качестве осадителей в процессе получения CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов методом соосаждения используются бикарбонаты или карбонаты щелочных металлов. Использование данных осадителей имеет недостаток. Натрий является каталитическим ядом для медь-цинк-алюминиевых катализаторов, поэтому данная технология получения усложняется дополнительными стадиями промывки, жестким контролем за содержанием натрия.

Анализ научной и патентной литературы показал, что в ней приводится мало информации о влиянии природы осадителя на свойства получаемых катализаторов. Поэтому изучение данного вопроса является актуальным.

Целью работы являлось исследование влияние осадителя на физико-химические и каталитические свойства $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, определение наилучшего осадителя и оптимальной концентрации его раствора.

Образцы были получены методом соосаждения. В качестве реагентов использовались водные растворы нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) концентрацией 1 моль/л. В качестве осадителя использовались раствор карбоната аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) и оксалата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) концентрация которых варьировалась в интервале 0,5–2 моль/л. Полученные осадки были промыты для удаления образовавшегося нитрата аммония, высушены при 110 °С и прокалены при 350 °С в течении 4 часов.

Для исследования композиций использовались современные методы, такие как рентгенофазовый, синхронный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, газовая хроматография.

Изучена морфология полученных катализаторов. Определена зависимость структуры и дисперсности фаз от концентрации растворов осадителей.

Построены изотермы адсорбции-десорбции азота. Установлено, что образцы имеют мезопористую структуру. Максимальные значения удельной поверхности 106,0 м²/г и объема пор (0,196 см³/г) достигаются при использовании раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с концентрацией 2 моль/л.

Показана зависимость активности селективности по метанолу от температуры в диапазоне от 200–300 °С. Установлено, что зависимость имеет экстремальный характер. Максимальная активность достигается при 260 °С и составляет 0,045 мкмоль/с·г. Селективность по метанолу имеет высокие значения 99,3 % до температуры 280 °С. Она более стабильна по сравнению с промышленным образцом.

Образцы, полученные при использовании в качестве осадителя раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с концентрацией 2 моль/л показывают лучшие физико-химические и каталитические показатели и приближены к показателям промышленного образца.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

КАТИОННЫЕ ДИМЕРНЫЕ ПАВ – ОСНОВА СУПЕРНУКЛЕОФИЛЬНЫХ СИСТЕМ – В ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ ФОС. РОЛЬ МОСТИКОВОГО ЗВЕНА

**Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С.,
Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.**

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Украина, 283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70.

E-mail: nrazum@ukr.net.

В последние годы особый интерес как с практической, так и научной точек зрения представляют димерные катионные ПАВ. Gemini surfactants (GS) – новое поколение детергентов, амфифильные соединения, в состав которых входят две гидрофильные головные группы, связанные мостиковым фрагментом, и два гидрофобных «хвоста». GS обладают рядом уникальных физико-химических свойств и, прежде всего, характеризуются аномально низкими критическими концентрациями мицеллообразования (смс, моль/л). При этом мицеллообразование осуществляется на порядок и более низких концентрациях, чем в случае мономерных ПАВ. Сольволиз/гидролиз эфиров и родственные нуклеофильные реакции широко исследованы и исследуются в мицеллярных системах на основе димерных ПАВ. Системы такого типа имеют важное значение в детоксикации/утилизации ФОС. Влияние мицелл на скорости реакций определяется действием целого ряда факторов. Во многих случаях в нуклеофильных процессах доминирующую роль играет эффект концентрирования реагентов. При этом следует учитывать также изменение диэлектрической постоянной среды и возможную стабилизацию переходного состояния за счет взаимодействия с полярными группами. Не вызывает сомнения, что величина мицеллярных эффектов зависит от структуры ПАВ – природы полярной группы, мостикового звена и гидрофобности алкильного «хвоста».

В настоящей работе рассмотрены кинетические закономерности щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната (NPDEPN) в системе на основе ПАВ I, в котором мостиковым звеном выступает гидроксилсодержащий фрагмент, и таковые сопоставлены с поведением GS II, где мостиковый фрагмент – метиленовые звенья.

Ввиду ограниченной растворимости GS I кинетические закономерности расщепления NPDEPN изучены в сомицеллах GS I/CTAB (рис. 2). В условиях эксперимента щелочной гидролиз протекает по двум параллельным

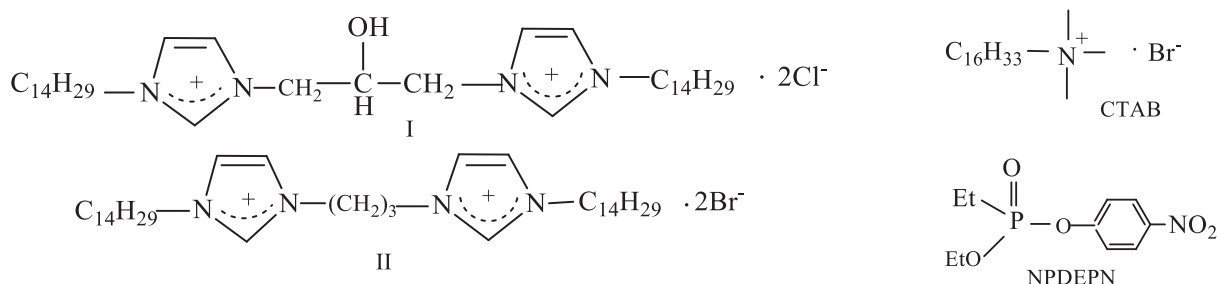
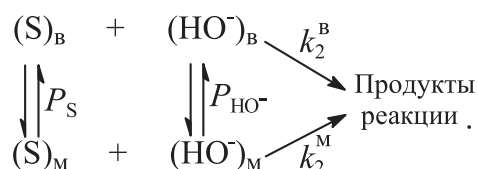


Рис. 1. Структурные формулы катионных димерных ПАВ

маршрутам: в мицеллярной (м) и водной (в) фазе с константами скорости второго порядка k_2^B и k_2^M , л/(моль·с), характеризующими нуклеофильную реакционную способность гидроксид-иона в воде и мицеллах ПАВ, соответственно (схема).



С учетом схемы и констант связывания гидроксид-иона и субстрата ($K_S \approx P_S \cdot V_M$, $K_{OH^-} \approx P_{OH^-} \cdot V_M$, л/моль; V_M – парциальный мольный объем ПАВ) наблюдаемая скорость реакции ($k_{\text{набл.}}$, с⁻¹) в рамках псевдофазной распределительной модели описывается выражением

$$k_{\text{набл.}} = \frac{\chi(k_2^M / V_M)K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^B}{(1 + K_S c)(1 + K_{HO^-} c)} \cdot [OH^-]_0,$$

где χ – мольная доля димерного ПАВ, $c = c_0 - \text{стс}$, моль/л.

Величины стс определены кинетическим методом (рис. 3). По мере роста доли димерного ПАВ значения стс уменьшаются и составляют $8 \cdot 10^{-5}$ (GS I, χ 0,5), $1,05 \cdot 10^{-4}$ (χ 0,25), $1,4 \cdot 10^{-4}$ (χ 0,1) моль/л (сравни с СТАВ, стс = $2,5 \cdot 10^{-4}$, моль/л). Гидрофобные взаимодействия – один из основных факторов, ответственных за процесс мицеллообразования. Уменьшение стс с ростом мольной доли GS в сомицеллах GS/СТАВ как раз и отражает его эффективность. При этом одни и те же наблюдаемые скорости реакции реализуются при различных значениях c_0 : например, $k_{\text{набл.}} \approx 0,0024 - 0,0027$, с⁻¹, а $c_0 = 6,5 \cdot 10^{-4}$ (GS I, χ 0,5), $1,0 \cdot 10^{-3}$ (χ 0,25), $2,2 \cdot 10^{-3}$ (χ 0,1), $5,0 \cdot 10^{-3}$

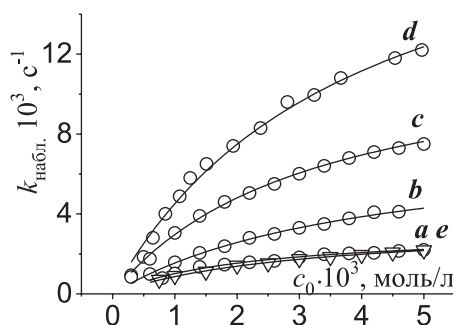


Рис. 2. Зависимость величин $k_{\text{набл.}}, c^{-1}$ от концентрации ПАВ для реакции щелочного гидролиза NPDEPN в присутствии GS I, II и CTAB; a – CTAB; χ (GS I) = 0,1 (b), 0,25(c), 0,5(d); e – GS II; pH 11,0, 25 °C

(GS II) и $3,0 \cdot 10^{-3}$ (CTAB). Подобная тенденция сохраняется во всем диапазоне концентраций детергентов.

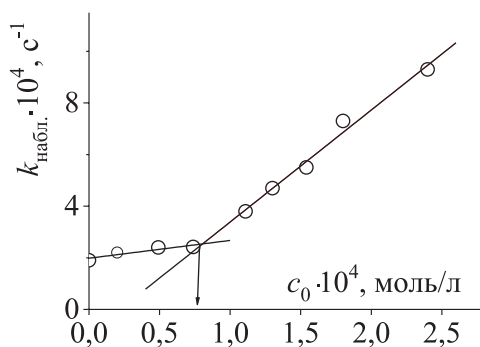


Рис. 3. Определение критической концентрации мицеллообразования кинетическим методом для реакции щелочного гидролиза NPDEPN в присутствии GS I ($\chi = 0,5$); pH = 11, вода, 25 °C

Мицеллярные эффекты, охарактеризованные величиной $\Delta = k_{\text{набл.}}^M / k_{\text{набл.}}^B$, в реакции щелочного гидролиза NPDEPN максимальны в системах на основе GS I (~ 100 раз, сравни с GS II ≈ 13 , CTAB ≈ 16). Основным фактором, ответственным за наблюдаемый мицеллярный катализ, выступает эффект концентрирования реагентов, прежде всего, субстрата и изменение реакционной способности гидроксид-иона при переносе процесса из воды в мицеллярную псевдофазу. Электронейтральный субстрат – NPDEPN – связывается мицеллами ПАВ преимущественно за счет гидрофобных взаимодействий, а эффективность его солюбилизации описывается константами связывания (K_s , л/моль). Величины K_s при измене-

нии доли GS в сомицеллах (χ 0,1–0,5) остаются практически постоянными (200–160 л/моль), в то же время значения k_2^M возрастают (0,54–1,81 л/моль) и превосходят таковое для $k_2^B = 0,20$ л/(моль·с), что является несколько необычным для реакции с OH^- -ионом. Именно эти два фактора и обеспечивают эффективность «катализа».

В заключение отметим, что димерные катионные ПАВ, в состав которых входит гидроксильная группа, обеспечивают более высокие скорости разложения ФОС, чем GS с метиленовыми мостиковыми звеньями.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ ТИАДИАЗОЛОВ

Березина Г.Р.

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.
E-mail: berezina@isuct.ru.*

Прикладному применению любых новых соединений предшествует всестороннее исследование их свойств. Макрогетероциклы являются частью этой обширной области научного поиска. Синтез веществ с практически полезными свойствами является одной из основных задач современной химии.

Сложность и многообразие структур макрогетероциклов определяет специфику поведения этих соединений 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 1-имино-2-фенил-1*H*-инден-3-аминa с фрагментами 1,4-фенилендиаминa (1) и 1,3,4-тиадиазола (2), 1,2,4-тиадиазола (3) в ДМФА и этаноле в интервале температур 298–318 К. Растворимость синтезированных соединений измерялась на термостатируемой установке для встряхивания ампул.

Растворители этанол и ДМФА, выбранные для исследования, являются полярными: ДМФА – растворитель с ярко выраженной электронодонорной способностью (донорное число по Гутману $\text{DN} = 26,6$), этанол – растворитель с преимущественно электроноакцепторной функцией ($\text{AN} = 37,1$).

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).

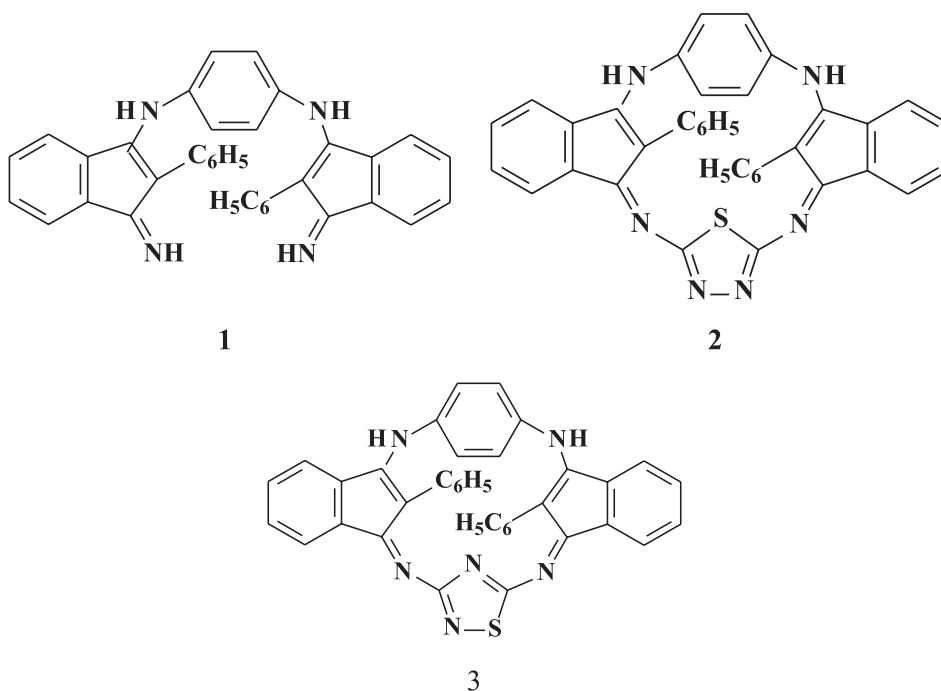


Таблица. Термодинамические характеристики синтезированных соединений

| № п/п | Растворитель, λ , нм (lg ϵ) | $S \cdot 10^3$, моль/л (298 K) | $\Delta H^\circ_{\text{раств}}$, кДж/моль | $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$, кДж/моль | $\Delta S^\circ_{\text{раств}}$, ± 10 Дж/(моль·K) |
|----------|--|------------------------------------|---|---|---|
| 1 | ДМФА 455 (3,94) | 20,40 | $93,6 \pm 20$ | 9,6 | 282 |
| | Этанол 449 (3,69) | 2,76 | $49,2 \pm 10$ | 14,6 | 116 |
| 2 | ДМФА 461 (4,08) | 2,71 | 137 ± 30 | 14,6 | 411 |
| | Этанол 462 (3,50) | 1,74 | 107 ± 37 | 15,7 | 307 |
| 3 | ДМФА 450 (4,15) | 5,33 | 107 ± 35 | 13,0 | 315 |
| | Этанол 456 (4,06) | 1,50 | $34,6 \pm 5$ | 16,1 | 62 |

При замыкании в цикл происходит перераспределение электронной плотности, и растворимость уменьшается. Процесс растворения соединений эндотермичен, происходит разупорядочивание системы, что сопровождается небольшим ростом энтропии растворения.

АДСОРБЦИОННЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ И СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ НАНОЛИТОГРАФИИ

Бобков А.А., Мошников В.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, г. Санкт-Петербург.
E-mail: anton.a.bobkov@yandex.ru.*

В работе представлены результаты формирования зародышевых слоев для роста ограниченных наностержней оксида цинка полученные различными технологиями, включая создание нанокомпозитов золь-гель методами, модификации зародышевых слоев в электрическом разряде [1–4]. Сформированы зародышевые слои с изменением условий гидролиза и поликонденсации в золь-гель процессе на основе тетраэтоксисилана. Сопоставление процессов роста наностержней позволило определить наиболее оптимальные условия – условия кислотного катализа, при которых наблюдается рост ограниченных наностержней с хорошо сформированной структурой и осью роста вюрцитной модификации вдоль оси z порядка.

Разработан новый способ создания нанолитографических рисунков, сформированных совокупностью ограниченных кристаллических наностержней оксида цинка со сверхразвитой поверхностью. Научно техническое решение защищено патентом РФ и отмечено Роспатентом в числе 100 лучших изобретений РФ за 2018 год [5–7].

Методом холодной инъекции заранее созданных центров кристаллизации с кубической симметрией в пересыщенном матричном растворе были получены гексаподы оксида цинка с естественной огранкой.

Показана принципиальная возможность создания полусферических структур, собранных из ограниченных наностержней, посредством темплатного синтеза. В структурах реализована возможность изменения соотношения между площадями отдельных граней. Учитывая селективный характер каталитической активности граней, реализованный способ представляет интерес для катализа и газочувствительной сенсорики.

Изучены особенности спектроскопии импеданса полупроводниковых газочувствительных структур на основе наностержней оксида цинка в области низких частот для перколяционных структур в области близкой к значению порога протекания. Установлено, что при воздействии восстанавливающих газов в области низких частот характерный отклик приобретает индуктивный характер. Эффект смены характера импеданса с емкостного

на индуктивный объяснен изменением путей протекания тока при каталитической реакцией молекул восстанавливающего газа с адсорбционными центрами, заполненными заряженными формами кислорода. Этот эффект может быть использован для разработки новых методик анализа природы поверхностных адсорбционных центров [8–10].

Совместно с коллегами из Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (профессор Сысоев В.В. и к.т.н. Варезников А.С.), из Сколковского института науки и технологий (Федоров Ф.С.) и с немецкими исследователями из г. Карлсруэ разработаны методики получения газочувствительных слоев, которые обеспечили при использовании конструкции на основе чипов Карлсруэ в мультисенсорном исполнении (с 38 элементами) селективное детектирование спиртовых паров (изопропанол, этанол, бутанол) с чувствительностью лучше, чем 1 ppm. Эта часть работы проведена при сотрудничестве с [11–13].

Литература

- [1] Бобков А.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Сомов П.А., Теруков Е.И. // Физика и техника полупроводников. **2015**. Т. 49. № 10. С. 1402–1406.
- [2] Бобков А.А., Лашкова Н.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Налимова С.С. // Физика и техника полупроводников. **2017**. Т. 51. № 1. С. 63–67.
- [3] Бобков А.А., Кононова И.Е., Мошников В.А. // Изд-во. СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, **2017**, с. 204.
- [4] Александрова О.А., Бобков А.А., Максимов А.И. и др. // Изд-во. СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, **2017**, с. 266.
- [5] Мошников В.А., Максимов А.И., Александрова О.А. и др. // Письма в Журнал технической физики. **2016**. Т. 42. № 18. С. 81–87.
- [6] Бобков А.А., Пронин И.А., Мошников В.А. и др. // Письма в Журнал технической физики. 2018. Т. 44. № 15. С. 87–92.
- [7] Аверин И.А., Бобков А.А., Карманов А.А. и др. // Патент на изобретение RU 2687869 C1, 16.05.2019. Заявка № 2018135479 от 09.10.2018.
- [8] Bobkov A.A., Mazing D.S., Ryabko A.A. et al. // В сборнике: 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2018. Proceedings. **2018**. С. 219–221.
- [9] Bobkov A.A., Nalimova S.S., Moshnikov V.A. // Smart Nanocomposites. 2015. Т. 6. № 2. С. 264–265.
- [10] Налимова С.С., Бобков А.А., Мазинг Д.С. и др. // В книге: Системы обеспечения техносферной безопасности. Материалы V Всероссийской конференции и школы для молодых ученых (с международным участием). 2018. С. 206–208.
- [11] Bobkov A., Moshnikov V., Varezchnikov A. et al. // Sensors. 2019. Т. 19. № 19. С. 4265.
- [12] Бобков А.А., Варезников А.С., Мошников В.А., Сысоев В.В., Плугин И.А. // Патент на изобретение 2732800 C1, 22.09.2020. Заявка № 2019125677 от 13.08.2019.
- [13] Мошников В.А., Абрашова Е.В., Спивак Ю.М., Бобков А.А. // Патент на полезную модель RU 160482 U1, 20.03.2016. Заявка № 2015127294/28 от 07.07.2015.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦЫ $ZnCo$ ИЗ ПОРИСТОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

Бутова В.В., Поляков В.А., Ерофеева Е.А., Солдатов А.В.

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, Россия, г. Ростов-на-Дону. E-mail: vbutova@sfedu.ru.

Серьезной экологической проблемой является загрязнение вод красителями с высоким содержанием ароматических веществ и низкой биоразлагаемостью, используемыми в текстильной промышленности. Магнитные наночастицы рассматривают как перспективную альтернативу фотокатализаторам на основе благородных металлов, так как они сочетают в себе фотокаталитическую активность с возможностью их отделения внешним магнитным полем для регенерации. Наночастицы кобальта и композиты на его основе были протестированы для удаления таких красителей как метиловый оранжевый [1], Конго Красный [2,3], золотисто-желтый Ремазол [4].

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) в последнее время привлекают большое внимание, в том числе как прекурсоры для получения наночастиц [5]. Так МОКП ZIF-67 состоит из ионов кобальта и молекул 2-метилимидазола. Полученный каркас отличается стабильностью и содержит поры размером около 1 нм. Близкий по радиусу ион цинка может частично или полностью замещать кобальт в структуре ZIF-67, позволяя получить биметаллические МОКП.

В настоящей работе наночастицы ZIF-67 и его биметаллический аналог Zn/Co -ZIF-67 были использованы для получения фотокатализаторов, позволяющих эффективно удалять краситель метиленовый синий из водного раствора. Был рассмотрен как пиролиз чистых МОКП, так и пиролиз материалов, пропитанных поливинилиден фторидом (ПВДФ).

Исходные МОКП ZIF-67 и Zn/Co -ZIF-67 были получены с помощью микроволнового нагрева по методике, разработанной нами ранее [6]. Часть полученных пористых материалов далее использовали для пиролиза при 700 °C 2.5 часа в токе аргона. Другую часть смешали с суспензией ПВДФ, высушили, а затем подвергли той же процедуре пиролиза. Обозначения образцов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Обозначения синтезированных образцов. Фазовый состав приведен, согласно данным порошковой рентгеновской дифракции.

| Обозначение образца | Исходный МОКП | Модификация ПВДФ | Фаза |
|---------------------|---------------|------------------|---------------------|
| Co-ZIF | ZIF-67 | – | Co |
| Co-ZIF-F | ZIF-67 | + | Co+CoF ₂ |
| Zn/Co-ZIF | Zn/Co-ZIF-67 | – | Co |
| Zn/Co-ZIF-F | Zn/Co-ZIF-67 | + | Co |

Образцы Co-ZIF, Zn/Co-ZIF и Zn/Co-ZIF-F на профилях порошковой рентгеновской дифракции содержали только пики металлического кобальта, в то время как образец Co-ZIF-F представлял собой смесь фаз кобальта и его фторида. Для определения содержания цинка в би-металлических системах провели рентген флюоресцентный анализ, который показал соотношение Zn:Co 0.5:1 и 0.6:1 для образцов Zn/Co-ZIF и Zn/Co-ZIF-F, соответственно. Это показывает, что цинк встроился в структуру металлического кобальта, образуя биметаллические частицы. Морфология и размер частиц полученных материалов были изучены просвечивающей электронной микроскопией (Рисунок 1).

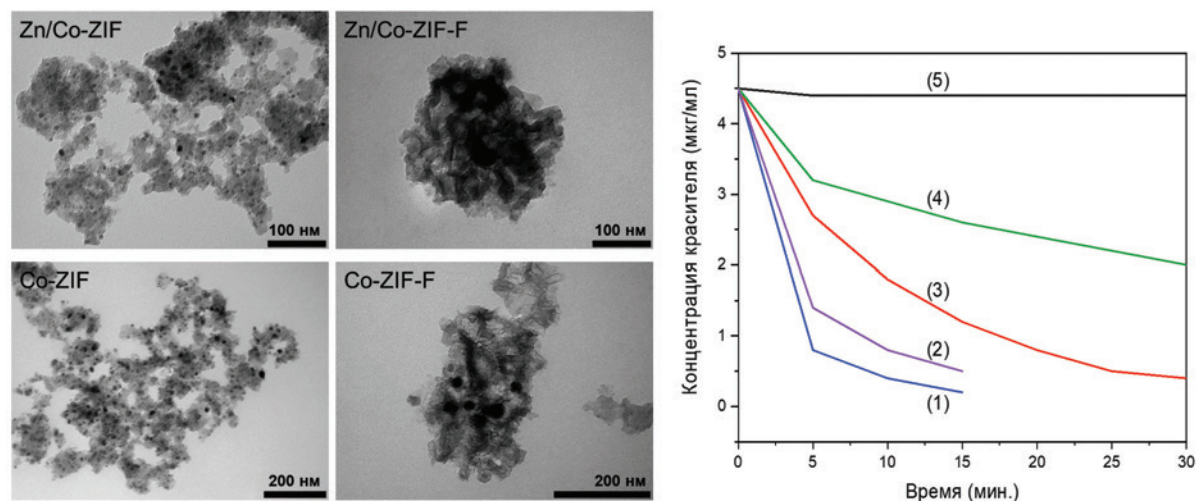


Рис. 1. (Слева) Изображения синтезированных материалов, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа. (Справа) Удаление красителя метиленового синего из водного раствора в зависимости от времени образцом Co-ZIF-F (1), Zn/Co-ZIF-F (2), Co-ZIF (3) и Zn/Co-ZIF (4). Кривая (5) показывает изменение концентрации красителя без катализатора

Образцы Co-ZIF и Zn/Co-ZIF представляют собой сферические наночастицы в углеродной матрице. Размер частиц был оценен как 10 и 6 нм для образцов Co-ZIF и Zn/Co-ZIF, соответственно. Образцы, модифицированные ПВДФ отличаются от не модифицированных аналогов. Отдельные наночастицы в матрице неразличимы, что может говорить о их малом размере.

Полученные образцы были использованы для удаления метиленового синего из водного раствора. Для этого навеску материала помещали в водный раствор красителя, освещали белым светом и оставляли на магнитной мешалке для изучения процесса. Через определенные промежутки времени (от 5 до 30 минут) отбирали пробы раствора и изучали с помощью оптической спектроскопии. Было установлено, что наиболее эффективно метиленовый синий из раствора удаляют образцы, модифицированные ПВДФ. Уже за пять минут образец Co-ZIF-F удалил 82 % красителя, а образец Zn/Co-ZIF-F – 69 %.

Таким образом в ходе исследования удалось получить эффективные материалы на основе металлического кобальта и цинка-кобальта для удаления красителя метиленового синего из водных растворов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

Литература

- [1] Mondal A., Adhikary B., and Mukherjee D. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2015**. Т. 482. С. 248–257.
- [2] Liang X. and Zhao L. // RSC Advances, **2012**. Т. 2. № 13. С. 5485–5487.
- [3] Zhang S.L., Zhong L.F., Yang H.M., Tang A.D., Zuo X.C. // Applied Clay Science, **2020**. Т. 198. С. 13.
- [4] Cruz J.C., Nascimento M.A., Amaral H.A.V., Lima D.S.D., Teixeira A.P.C., Lopes R.P. // J. Environ. Manage. **2019**. Т. 242. С. 220–228.
- [5] Butova V.V., Polyakov V.A., Erofeeva E.A., Efimova S.A., Soldatov M.A., Trigub A.L., Rusalev Y.V., Soldatov A.V. // Nanomaterials **2020**. Т. 10. № 7. С. 13.
- [6] Butova V.V., Polyakov V.A., Budnyk A.P., Aboraia A.M., Bulanova E.A., Guda A.A., Reshetnikova E.A., Podkovyrina Y.S., Lamberti C., Soldatov A.V. // Polyhedron **2018**. Т. 154. С. 457–464.

РЕАЛИЗАЦИЯ РЕАКЦИЙ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ И “ONE-POT” СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Бухтияров В.И.

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

В последние годы ассортимент востребованных органических соединений, отличающихся количеством и природой функциональных групп, их взаимным расположением в молекуле, постоянно расширяется. Традиционные технологии производства сложных органических молекул, основанные на классической органической химии, обычно включают несколько стадий и сопровождаются образованием большого количества отходов (до 100 кг на 1 кг целевого продукта). Перспективной альтернативой является использование гетерогенно-каталитических технологий, способствующих увеличению выхода продукции, уменьшению количества стадий, минимизации отходов. Преимуществами каталитических технологий является возможность использования водорода вместо восстанавливающих агентов в реакциях гидрирования; управление селективностью протекания реакций (например, селективное гидрирование различных функциональных групп); проведение нескольких стадий одновременно (“one-pot reaction”).

В свою очередь, при использовании гетерогенных катализаторов появляется возможность реализовать реакции органического синтеза в проточных реакторах, что позволяет автоматизировать процесс, снижает затраты на очистку оборудования, уменьшает контакт персонала с вредными веществами, сокращает длительность многостадийных синтезов, делая такие процессы привлекательными для промышленного использования [1]. Среди преимуществ использования проточных систем вместо реакторов закрытого типа перечисляются также более точный контроль технологических параметров, эффективное взаимодействие газ-жидкость-катализатор и более высокая производительность.

Широко востребованными органическими продуктами являются первичные и вторичные амины – ключевые интермедиаты в производстве полимеров, пластиков, красителей, агрохимикатов, фармацевтических продуктов и т.д. В настоящем докладе будут рассмотрены примеры успешной

реализации в проточных реакторах реакций селективного гидрирования функционализированных нитроаренов и “one-pot” синтеза вторичных аминов из альдегидов и нитросоединений (или первичных аминов).

Помимо использования проточных систем для реализации упомянутых выше реакций, актуальным направлением исследований является замена благородных металлов в составе катализаторов на более дешевые и доступные металлы – Ag, Cu, Ni и т.д. Анализ литературных данных и обобщение полученных результатов позволили сделать вывод, что активность и селективность катализаторов в реакциях хемоселективного гидрирования нитроаренов (нитростирола, нитроацетофенона, хлорнитробензола) зависят от природы активного компонента и носителя, а также от условий проведения реакции (природа растворителя, температура, давление водорода и т.д.). Гидрирование 3-нитростирола с высокой селективностью образования 3-виниланилина удалось реализовать на $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [2, 3] и $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [4] катализаторах. Осуществлён успешный синтез серии вторичных ароматических аминов по реакции нитроаренов или первичных аминов с альдегидами на нанесенных [5, 6] и массивных [7] Cu-содержащих катализаторах: в оптимальных условиях выход целевых продуктов достигает 98 % (рисунок 1). Установлено, что введение электронодонорных заместителей в *мета*- и *пара*-положение к нитро-группе увеличивает выход вторичных аминов; при наличии электроноакцепторных заместителей в *мета*- и *пара*-положении или электронодонорных заместителей в *орто*-положении наблюдается снижение выхода. Следует отметить, что особенностью массивных Cu-содержащих катализаторов является их высокая стабильность.

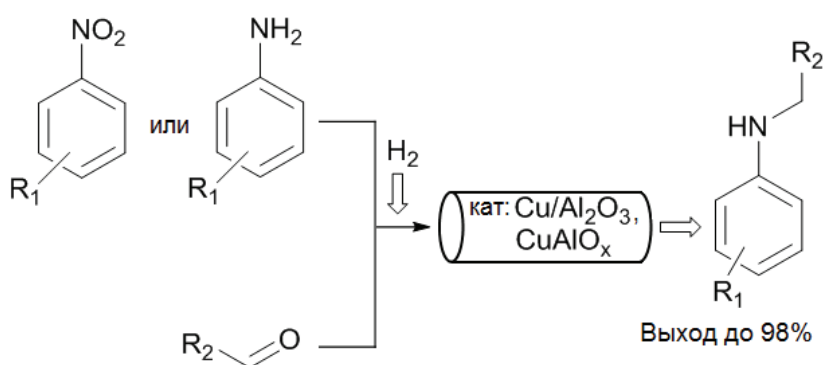


Рис. 1. Синтез вторичных аминов на Cu-содержащих катализаторах

Высокая селективность катализаторов в реакциях хемоселективного гидрирования функционализированных нитроаренов и “one-pot” синтеза вторичных аминов наблюдается при создании условий для преимущественной

адсорбции молекул через нитро-группу [8]; в этом случае гидрирование $C=S$, $C=O$ группы нитроарена, а также $C=O$ группы альдегида начинается только после превращения основного количества нитросоединения.

В последние годы особую актуальность приобретает разработка новых технологий получения практически ценных органических молекул из ключевых полупродуктов превращения биомассы (“молекул-платформ”), призванных обеспечить переход к “устойчивой” химической промышленности, использующей непригодные виды биомассы вместо ископаемого сырья. В частности, активно изучаются реакции восстановительного аминирования фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола [9, 10]; синтез N-замещенных пирролидонов (зеленых растворителей) из левулиновой кислоты и ее производных [11].

В завершение, будет проведен анализ работ, посвященных сравнению различных аспектов реализации реакций селективного гидрирования нитроаренов и “one-pot” синтеза вторичных аминов в проточном и автоклавном реакторах; с акцентом на экспериментальных доказательствах более высокой эффективности применения проточных реакторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

Литература

- [1] Jimenez-Gonzalez C., Poechlauer P., Broxterman Q.B. et. al. // Org. Proc. Res. Dev. **2011**. V. 15. P. 900–911.
- [2] Nuzhdin A.L., Moroz B.L., Bukhtiyarova G.A., Reshetnikov S.I., Pyrjaev P.A., Alexandrov P.V., Bukhtiyarov V.I. // ChemPlusChem. **2015**. V. 80, P. 1741–1749.
- [3] Nuzhdin A.L., Reshetnikov S.I., Bukhtiyarova G.A., Moroz B.L., Gerasimov E.Yu., Pyrjaev P.A., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Lett. **2017**. V. 147. P. 572–580.
- [4] Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Lin T., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarov V.I. // Mendeleev Commun. **2019**. V. 29. P. 553–555.
- [5] Nuzhdin A.L., Artiukha E.A., Bukhtiyarova G.A., Derevyannikova E.A., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Commun. **2017**. V. 102. P. 108–113.
- [6] Артюха Е.А., Нуждин А.Л., Бухтиярова Г.А., Деревянникова Е.А., Герасимов Е.Ю., Гладкий А.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. **2018**. Т. 59. С. 583–590.
- [7] Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A. // J. Chem. Technol. Biotechnol. **2020**. V. 95. P. 3292–3299.
- [8] Yakushkin S.S., Nuzhdin A.L., Artiukha E.A., Plyusnin P.E., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. // Mendeleev Commun. **2018**. V. 28. P. 536–537.
- [9] He J., Chen L., Liu S., Song Y., Riisager A. // Green Chemistry. **2020**. V. 22. P. 6714–6747.
- [10] Nuzhdin A.L., Simonov P.A., Bukhtiyarova G.A., Eltsov I.V., Bukhtiyarov V.I. // Mol. Catal. **2021**. V. 499. № 111297.
- [11] Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A. // Renew. Sust. Energ. Rev. **2021**. V. 143. № 110876.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССАХ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА

**Ветрова М.А.¹, Иванцова Н.А.¹, Кузин Е.Н.¹,
Захарова Д.С.¹, Богомолов А.Б.²**

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Российская Федерация, Москва. E-mail: margo.vetrova@list.ru.*

²*Институт уникального приборостроения Российской Академии Наук.*

Качество жизни человека зачастую оценивают развитием науки и промышленности, а также применяемым на практике инновационным технологиям. Химики, биологии и медицинские работники ведут непрерывные разработки высокоэффективных лекарственных препаратов и синтез новых активных фармацевтических субстанций (АФС).

Многотоннажное фармацевтическое производство порождает огромное количество промышленных сточных вод загрязненных опасными для окружающей среды субстанциями. Традиционно на очистительных системах можно встретить сорбцию [1], коагуляцию, окислительную деструкцию озоном или хлором, а также продвинутое окислительные технологии такие как озонсорбция или Фентон-процесс [2–5]. Все эти методы отличаются сложной аппаратной схемой или значительными энергетическими или реагентными затратами, что значительно снижает их популярность. Компромиссным решением стал фотокатализ с использованием различных новых катализаторов.

Всё большую популярность в качестве катализатора процессов фотокаталитической деструкции набирает графитоподобный нитрид углерода который обладает полупроводниковыми свойствами, фотокаталитической активностью, химической стабильностью и флюоресцентностью [6–7].

Испытания проводили на водном модельном растворе тетрациклина (тетрациклин-ЛекТ, Россия) с концентрацией 0,006 г/л по действующему веществу.

Для экспериментов по оценке фотокаталитической активности катализатора в процессах окислительной деструкции тетрациклина были использованы образцы, полученные Институтом уникального приборостроения Российской Академии Наук. Графитоподобный нитрид углерода получали термическим разложением меламина (чистота 99,7 %).

Образец № 1: Время выдержки – 3 часа. Температура выдержки – 500 °С. Атмосфера инертного газа.

Образец № 2: навеску меламина (3 части) тщательно перетирали в агатовой ступке с частицами SiO_2 (размер частиц 50–200 нм) (1 часть) помещали в закрытый тигель и выдерживали – 3 часа при температуре 300–350 °С.

Образец № 3: навеску меламина тщательно перетирали в агатовой ступке с частицами Al_2O_3 (соотношение 3:1) помещали в закрытый тигель и выдерживали – 3 часа при температуре 300–350 °С.

Образец № 4: навеску меламина тщательно перетирали в агатовой ступке с частицами TiO_2 (соотношение 3:1) помещали в закрытый тигель и выдерживали – 3 часа при температуре 300 – 350 °С.

Протекание фотохимической каталитической реакции наблюдали по изменению коэффициента пропускания (длина волны 330 нм) тетрациклина. Лабораторная установка состоит из УФ-излучателя, кварцевых пробирок объемом 60 мл и блока питания. В качестве источника УФ излучения в установке использована ртутно-кварцевая лампа низкого давления типа ДРБ-8. В 250 мл водного модельного раствора тетрациклина диспергировали 0,02 г катализатора, активно перемешивали в течение 15 минут. Полученную субстанцию помещали в кварцевые пробирки в УФ-установку на 15, 30, 60 минут соответственно.

Результаты по фотокаталитическому окислению тетрациклина представлены на рис. 1.

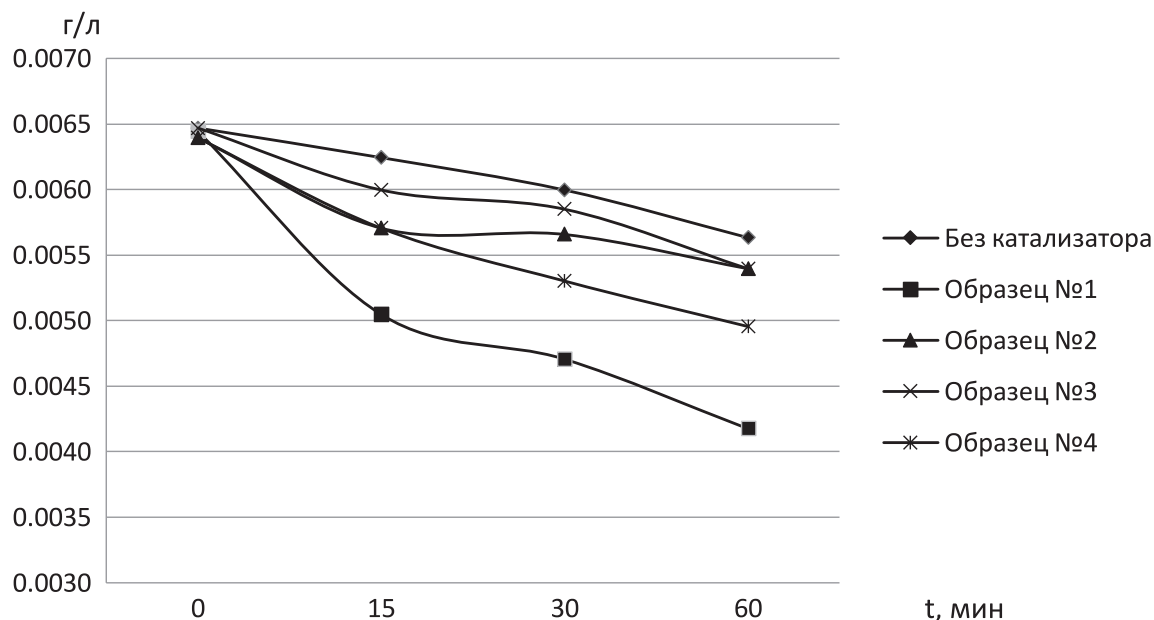


Рис. 1. Фотокаталитическое окисление тетрациклина

Таблица 1. Максимальная степень и скорость окисления тетрациклина

| Тип катализатора | Максимальная степень окисления, | Скорость окисления, ммоль/л·мин |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Без катализатора | 12,9 | $1,5 \times 10^{-5}$ |
| Образец № 1 | 35,2 | $6,7 \times 10^{-5}$ |
| Образец № 2 | 15,6 | $2,1 \times 10^{-5}$ |
| Образец № 3 | 16,6 | $2,2 \times 10^{-5}$ |
| Образец № 4 | 22,5 | $3,8 \times 10^{-5}$ |

Согласно данным рис. 1 и табл. 1 можно сделать вывод, что образец № 1 обладает наибольшей фотокаталитической активностью в отношении деструкции тетрациклина, чем иные образцы.

Заключение

В рамках исследования проведена оценка возможности использования различных образцов катализатора на основе нитрида углерода в процессе окислительной деструкции тетрациклина. Установлено, что на эффективность катализаторов существенное влияние оказывает атмосфера синтеза (наличие кислорода). Обнаружено, что добавки кремния и титана оказывает ингибирующее действие на процессы окисления за счет снижения дозы активного компонента (нитрид углерода). На основании полученных данных можно сделать вывод о перспективности использования графитоподобного нитрида углерода в процессах очистки фармацевтических стоков, при условии оптимизации условий синтеза.

Литература

- [1] *Davoud B., Dokht Khatibi A., Chandrika K.* // Int. J. Pharm. Investigate., **2020** № 10 p. 106–111.
- [2] *WANG J.L., & XU L.J.* // Critical Reviews in Environmental Science and Technology, **2012** № 42(3), p. 251–325. doi:10.1080/10643389.2010.507698
- [3] *Guo Y., Qi P.S., & Liu Y.Z.* // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, **2017** № 63, 012025. doi:10.1088/1755-1315/63/1/012025
- [4] *Mukimin A., & Vistanty H.* // E3S Web of Conferences, **2019** № 125, 03007. doi:10.1051/e3sconf/201912503007.
- [5] *Emzhina V.V., Kuzin E.N., Babusenko E.S., Krutchinina N.E.* // Journal of Water Process Engineering **2021**. № 39 101696, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101696>.
- [6] *Wang L., Tong Y., Feng J., Hou J., Li J., Hou X., Liang J.* // Sustain. Mater. Technol. **2019**, № 19, e00089.

- [7] Jiang X., Li J., Fang J., Gao L., Cai W., Li X., Xu A., Ruan X.J. // Photochem. Photobiol. A Chem. **2017**, № 336 p. 54–62.
- [1] Hernández-Uresti D., Vázquez A., Sanchez-Martinez D., Obregón S. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. **2016** № 324, p. 47–52.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Fe_2TiO_5

Викторчук Н.А.², Иванов К.В.¹, Ильин А.А.², Агафонов А.В.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново. E-mail: ivk@isc-ras.ru.

²Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново.

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям фотокаталитической активности материалов со структурой перовскита с целью создания фотокатализаторов, применяемых в системах очистки водных и воздушных сред от органических молекул (красителей, фармацевтических соединений) и бактерий.

В связи с этим целью данной работы является синтез Fe_2TiO_5 и исследование влияние структуры полученного материала на фотокаталитическую активность.

Для получения Fe_2TiO_5 существует достаточно большое количество методов синтеза, среди которых можно выделить: твердофазные и жидкофазные - проводимые как с использованием различных исходных соединений, так и условий среды, типа растворителя и т.д. Из всего многообразия имеющихся методов синтеза в работе представлена механохимическая активация смеси диоксида титана и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В результате которой был получен предшественник изучаемого материала. Синтезированный предшественник Fe_2TiO_5 термически обрабатывали при 100°, 200°, 400°, 800° 600° и 1000 °С.

Методом рентгенофазового анализа в ходе термической обработки при выше указанных температурах был определен фазовый состав образцов. Который позволил показать, как меняется фазовый состав материала. Вмести с этим проведены исследования термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии. В совокупности используемые методы позволили предположить какие протекают химические процессы в интервале температур от 25° до 1000 °С. Для изучения размера и формы частиц получаемого по-

рошка были выполнены исследования с помощью электронной микроскопии. Полученные результаты позволили установить, что размер частиц находится в интервале от 180 до 300 нм.

Фотокаталитическую активность изучали спектрофотометрически при облучении раствора родамина в суспензии порошка – фотокатализатора в кварцевой термостатируемой ячейке объемом 1 л ультрафиолетовым светом. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА НЕПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Виноградов К.Ю.¹, Токранова Е.О.¹, Шафигулин Р.В.¹,
Буланова А.В.¹, Хонг Шу²**

*¹ФГБОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», Россия, г. Самара.
E-mail: fileona@mail.ru.*

²Институт современного катализа, Пекинский химико-технологический университет, Пекин, Китай.

В современном мире остро встаёт вопрос о генерации и хранении электроэнергии. Решение этой проблемы связано с водородной энергетикой и разработкой недорогих топливных элементов. В настоящее время широкому использованию топливных элементов в промышленности, для бытовых целей и др. препятствует высокая цена на электроды, обусловленная использованием платины. Поэтому разработка неплатиновых материалов для катодов топливных элементов актуальна, и интенсивно ведется поиск новых эффективных катализаторов реакции восстановления кислорода (ORR) – процесса, лежащего в основе работы топливных элементов. [1–3].

В настоящей работе методами квантово химического моделирования изучены свойства углеродных материалов, допированных азотом и металлами - кобальтом, железом, никелем и медью.

Расчеты были проведены на суперкомпьютере с программным обеспечением Gaussian 09. Моделирование проводилось методом теории функционала плотности с использованием функционала b3lyp. Для углерода,

водорода, азота и кислорода был использован базис 631G*. Для металлов был использован псевдопотенциал MDF10.

Для анализа каталитических параметров материалов моделировались участки поверхности углеродных материалов [Рис. 1]. Такие структуры могут быть получены при использовании в качестве прекурсора фталоцианинов соответствующих металлов [4, 5].

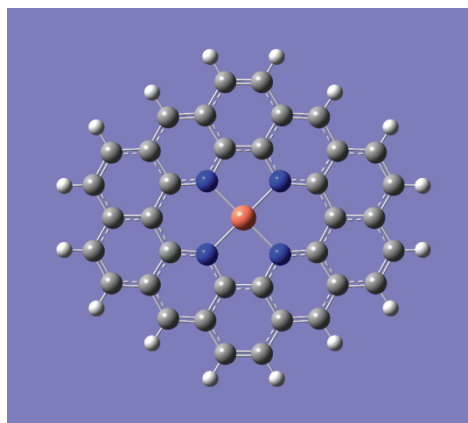


Рис 1. Структура модельного катализатора.

Серые сферы – углерод, синие – азот, белые – водород, оранжевый – исследуемый металл (Co, Fe, Ni или Cu)

Электрохимическое восстановление кислорода может протекать различными путями [Рис. 2] [6]. В качестве изучаемой реакции был избран ассоциативный механизм как преобладающий.

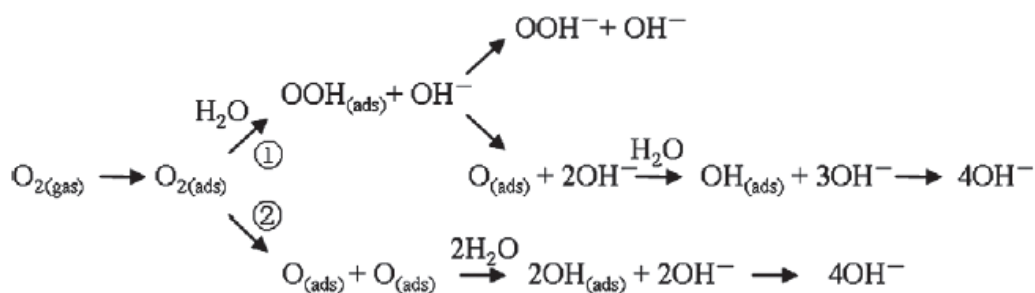


Рис. 2. Схема реакции ORR в щелочном растворе,

где (1) – ассоциативный и (2) – диссоциативный механизмы [6]

В результате моделирования были получены энергетические профили исследуемой реакции как без катализатора, так и с катализаторами.

Все моделированные катализаторы показали сильную адсорбционную способность по отношению к кислороду, характеризующуюся высокой энергией адсорбции ($\sim 400\text{--}550$ кДж/моль) [Рис. 3]. На основании этого факта можно утверждать, что в основе адсорбции лежит химическая, а не физическая природа процесса. Однако слишком высокое сродство катализатора к адсорбатам может отрицательно отразиться на диссоциативных стадиях каталитического процесса; с этой точки зрения наиболее эффективным является кобальтсодержащий катализатор.

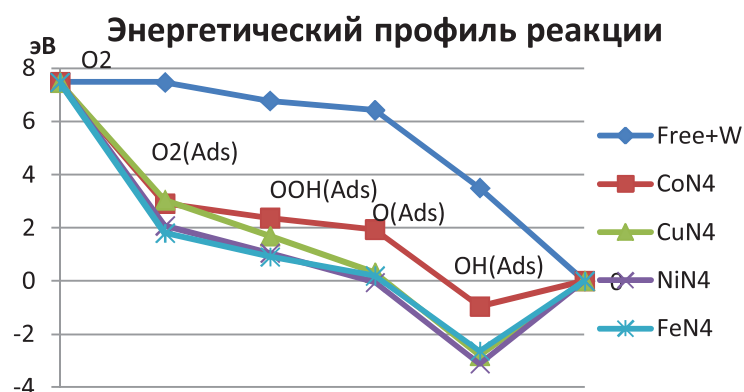


Рис. 3. Энергетический профиль ORR на исследуемых катализаторах

В результате проведенных квантово-химического моделирования было установлено, что углеродные материалы, допированные азотом и металлами, могут проявлять высокие каталитические характеристики в реакции электрохимического восстановления кислорода, а широкий простор для варьирования допирующего металла даёт возможность подобрать лучший состав катализатора. В числе изученных в этой работе металлов лучшие свойства показал кобальт, что делает его многообещающим для коммерческого внедрения в топливных элементах массового потребления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ и рамочной программы БРИКС в области НТИ № 51961145107 в рамках научного проекта № 19-53-80033.

Литература

- [1] Nian Jin, Jinyu Han, Hua Wang, Xinli Zhu, Qingfeng Ge. A DFT study of oxygen reduction reaction mechanism over O-doped graphene-supported Pt₄, Pt₃Fe and Pt₃V alloy catalysts // International Journal of Hydrogen Energy **2015**, 40 (15), P. 5126–5134.

- [2] Heena Yang, Youngdon Ko, Woonghee Lee, Andreas Züttel, Whajung Kim. Nitrogen-doped carbon black supported Pt–M (M = Pd, Fe, Ni) alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell // *Materials Today Energy*, **2019**, V. 13, P. 374–381.
- [3] Mihwa Choi, Chi-Yeong Ahn, Hyunjoon Lee, Jong Kwan Kim, Seung-Hyeon Oh, Wonchan Hwang, Seugran Yang, Jungsuk Kim, Ok-Hee Kim, Insoo Choi, Yung-Eun Sung, Yong-Hun Cho, Choong Kyun Rhee, Woonsup Shin. Bi-modified Pt supported on carbon black as electro-oxidation catalyst for 300 W formic acid fuel cell stack // *Applied Catalysis B: Environmental*, **2019**, V. 253, P. 187–195.
- [4] Kexi Liu, Shyam Kattel, Victor Mao, and Guofeng Wang. Electrochemical and Computational Study of Oxygen Reduction Reaction on Non-Precious Transition Metal/Nitrogen Doped Carbon Nanofibers in Acid Medium // *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 3, 1586–1596.
- [5] Sumeyye Dursun, R. Gultekin Akay, M. Suha Yazici. CVD graphene supported cobalt (II) phthalocyanine as cathode electrocatalyst for PEM fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, V. 45, I. 60, P. 34837–34844.
- [6] Liang Yu, Xiulian Pan, Xiaoming Cao, P. Hu, Xinhe Bao. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study // *Journal of Catalysis*. **2011**, V. 282, I. 1, P. 183–190.

СИНТЕЗ НАНОКОМПЗИТНОГО АДсорбЕНТА CoFe₂O₄/НОНТРОНИТ

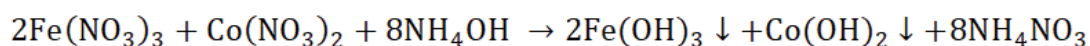
Волков А.С.¹, Куркин Н.А.¹, Томина Е.В.^{1,2}

¹Воронежский государственный университет, Россия, Воронеж.
E-mail: volkov20082000@mail.ru.

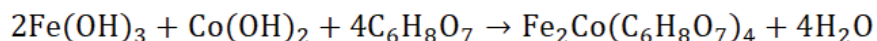
²Воронежский государственный лесотехнический университет имени
Г.Ф. Морозова, Россия, Воронеж. E-mail: tomina-e-v@yandex.ru.

Феррит кобальта уже нашёл большое применение в современной промышленности и технике в качестве материала для магнитов, суперконденсаторов, сенсоров, датчиков и т.п. [1]. Кроме того феррит кобальта имеет хорошие каталитические характеристики. Каталитические и адсорбционные свойства феррита кобальта могут быть изменены посредством внедрения его в матрицы цеолитов, что и являлось целью данной работы.

Феррит кобальта синтезировали методом цитратного горения [2]. Для этого брали нитраты железа и кобальта и растворяли их в воде. После в раствор добавляли водный раствор аммиака и наблюдали образование тёмного аморфного осадка – смеси гидроксидов железа и кобальта:



После к смеси гидроксидов добавляли лимонную кислоту и наблюдали переход осадка в раствор за счёт образования растворимых цитратов:



Далее раствор упаривали. Образовавшийся цитрат железа-кобальта сжигали. Продукт сгорания отжигали в муфельной печи для избавления от органики и образования чистого феррита кобальта.

Синтез нанокompозита производился механохимическим методом. Для этого брали феррит кобальта и цеолит в соотношении 1:4 масс. частей, смешивали с несколькими каплями этилового спирта, образовавшуюся смесь сушили на воздухе, после чего отжигали в муфельной печи в течение часа при температуре 500°C.

Синтезированные нанопорошки исследовали методом рентгенофазового анализа. Установлено, что чистый феррит кобальта и композит не имеют примесей. Размер ОКР феррита кобальта в образцах равен 38 и 44 нм соответственно.

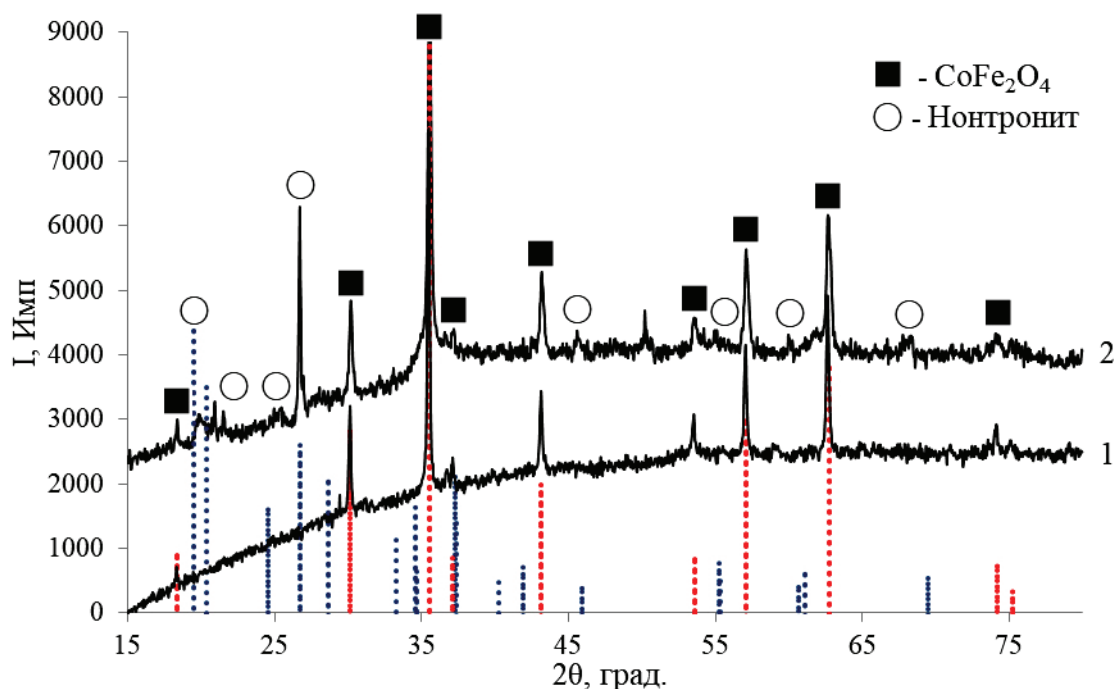


Рис. 1. Дифрактограммы образцов. 1 – чистый феррит кобальта, 2 – композит. Синим пунктиром обозначен эталон нонтронита (карточка 29-1497). красным пунктиром обозначен эталон феррита кобальта (карточка 22-1086)

Таким образом, метод цитратного горения позволяет синтезировать однофазные порошки феррита кобальта с размером частиц порядка 40 нм.

Показано, что методом механохимического синтеза возможно синтезировать композитный материал феррит кобальта/нонтронит.

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.
URL: <http://ckp.vsu.ru>.

Литература

- [1] Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz F.B., Gargula R. // *Ceramics International*. **2020**. Vol. 46. № 17. P. 27517–27530.
- [2] Ali T.M., Ismail S.M., Mansour S.F. // *J Mater Sci: Mater Electron*. **2021**. Vol. 32. P. 3092–3103.

РЕЖИМЫ КОНТАКТОРА В РЕАКТОРЕ С МЕМБРАННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Мячина М.А., Скудин В.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва. E-mail: skudin@muctr.ru.

Традиционно мембранный реактор представляют, как устройство, в котором размещены катализатор и селективная мембрана. Мембрану с распределенным на ней катализатором называют каталитической или мембранным катализатором.

Основная функция мембраны в реакторе с традиционным катализатором – удаление из реакционной зоны, в которой размещен катализатор, продуктов (чаще – одного) реакции. При этом предполагается, что химическое равновесие «сместиться» в сторону образования продуктов и произойдет увеличение степени превращения. Этот режим получил в различных классификациях мембранных реакторов название – «экстрактор».

Режимы «контактора» [1] отличаются от режима экстрактора тем, что в реактор с катализатором, распределенным на поверхности мембраны, подается смесь реагентов и из реактора удаляется смесь продуктов реакции и непрореагировавших реагентов. Если реакционная смесь в реакторе проходит через поровую структуру мембранного катализатора за счет избыточного давления на входе, то такой режим контактора можно назвать «принудительным» (forced flow-through). В том случае, если реакционная смесь проходит только над мембранным катализатором, режим назовем «диффу-

зионным». В этих режимах реактора с мембранным катализатором могут возникать явления транспорта газов в порах, способствующие интенсификации каталитических процессов.

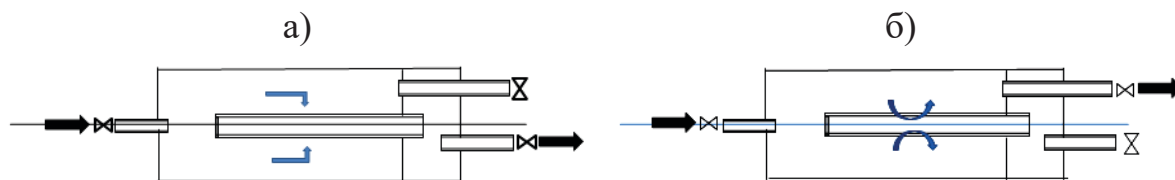


Рис. 1. Схема потоков в реакторе с мембранным катализатором в режимах контактора с принудительным и диффузионным транспортом реагентов

В опубликованных работах эти режимы встречаются намного реже режима экстрактора. Сравнение этих режимов мембранного реактора с традиционным каталитическим реактором в одинаковых условиях позволяет установить причину высокой интенсивности каталитического процесса углекислотной конверсии метана (УКМ) на мембранном катализаторе

Эффективность режимов оценивали в реакции углекислотной конверсии:



В качестве эталона сравнения этих режимов реактора с мембранным катализатором использовали традиционный реактор с порошкообразным активным компонентом мембранного катализатора, либо измельченный мембранный катализатор. В качестве меры, позволяющей установить отличие режимов в мембранном и традиционном реакторах, использовали константу скорости лимитирующей процесс УКМ реакции диссоциации метана:



Кинетический эксперимент [2] показал, что константы скорости этой реакции отличались, как минимум, на порядок (в 30–40 раз). При этом энергии активации для мембранного катализатора и порошкообразного образца с активным компонентом одинакового химического и фазового состава также отличались. На мембранном катализаторе они были вдвое ниже, чем на порошкообразном образце, энергия активации на котором соответствовала значениям, установленным другими авторами.

Таким образом, кинетический эксперимент указывал на то, что на мембранном катализаторе реакция (2) протекает в диффузионной области, но с более высокой скоростью, чем на традиционном катализаторе в кинетической области.

Анализ поровой структуры мембранных катализаторов показал, что число Кнудсена для всех компонентов реакционной смеси (CO_2 , CH_4 , CO , H_2 и H_2O) соответствует области свободно молекулярного транспорта (диффузии Кнудсена).

По данным контроля температуры в мембранном реакторе в кольцевом пространстве (между стенкой реактора и внешней поверхностью мембранного катализатора) и во внутреннем (трубчатом) объеме мембранного катализатора в ходе эксперимента наблюдалась положительная разность температур. Было сделано заключение о том, что транспорт в порах соответствует неизотермической диффузии Кнудсена.

Существование этого вида диффузии в поровых структурах мембранного и традиционных катализаторов ранее не рассматривалось и не учитывалось в анализе результатов гетерогенного катализа. Хотя это явление массопереноса было известно давно, а первое математическое описание этого явления было дано более 150 лет назад О.Рейнольдсом и Дж. Максвеллом. Неизотермическая диффузия Кнудсена проявилась в мембранном катализе при исследовании сильно эндотермической реакции углекислотной конверсии метана в форме существенного увеличения константы скорости (2).

К особенностям этого вида транспорта газов следует отнести то, что он возникает в каналах поровой структуры перегородки, разделяющей два контейнера с газовой средой [3]. Если в одном из контейнеров температура и давление газовой среды ниже этих же показателей в другом контейнере, то в каналах поровой структуры перегородки (мембраны) возникают и одновременно существуют два вида транспорта, подчиняющиеся разным законам движения сред. Движущей силой такого транспорта газов является градиент температур на поверхности стенок каналов в пористой структуре перегородки (и мембранного катализатора в том числе). Интенсивность этого вида транспорта намного превышает интенсивность диффузии Фика.

Более высокая интенсивность углекислотной конверсии метана на мембранном катализаторе, по сравнению с традиционным катализатором (с одинаковым активным компонентом, при одинаковой температуре и одинаковых других условиях) объясняется в работе [4], именно, увеличением интенсивности транспорта реагентов к каталитической поверхности. Кроме того, изменение механизма транспорта реагентов в поровой структуре мембранного катализатора сопровождается изменением реакций, участвующих в процессе углекислотной конверсии метана.

Литература

- [1] Westermann T., Melin T. // Chem. Eng. and Proc. **2009**. V. 48. P. 17–28.
- [2] Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Кислов В.Р., Скудин В.В. // Мембраны и мембранные технологии. **2017**. Т. 7. №4. С. 293–302.
- [3] Karniadakis G., Beskok A., Aluru N. // Microflow and nanoflows (Fundamentals and simulation) **2005**. Shpringer.
- [4] Gavrilova N.N., Sapunov V.N., Skudin V.V. // Chem. Eng. J. **2019**. V. 374. P. 983–991.

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА И ПРОПАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Mo_2C , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Девярых А.С., Скудин В.В., Назаров В.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, Москва. E-mail: ngavrilova@muctr.ru.

Получение водорода и синтез-газа путём конверсии лёгких углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ является перспективным процессом, т.к. природные и попутные нефтяные газы содержат значительные количества таких углеводородов. Одним из перспективных процессов их переработки считается углекислотная конверсия, поскольку в качестве исходного сырья можно использовать природный газ из месторождений с высоким содержанием углекислого газа, а продуктами данных реакций является синтез-газ, который используется как ценное сырьё для получения различных продуктов, в том числе и жидкого топлива.

Одной из основных задач в данной области является поиск эффективного, устойчивого и доступного катализатора для проведения углекислотной конверсии легких углеводородов. В данной работе приведены результаты каталитической активности карбида молибдена в реакциях углекислотной конверсии метана и пропана.

Карбид молибдена ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$) был синтезирован термическим разложением ксерогелей дисперсий молибденовых синей в инертной среде. Катализатор представлял собой мезопористый материал, представленный агрегатами из первичных частиц Mo_2C , размеры которых составляли 300 нм. Реакция углекислотной конверсии метана и пропана проводилась в реакторе со стационарным слоем катализатора.

Как показали проведенные эксперименты карбид молибдена проявляет высокую каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии

метана и пропана. Углекислотная конверсия пропана начинается при температуре 550 °С, метана – при 650 °С. Продуктами реакции конверсии пропана является метан и водород, конверсии метана – синтез-газ (H_2 , CO) и H_2O . Закоксовывания катализатора в условиях проведения реакции не наблюдалось. Состав синтез-газа определяется температурой проведения реакции и временем контакта. На основании кинетических экспериментов были рассчитаны константы скорости реакции, а также удельная каталитическая активность синтезированных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 032-2020.

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ – НОВЫЕ ПОКОЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ

Гасимова Ф.И., Нагиева М.В., Гасанова Г.Д., Расулов Ч.К.

*Институт нефтехимических процессов НАНА, г. Баку, Азербайджан.
E-mail: fatimahuseynova89@gmail.com.*

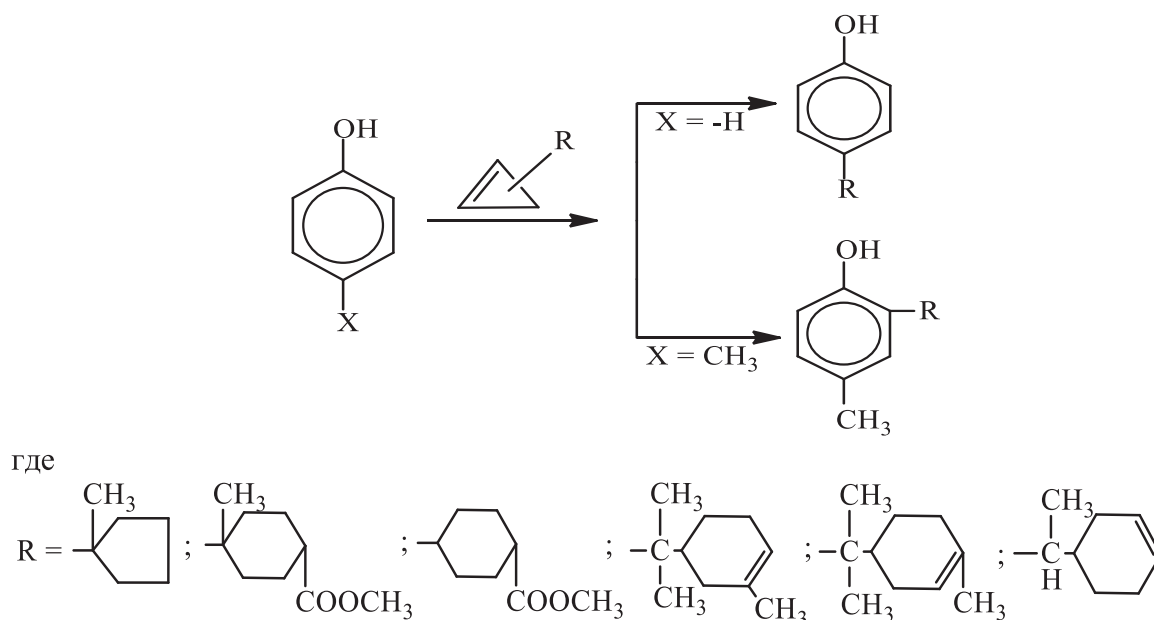
Алкилирование фенола циклическими углеводородами с применением в качестве катализаторов уксусной и серной кислоты, фтористого бора, хлористого алюминия, КУ-2 и др. отличается низким выходом целевых продуктов, многостадийностью процессов, токсичностью применяемых катализаторов и т.д. [1–3].

В настоящей работе приводятся результаты циклоалкилирования фенола и крезола 1-метилциклопентеном, циклодимерами изопрена и дивинила, метиловыми эфирами циклогексанкарбоновой кислоты с применением в качестве катализатора цеолита-Y, пропитанного ортофосфорной кислотой.

Алкилирование фенолов метилцикленами осуществляли на лабораторной непрерывнодействующей установке. После смешивания в смесителе фенолы и метилциклены подавали в низ реактора. Реакционная смесь, проходящая через слой катализатора после охлаждения в холодильнике направляли на ректификацию.

С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход метилциклоалкилфенолов, изучали влияния температуры,

мольного соотношения исходных компонентов и объемной скорости на выход и селективность целевых циклоалкилфенолов. Температуру реакций варировали в интервале от 60 до 140 °С, мольное соотношение фенола к метилциклону поддерживали в пределах от 2:1 до 1:2 моль, а объемную скорость – от 0,2 до 1,0 час⁻¹.



В ходе исследований для реакций циклоалкилирования фенолов циклическими углеводородами в присутствии цеолита-Y, пропитанного ортофосфорной кислотой был выявлен оптимальный режим (температура реакций 110–130 °С, мольное соотношение фенолов к циклену – 1:1, объемная скорость – 0,5 час⁻¹) обеспечивающий наибольший выход и селективность целевых продуктов. При этих условиях выход пара-циклоалкилфенолов и 2-моно-циклоалкил-4-метилфенолов на взятый фенолов составляет 64,7–79,6 %, а селективность по целевому продукту – 89,3–96,1 %.

Литература

- [1] Попова С.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. // Известия коми научного центра УрО РАН. **2013**. Т. 14. №2. С. 12–21.
- [2] Chukicheva I.Yu., Fedorova I.V., Koroleva A.A., Kuchin A.V. // Chemistry of natural compounds. **2018**. V. 54. P. 1–6.
- [3] Bayguzina A.R., Makhiyanova R.A., Khazipova A.N., Khusnutdinov R.I. // Russian journal of general chemistry. **2019**. V. 89. P. 1554–1559.

ДИЗАЙН НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

**Глотов А.П.¹, Вутолкина А.В.^{1,2}, Пимерзин Ал.А.^{1,3},
Винокуров В.А.¹, Львов Ю.М.^{1,4}**

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Россия, г. Москва. E-mail: glotov.a@gubkin.ru.

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, Москва.

³Самарский государственный технический университет, Россия, г. Москва.

⁴Технический университет Луизианы, США, Луизиана.

Структурированные мезопористые силикаты и алюмосиликаты являются перспективными функциональными материалами для катализаторов вторичных процессов переработки нефти и нефтехимии, включая гидроочистку, гидрокрекинг, каталитический крекинг, гидроизомеризацию, селективное гидрирование, деароматизацию. В последнее время наблюдается рост числа исследований, посвященных мезопористым алюмосиликатам природного происхождения, например, галлуазиту. Этот минерал группы каолина представляет собой природные многослойные алюмосиликатные нанотрубки с внутренним диаметром 10–30 нм и длиной 0,5–1,5 мкм, состоящие из слоев оксидов алюминия (поверхность внутренней полости, заряжена положительно) и кремния (внешняя поверхность, заряжена отрицательно) [1]. Отличие в составе внутренней/внешней поверхностей и разнице зарядов открывает широкие возможности для направленной модификации алюмосиликатных нанотрубок и, как следствие, возможности контролируемого синтеза новых функциональных материалов и катализаторов на основе галлуазита.

В данной работе представлена стратегия модификации галлуазита (HNT) для создания на его основе новых материалов с заданными свойствами и катализаторов. В частности, представлены результаты исследований, посвященные синтезу композитных материалов (MCM-41/HNT) на основе галлуазита и упорядоченного мезопористого оксида кремния типа MCM-41,

сформированного на внешней поверхности алюмосиликатных нанотрубок, а также рутений-содержащих катализаторов исчерпывающего гидрирования ароматических соединений [2]. Показано, что формирование мезопористой матрицы, состоящей из оксида кремния типа MCM-41, на внешней поверхности алюмосиликатных нанотрубок, способствует стабилизации наночастиц рутения, предотвращая их вымывание, а также увеличению массопереноса субстрата и продуктов к активным центрам катализатора, что приводит к увеличению его активности по сравнению с немодифицированным образцом на основе галлуазита: $\text{TOF (Ru/MCM-41/HNT)} = 5594 \text{ ч}^{-1}$, $\text{TOF (Ru/HNT)} = 2064 \text{ ч}^{-1}$ при $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3,0 \text{ МПа}$, мольном соотношении субстрат/металл = 2000. Конверсия бензола при использовании катализатора Ru/MCM-41/HNT превышает 90 % за 45 мин и достигает 100 % за 90 мин реакции.

Синтезированный композитный материал был исследован в качестве носителя CoMoS катализаторов гидроочистки. Изучены закономерности формирования активной фазы в порах оксида кремния типа MCM-41 и внутренней полости нанотрубок галлуазита. Установлено, что активная сульфидная фаза 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. В результате совместной обработки результатов РФЭ-спектроскопии и ПЭМ высокого разрешения установлено, что активная фаза приготовленных катализаторов характеризуется полным промотированием краевых атомов молибдена кобальтом. На основании расчетов установлено, что отношение Co/Mo на ребрах кристаллитов сульфидных частиц активной фазы выше 1,0, а отношение (Co/Mo)slab в объеме частиц активной фазы равно примерно 0,4. Степень вовлечения кобальта в состав CoMoS фазы составляет ~ 56 %. Указанный катализатор проявляет повышенную, по сравнению с образцом на оксиде алюминия, активность: TOF на 15 % выше при гидродесульфуризации дибензотиофена и на 25 % выше при гидрировании нафталина, $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, давление $P_{\text{H}_2} = 3,0 \text{ МПа}$, МСПС = 40 ч⁻¹).

Заключительная часть посвящена созданию стратегии синтеза нанореакторов на основе гидрофобизированных алюмосиликатных нанотрубок с наночастицами рутения. Показано, что в зависимости от длины углеводородного заместителя в молекуле гидрофобизирующего агента (триэтоксисиланы C-3, C-8, C-18), возможно контролировать локализацию (внешняя/внутренняя поверхность нанотрубок) и размер частиц рутения [3]. Установлено, что рутений-содержащие катализаторы на основе модифицированных октадецилтриэтоксисиланом нанотрубок обеспечивают количественную конверсию ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол)

в «мягких условиях» ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 3,0\text{ МПа}$, молярное соотношение субстрат/металл = 2000) в двухфазной системе, содержащей воду, со 100 % селективностью по соответствующим нафтенам. Предложены перспективы дальнейших исследований алюмосиликатных нанотрубок в качестве компонентов катализаторов гидропроцессов нефтепереработки и нефтехимии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-79-10016.

Литература

- [1] Glotov A., Levshakov N., Vinokurov V., Lvov Y., et. al. // Chemical Communication. **2019**. Т. 55, С. 5507–5510.
- [2] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., et. al. // Catalysts. **2020**. Т. 10. № 537.
- [3] Glotov A., Novikov A., Lvov Y., et. al. // Catalysis Today. **2021**. in press, doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.001.

ПОЛУЧЕНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ДЛИТЕЛЬНЫМ СРОКОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Голосман Е.З., Ефремов В.Н.

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Россия, г. Новомосковск.

E-mail: evgolesman@yandex.ru.

Государственным институтом азотной промышленности и продуктов органического синтеза (ГИАП, Москва) в СССР были созданы филиалы в Северодонецке, Новомосковске, Дзержинске, Днепродзержинске, Кемерово, Гродно, Тольятти, Чирчике, а также несколько отделов. Несколько десятков лет тому назад произошла специализация филиалов. Новомосковский филиал ГИАП («НИАП», ныне ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», г. Новомосковск) был ориентирован на разработку, промышленное производство и масштабное внедрение высокоэффективных катализаторов для синтеза химических продуктов, получения технологических и очистки выбросных газов на предприятиях химической, нефтехимической, металлургической, машиностроительной, пищевой, атомной, оборонной, медицинской и других отраслях промышленности, а также в сфере жилищно-коммунального хозяйства.

Было построено крупное катализаторное производство.

Мировой объем производимой в разных отраслях продукции с использованием катализаторов составляет более 2 триллионов долларов в год.

В Российской Федерации в настоящее время используется около 550 промышленных катализаторов (несколько десятков из которых, созданы в Новомосковске) и примерно каждые 5–8 лет происходит их обновление или модернизация.

Промышленность предъявляет к эффективности катализаторов жесткие требования. Это высокая активность, большая механическая прочность, низкий насыпной вес и газодинамическое сопротивление, приемлемая стоимость.

Одной из важнейших характеристик катализаторов является их срок эксплуатации, который во многом определяет экономическую целесообразность их применения.

Постоянная модернизация и усовершенствование разрабатываемых в «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» катализаторов, глубокие научные исследования позволили для многих значительно увеличить срок их эксплуатации от 1–2 лет до 5–15 лет.

Наиболее ярким примером является разработка серии катализаторов метанирования марки НКМ (НИАП-07), которые, несомненно, являются одними из самых эффективных в мире. Многолетний длительный пробег этих катализаторов без снижения активности и разрушения по-прежнему привлекает к ним предприятия в России и за рубежом.

Катализаторы изготавливаются различной геометрической формы (таблетки, кольца, экструдаты).

Срок службы катализаторов увеличен с первоначальных – 6 лет до 15–16 лет, а на нескольких предприятиях «Азот» в Невинномысске, Тольятти, Гродно составил рекордные 25–26 лет. Благодаря увеличению пробега катализаторов метанирования серии НКМ в 3–5 раз подтвержденный экономический эффект для агрегатов синтеза аммиака составил 2,5 миллиарда рублей.

Проведен комплекс исследований по снижению температуры активации и содержанию активного компонента. Создан катализатор нового поколения марки НКМ-7 (НИАП-07-07).

На 2–3 агрегатах аммиака большой единичной мощности не удалось достичь длительного срока эксплуатации катализаторов метанирования в связи с перебросом в метанатор абсорбентов из-за нарушения технологического процесса.

При длительном попадании в метанатор водного щелочного абсорбента, например Карсола, происходит потеря механической прочности и разрушение катализатора метанирования.

Как нами было показано, наибольшую устойчивость к воздействию абсорбентов в отличие от никелевых катализаторов на основе оксида алюминия демонстрируют цементсодержащие катализаторы марки НКМ-4А и НКМ-7 (серия НИАП-07).

Длительный срок службы (не менее 15–16 лет) демонстрируют и катализаторы серии КДА получения защитных (контролируемых) атмосфер, получаемых диссоциацией аммиака при температурах 700–950 °С. Эксплуатация этих катализаторов осуществляется на 170 предприятиях России, СНГ и дальнего зарубежья.

Сокращение срока эксплуатации катализаторов серии КДА (НИАП-13) как установлено, было связано с нарушением технологического режима. Это проведение процесса при температурах выше 900–950 °С, применение аммиака, содержащего примеси (масла и воду) и контакт во время остановок работы диссоциаторов неохлажденного катализатора с кислородом воздуха, а так же восстановление катализаторов при более низких температурах, чем рекомендовано разработчиками и нагрев катализаторов до высоких температур без подачи восстановительного газа (H_2 , АВС или аммиака).

Длительный срок службы отмечен и при эксплуатации разработанных катализаторов очистки технологических и выбросных газов от NO_x , N_2O , CO , NH_3 , O_2 , H_2 , бензола, метанола, углеводородов, изопропилового спирта и др., и разработанных совместно с химфаком МГУ и НВФ «ТИМИС» катализаторов разложения озона. Повышению длительности пробега катализаторов низкотемпературной конверсии оксида углерода, способствовало применение разработанного в «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» в качестве лобового (защитного) слоя катализатора марки НТК-10-1.

Длительность пробега была отмечена и при эксплуатации катализатора марки ГИАП-21, созданного с использованием ферротитановых и др. металлургических шлаков.

Особо можно отметить длительный пробег катализаторов очистки коксовых газов при температурах 1100–1200 °С (от аммиака, бензола, воды, сероводорода, синильной кислоты и др. примесей) марки КДА-18А (НИАП-13-06).

На основе полупродуктов при производстве медных и медь-цинковых катализаторов созданы совместно «СФК Агро» и «СФК Удобрение» (Смоленск, Челябинск) высокоэффективные препараты с длительным сроком хранения в широком диапазоне температур и исключительной простотой приготовления и применения раствора. Препараты марок «МедьАгро» и «Х-Ноoves» предназначены для защиты растений и лечения копыт и кожи крупного рогатого скота. Создано масштабное производство препаратов.

Работы по разработке, организации промышленного производства и высокоэффективной эксплуатации с длительным сроком пробега представленных катализаторов и препаратов отмечены премиями имени В.Н. Ипатьева, С.И. Мосина, Б.С. Стечкина, В.Г. Шухова и В.И. Вернадского и Премией Правительства РФ в области науки и техники.

Литература

- [1] *Голосман Е., Ефремов В.* Получение и очистка защитных атмосфер на промышленных катализаторах. Изд.: Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken, Deutschland. **2016.** Р. 59.
- [2] *Ефремов В.Н, Голосман Е.З., Фирсов О.П., Волченкова С.А., Кашинская А.В.* Инновационные экологически чистые фунгициды и антигрибковые препараты на основе модифицированных полупродуктов, применяющихся в производстве катализаторов // Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки». Материалы конференции. Часть 1. Химия и химическая технология / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, **2019.** С. 6–15.
- [3] *Голосман Е.З, Ефремов В.Н.* Промышленные инновационные катализаторы и лечебные препараты на основе полупродуктов при производстве катализаторов // В коллективной монографии «Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, **2020.** С. 66–140.

О ПРИЧИНАХ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ (КОНТРОЛИРУЕМЫХ) АТМОСФЕР И КОРРОЗИИ ДИССОЦИАТОРОВ АММИАКА

**Голосман Е.З.¹, Чудаков С.А.², Ефремов В.Н.¹, Кашинская А.В.¹,
Боевская Е.А.¹, Волченкова С.А.¹, Алпатова Н.М.¹**

¹ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Россия, г. Новомосковск.
E-mail: evgolosman@yandex.ru.

²АО «Вэлконт», Россия, г. Кирово-Чепецк.

В течение многих лет Новомосковский филиал государственного института азотной промышленности (НФ ГИАП), ныне «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» разрабатывает и производит в своем катализаторном производстве сотни тонн катализаторов для различных процессов.

Ряд марок катализаторов (КДА) разработаны для получения контролируемых (защитных) атмосфер, получаемых при высокотемпературном ($700 \div 950$ °С) разложении аммиака. Контролируемые атмосферы нашли широкое применение в металлургической, машиностроительной, химической и др. отраслях промышленности в России и за рубежом при производстве электротехнических сталей, автомобильного листа, инструментов, специального стекла, для топливных элементов и др. [1] Эти атмосферы предназначены для изменения химического состава поверхности обрабатываемого металла с одновременной защитой этой поверхности от окисления. Активация катализаторов КДА производится водородом, или АВС. Азотоводородная смесь (АВС), получаемая при разложении аммиака, так же используется и для восстановления катализаторов.

Катализаторы выпускаются в форме таблеток, экструдатов, колец и сложной геометрической формы.

Разработано около 15 марок катализаторов КДА, большинство из которых эксплуатируются в промышленности при температурах 700–950 °С не менее 15 лет на около 170 заводах и организациях (Новолипецкий, Белорецкий, Магнитогорский, Череповецкий, Западно-Сибирский меткомбинаты, Нижегородский «Красная Этна», Первоуральский, Волгоградский трубные, Пермский велосипедный, Магнитогорский коксохимический, Ярославский моторный, Московский монетный двор Гознака, ВАЗ, Рыбинский «Сатурн», Одесский припортовый и др.). Созданные катализаторы обеспечивают при объемной скорости $500\text{--}5000\text{ ч}^{-1}$ в получаемой защитной атмосфере остаточное содержание аммиака не более 0,06–0,08 об. %. В последние годы наиболее широко используются наши катализаторы марок КДА-10А, КДА-5, КДА-18А (НИАП-13-06) [2].

Однако на некоторых производствах из-за нарушения технологических режимов происходит дезактивация катализаторов и снижение производительности диссоциаторов аммиака.

Причиной является несоблюдение режимов восстановления (активации) катализаторов. Например, активация при более низких температурах, чем рекомендовано, или нагрев катализаторов до высоких температур без подачи восстановительного газа (водорода, АВС, аммиака), попадание кислорода (воздуха) при остановках диссоциаторов на не запассивированный катализатор при высоких температурах. Дезактивация катализаторов связана и с попаданием масла из плохо очищенного технического аммиака, или масла, применяющегося для смазки запорной арматуры.

При разложении масла на поверхности катализатора образуется углерод, что приводит к разрушению катализатора и снижению его активности и срока службы.

Коррозия реактора (реторты) диссоциаторов связана и с использованием при их изготовлении стали марки Х23Н18.

При попадании влаги, содержащейся в аммиаке, например, на Магнитогорском калибровочном заводе, произошла коррозия реактора.

После изготовления реактора из стали марки Х18Н23 коррозия не наблюдалась в течение многих лет.

Вышеуказанные в представленном материале явления дезактивации катализаторов и коррозии реактора диссоциатора ДАЖ-40 наблюдались и на электромашиностроительном заводе «Вэлконт». Катализатор эксплуатировался с 2017 г. при температуре 900 °С менее трёх лет для спекания боросиликатных стекол в конвейерных печах с защитной атмосферой для герметичных выводов реле и микросборок. Было обнаружено значительное повышение содержания остаточного аммиака выше регламентных норм, что привело к остановке диссоциатора. Выгруженный катализатор марки НИАП-13-06 (КДА) был покрыт сажей и частично разрушен. Масло, смазка были обнаружены в трубопроводах подачи газообразного аммиака, подходящих к реактору. Произошла и значительная коррозия стенки реактора на глубину 8–9 мм из 14 мм первоначальной толщины в зоне подачи газообразного аммиака. Дезактивированные и свежие катализаторы НИАП-13-06 (КДА) исследовались различными физико-химическими и физико-механическими методами. В свежевосстановленном катализаторе дисперсность Ni 125–250 Å, после 20 часов работы при 750 °С дисперсность Ni составляла 150–280 Å. По данным рентгенофазового анализа дисперсность активного компонента Ni в отработанном катализаторе более 1000 Å, что подтвердило значительную дезактивацию катализатора. Методом ДТА и др. не удалось обнаружить в составе катализатора углерод, который, как известно, приводит к блокировке поверхности и разрушению контактов. Наиболее вероятное объяснение состоит в следующем. После остановки работы диссоциатора по техническим причинам катализатор продолжал длительное время находиться при высокой температуре, а из-за многосуточного контакта с воздухом произошло окисление высокодисперсного углерода до двуокиси углерода.

В настоящее время эти проблемы на заводе «Вэлконт» разрешены.

Предложены так же рекомендации по улучшению режимов эксплуатации катализаторов серии КДА для многих предприятий использующих защитные атмосферы, получаемые диссоциацией аммиака.

Можно также отметить, что на десятках предприятий, соблюдающих разработанные «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» режимы эксплуатации, сроки эксплуатации катализаторов серии КДА уже превысили 20 лет.

Литература

- [1] *Голосман Е., Ефремов В.* Получение и очистка защитных атмосфер на промышленных катализаторах. Изд.: Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken, Deutschland. 2016. Р. 59.
- [2] *Голосман Е.З., Ефремов В.Н.* Промышленные инновационные катализаторы и лечебные препараты на основе полупродуктов при производстве катализаторов // В коллективной монографии «Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Под ред. О. И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2020. С. 66–140.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗА И МОДИФИКАЦИИ Zn НА СВОЙСТВА Ni/ND КАТАЛИЗАТОРОВ

Голубина Е.В.¹, Локтева Е.С.¹, Велигжанин А.А.²

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, г. Москва. E-mail: golubina@kge.msu.ru.*

²*НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия.*

Детонационные наноалмазы (ND) являются перспективными системами для применения в качестве носителей для катализаторов. Уникальные свойства наноалмаза, такие как высокая удельная площадь поверхности и присутствие большого числа функциональных групп, обеспечивают эффективную стабилизацию наноразмерных частиц металлов. Возможность регулирования состава функциональных групп позволяют направленно регулировать свойства поверхности наноалмазов.

Для реакции гидрирования тройной связи углерод-углерод адсорбционные свойства катализатора являются важным условием высокой селективности образования алкена. Облегчение десорбции алкена предотвращает его дальнейшее гидрирование. В работе [1] показано, что модификация Ni добавками Zn приводит к снижению энергии адсорбции этилена, в результате существенно возрастает выход этилена и снижается доля продуктов олигомеризации при гидрировании ацетилен.

В настоящей работе изучено влияние кислород-содержащих функциональных групп поверхности наноалмаза и добавок цинка на каталитические свойства Ni/ND в реакции гидрирования фенилацетилена. Катализаторы синтезированы методом пропитки из водных растворов нитратов. В биметаллических системах NiZn/ND соотношение Ni:Zn составляло 1:1 и 1:3.

Формирование активных центров Ni/ND и NiZn/ND катализаторов исследовали методом XAFS спектроскопии с *in situ* восстановлением непосредственно в ячейке прибора. Анализ локального окружения металлов проводили регистрируя спектры EXAFS и изменения в области околопороговой тонкой структуры спектров поглощения (XANES). Образцы также исследовали методами ПЭМ, температурно-программированного восстановления (ТПВ-Н₂) и определения электрокинетического потенциала (ζ -потенциал).

Каталитические свойства биметаллических катализаторов зависят от соотношения Ni/Zn. Наилучшую активность проявил NiZn/ND, в присутствии которого селективность по стиrolу превышает Ni/ND во всем исследованном температурном интервале. NiZn₃/ND и Zn/ND хотя и показали относительно высокую селективность образования стиrolа, но конверсия не превышала 30 %. Методами ТПВ и XAFS с *in situ* восстановлением установлено, что в образце NiZn/ND в результате обработки водородом при 400°C за 4 ч происходит практически полное восстановление NiO до Ni⁰, чего не происходит в образце NiZn₃/ND.

Для монометаллического Ni/ND катализатора на основании сведений о восстановлении невосстановленного предшественника катализатора установлено присутствие на поверхности двух форм Ni²⁺, которые отличаются силой связи с поверхностью. Анализ сигнала EXAFS с применением вейвлет преобразования показал, что сильносвязанная форма NiO образуется вследствие координирования с кислород-содержащими функциональными группами носителя.

В работе показано, что дополнительные обработки наноалмаза в атмосфере аргона и NiO/ND на воздухе позволяют преимущественно сформировать на поверхности носителя слабо-связанную или сильносвязанную форму Ni²⁺ соответственно. Сравнение каталитической активности в гидрировании фенилацетилена выявило различия в каталитической эффективности этих форм. Активные центры, содержащие преимущественно сильносвязанную форму NiO, обеспечивают высокую селективность образования стиrolа. Анализ данных ПЭМ и EXAFS выявил, что при восстановлении сильно связанного с поверхностью Ni²⁺ наиболее вероятно также происходит образование карбида никеля, что изменяет адсорбционные характеристики катализатора. Таким образом, дополнительные термические обработки носителя или предшественника катализатора позволяют управлять составом активного центра и, следовательно, влиять на селективность процесса гидрирования тройной связи.

Работа выполнена в рамках государственного задания тема № АААА-А21-121011990019-4 «Физикохимия поверхности, адсорбция

и катализ». Исследование ПЭМ ВР проведено с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. XAFS исследование выполнено на оборудовании уникальной научной установки Курчатовский источник синхротронного излучения в НИЦ «Курчатовский институт», частично финансируемой Министерством образования и науки РФ соглашением № 05.619.21.0015, проект RFMEFI61919X0015, в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Литература

- [1] Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Sorensen R.Z., Christensen C.H., Norskov J.K. // Science. **2008**. V. 320. P. 1320.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРА Ru/СПСМН100 НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ D-КСИЛОЗЫ ДО D-КСИЛИТА

Григорьев М.Е., Бровко Р.В., Долуда Е.В.

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

Общеизвестно, что большинство моносахаридов, как и многие углеводы, применяются для получения широкого спектра органических веществ, и прежде всего многоатомных спиртов – полиолов, используемых во многих отраслях промышленности. Многоатомные спирты получают путем каталитического гидрирования водных растворов углеводов [1–9]. Для этого применяют различные гетерогенные катализаторы, которые не всегда обладают высокой химической стойкостью – это приводит к быстрой дезактивации катализатора и загрязнения раствора полиола ионами каталитически активного металла или продуктами разрушения носителя [10].

Ксилит, продукт каталитического гидрирования ксилозы, находит широко применение в пищевом, фармацевтическом и косметическом производстве, а так же для получения синтетических смол. Для гидрирования D-ксилозы используют в основном никелевые и рутениевые гетерогенные катализаторы [11]. Никелевые катализаторы имеют существенный недоста-

ток – переход активного металла в раствор, что уменьшает активность самого никелевого катализатора и загрязняет целевой продукт ионами никеля, а это требует введение дополнительной стадии очистки целевого продукта. Для повышения активности никелевых катализаторов часто используют различные металлы-промоторы (бор, хром, молибден, олово, железо, фосфор). Однако они сами могут переходить в раствор, так, например, Fe вымывается легко, а Cr – незначительно, Mo практически не вымывается. Альтернативой применению никелевых катализаторов является использование рутениевых катализаторов, которые в условиях реакции практически не «вымываются», что обеспечивает возможность их многократного повторного использования. Кроме того, рутениевые катализаторы, обладают более высокой активностью по сравнению с никелевыми. Следует отметить, что важную роль в синтезе рутениевых катализаторов играет как выбор носителя, так и методы его получения. Одним из перспективных методов является ультразвуковая обработка гетерогенного катализатора с целью улучшения его структурно-морфологических характеристик и тем самым повышение каталитической активности.

В качестве катализатора для гидрирования ксилозы до ксилита был использован гетерогенный катализатор Ru/СПС MN 100 (СПС – сверсшитый полистирол с аминогруппами марки MN 100). Гидрирование D-ксилозы проводилось в периодическом реакторе. Кинетическое тестирование катализатора проводилось при следующих условиях: масса рутениевого катализатора 0,4 г, начальная концентрация ксилозы 0,4 моль/л, парциальное давление водорода 40 атм, температуру 140 °C. При использовании восстановленного и озвученного в течение 3 минут катализатора Ru/СПС MN 100 наблюдалось начальное увеличение степени конверсии по сравнению с неозвученным Ru/СПС MN 100. Оба катализатора к 30 минутам проведения процесса показали высокую активность (конверсия ксилозы около 100 %), при этом селективность по целевому продукту – ксилиту составила 99,3 % (для неозвученного катализатора) и 99,9 % (для Ru/СПС MN 100 подвергнутого ультразвуковой обработке). Это дает основание предположить, что ультразвуковая обработка катализатора Ru/СПС MN 100 положительно влияет на его каталитическую активность.

Работа была выполнена в рамках проекта 19-08-00419 финансируемого РФФИ.

Литература

- [1] Bär A. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. **2003**. p. 34.
- [2] Mikkola J., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Vayrynen J. // Applied Catalysis A: General. **2000**. №196. p. 143–155.

- [3] Zhang J., Wu S., Liu Y., Li B. // Catalysis Communications. **2013**. №35. p. 23–26.
- [4] Wisniak J. // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. **1979**. №1. p. 50–57.
- [5] Hoffer B.W., Crezee E., Mooijman P.R.M., A.D. van Langeveld, Kapteijna F., Moulijna J.A. // Catalysis Today. **2003**. №79. p. 35–41.
- [6] Kusserow B., Schimpf S., Claus P. // Advanced Synthesis & Catalysis. **2003**. №1–2. p. 289–299.
- [7] Yadav M., Mishra D.K., Hwang J.-S. // Applied Catalysis A: General. **2012**. p. 110–116.
- [8] Perrard A., Gallezot P., Joly J., Durand R., Baljou C., Coq B., Trens P. // Applied Catalysis A: General. **2007**. №331. p. 100–104.
- [9] Arena B.J. // Applied Catalysis A: General. **1992**. №2. p. 219–229.
- [10] Tathod A., Kane T., Sanil E.S., Dhepe P.L. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **2014**. №388 p. 90–99.
- [11] Pham T.N., Samikannu A., Rautio A.-R., Juhasz K.L. Catalytic // Topics in Catalysis. **2016**. №59. pp. 1165–1177.

ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕГО СКЕЛЕТА В ГРАНУЛАХ СО КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

**Грязнов К.О., Синева Л.В., Овсянников Д.А.,
Наливайко Е.О., Мордкович В.З.**

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Россия, г. Троицк, г. Москва. E-mail: gryaznovkirill@tisnum.ru.

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) является одним из альтернативных источников сырья для производства высококачественных моторных топлив [1]. При разработке катализаторов синтеза жидких углеводородов из СО и Н₂ необходимо учитывать основные проблемы СФТ – высокую экзотермичность и низкую производительность, что требует создания многофункциональных каталитических систем, способных обеспечить интенсивный тепло- и массообмен как в гранулах катализатора, так и в каталитическом слое в целом [2, 3]. Работающий катализаторный слой представляет собой в СФТ сложную трехфазную систему, в которой реагенты диффундируют из газовой фазы через жидкую пленку образующихся продуктов к активному центру на поверхности твердого катализатора, на котором происходит их адсорбция с последующим взаимодействием. Этим формируются высокие требования к тепломассопереносу [4].

Для создания теплопроводящего катализаторного слоя чаще всего предлагают использовать структурированные катализаторы, например, монолиты из алюминия или сплавов [3, 5], пены из алюминия или меди [6, 7] или углеродные материалы: нановолокна, войлок и т.п. [8]. Основными недостатками этих каталитических систем являются сложность закрепления катализатора на металлической структуре монолитов и равномерное его распределение в ячейках пен. Сложный метод получения большинства предлагаемых в качестве теплопроводящей добавки углеродных материалов и их высокая стоимость препятствуют производству катализаторов в промышленном масштабе. Гораздо реже теплопроводящий компонент вводят в состав гранулы в виде порошка [9, 10].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности создания единого теплопроводящего скелета из порошкообразных углеродных материалов с различными свойствами в гранулах Со-цеолитных катализаторов СФТ для повышения их устойчивости к местным перегревам и, как следствие, увеличения производительности.

В качестве углеродной теплопроводящей добавки (рис. 1) использовали терморасширенный графит (ТРГ), углеродные нанотрубки (УНТ), канальную сажу (КС), элементный (ЭГ) и коллоидный графит (КГ). Интересно отметить, что ТРГ при смешивании с УНТ образовал единую систему, в которой чешуйки ТРГ «стягивались» углеродными трубками. Носитель получали смешением теплопроводящей добавки с цеолитом и связующим в соотношении 2:3:5 с последующей экструзией и термической обработкой. 20 % Со наносили пропиткой.

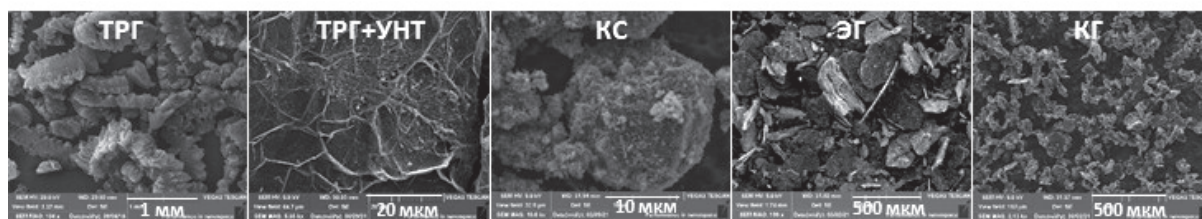


Рис. 1. Исходные порошки теплопроводящих добавок

Коэффициенты теплопроводности полученных катализаторов определяли методом лазерной вспышки, они составляли (Вт/(м·К)): Со/(ТРГ+КС) – 10,67; Со/(ТРГ+ЭГ) – 10,09; Со/ТРГ – 8,99; Со/(ТРГ+УНТ) – 8,5; Со/КГ – 4,5. Объем макропор, определенный по влагоемкости, составлял соответственно (см³/г): 0,47; 0,46; 0,35; 0,32; 0,23. Видно, что снижение объема макропор сопровождается снижением коэффициента теплопроводности. Такая не-тривиальная зависимость может быть объяснена только ростом теплопро-

водности углеродного скелета, вызванным уплотнением и ориентацией частиц теплопроводящих компонентов.

Сравнение показателей СФТ показало, что они не зависят прямо пропорционально от коэффициента теплопроводности или объема макропор (рис. 2). Однако очевидно, что катализатор с низкими теплопроводностью и объемом транспортных пор является наименее активным и производительным, а с наибольшими этими параметрами – $\text{Co}/(\text{ТРГ}+\text{КС})$ – наиболее активным и производительным в условиях высокой нагрузки по синтез-газу. При этом $\text{Co}/(\text{ТРГ}+\text{ЭГ})$, характеризующийся немного меньшей теплопроводностью и таким же объемом макропор, был таким же по активности, но гораздо менее производительным, а $\text{Co}/\text{ТРГ}$ мало отличался от $\text{Co}/(\text{ТРГ}+\text{КС})$ по производительности, несмотря на заметно меньший коэффициент теплопроводности гранул этого катализатора. Поскольку содержание теплопроводящей добавки в готовом катализаторе достигает 16 мас.%, нельзя пренебрегать влиянием поверхности частиц углеродного материала на размер кристаллитов Co , образующихся при его нанесении из раствора соли с последующей термообработкой. Известно, что размер кристаллитов активного металла на поверхности катализатора влияет на показатели СФТ, в первую очередь на его селективность [12]. Кроме того, исследование под микроскопом катализатора $\text{Co}/(\text{ТРГ}+\text{УНТ})$ показало, что углеродные нанотрубки, связывающие частицы ТРГ, частично разрушились в кислой среде раствора нитрата Co при пропитке. Наименьшая активность, производительность и селективность катализатора $\text{Co}/\text{КГ}$ объясняется, вероятно, объемом макропор, недостаточным для обеспечения требуемой интенсивности массообмена [2, 3].

Состав углеводородов C_{5+} в меньшей степени зависел от свойств углеродного материала в составе катализатора: содержание олефинов возрастало с 10–15 до ~40 мас.% при повышении скорости газа с 1000 до 6000 ч^{-1} , а н-парафинов и изо-парафинов – снижалось соответственно с 55–60 до 35–40 и с 22–30 до 20–24 мас.%. Исключение составил катализатор $\text{Co}/(\text{ТРГ}+\text{УНТ})$: в его присутствии содержание олефинов не превышало 30 мас.%, а н-парафинов – не снижалось ниже 50 мас.%. Кроме того, минимальное количество н-парафинов образовывалось в присутствии $\text{Co}/\text{КГ}$, что может объясняться его низкой теплопроводностью: температура в грануле была выше наблюдаемой за счет местных перегревов, что способствовало росту скорости бимолекулярных реакций.

Таким образом, все использованные в работе углеродные материалы образуют единый теплопроводящий скелет в гранулах Co -цеолитного катализатора СФТ, при этом повышение нагрузки по синтез-газу способствует росту производительности. Наиболее производительными были катализаторы, содержащие только ТРГ и его смесь с канальной сажей, а более

низкая производительность и/или селективность остальных катализаторов в частных случаях объясняется недостаточным объемом транспортных пор и более крупными кристаллитами активного металла.

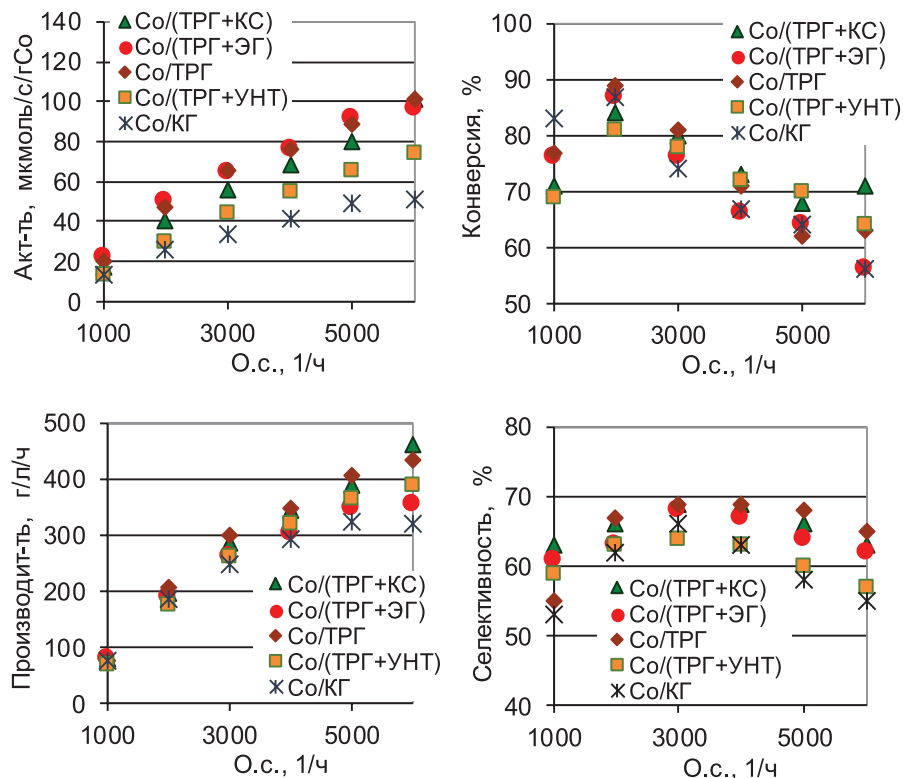


Рис. 2. Зависимость параметров синтеза от типа углеродного материала-теплопроводящей добавки

Литература

- [1] Maitlis P.M., Klerk A. (Eds.) Greener Fischer–Tropsch Processes. Weinheim: Wiley–VCH, **2013**. 372 pp.
- [2] Ermolaev V., Gryaznov K., Mitberg E. et al. // Chem. Eng. Sci. **2015**. V. 138. P. 1–8
- [3] Merino D., Sanz O., Montes M. // Fuel. **2017**. V. 210. P. 49–57.
- [4] Güttel R., Turek T. // Energy Tech. **2016**. V. 4. No 1. 44–54.
- [5] Visconti C.G., Tronconi E., Groppi G. et al. // Chem. Eng. J. **2011**. V. 171. No 3. P. 1294–1307.
- [6] Fratalocchi L., Visconti C.G., Groppi G., et al. // Chem. Eng. J. **2018**. V. 349. P. 829–837.
- [7] Park J.C., Roh N.S., Chun D.H., et al. // Fuel Proc. Tech. **2014**. V. 119. P. 60–66.
- [8] Fu T., Li Z. // Chem. Eng. Sci. **2015**. V. 135. P. 3–20.
- [9] Wang D., Chen C., Wang J., et al. // Appl. Catal. A: Gen. **2016**. V. 527. P. 60–71.
- [10] Asalieva E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E. et al. // Appl. Catal. A: Gen. **2015**. V. 505. P. 260–266.
- [11] Asalieva E., Sineva L., Solomonik I. et al. // Appl. Cat. A: Gen. **2020**. V. 601. P. 117639.
- [12] Rahmati M., Huang B., Mortensen M.K. et al. // J. Cat. **2018**. V. 359. P. 92–100.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 2,4-ДИХЛОРФЕНОЛА В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Шильке М.А.

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

В качестве одного из возможных способов очистки сточных вод может быть использован диэлектрический барьерный разряд (ДБР), который уже нашел широкое применение в системах защиты окружающей среды [1]. Качественно новым направлением в этой области, позволяющим существенно и интенсифицировать деструкцию органических соединений и снизить энергозатраты, является применение совмещенных плазменно-каталитических процессов (СПКП) [2]. При пропускании модельного раствора через реактор, где в зоне разряда расположен катализатор, происходит воздействие активных компонентов плазмы как на катализатор, так и на раствор, что может приводить к ускорению процессов разложения органических соединений, растворенных в воде, а также к изменению состава образующихся продуктов деструкции. Поэтому, изучение кинетики трансформации 2,4-дихлорфенола, растворенного в воде, под действием ДБР и в совмещенных плазменно-каталитических процессах является актуальным.

Были проведены исследования деструкции 2,4-дихлорфенола в совмещенном плазменно-каталитическом процессе с использованием в качестве катализатора Pt/Al_2O_3 (рис. 1), оценены кинетические параметры процессов

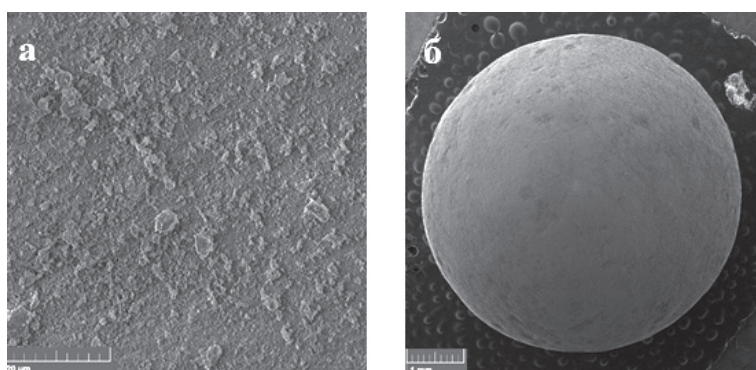


Рис. 1. Изображение поверхности катализатора Pt/Al_2O_3 , полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3 SBH

(в приближении (а) – 20 мкм и (б) – 1 мм)

разложения 2,4-дихлорфенола, исследованы промежуточные и конечные продукты деструкции, участвующие в процессе разложения, а также предложен механизм его трансформации.

Описание схемы экспериментальной установки ДБР, а также методик определения концентрации 2,4-дихлорфенола и продуктов его деструкции приведено в работе [1]. Параметры проведения экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры проведения эксперимента.

| Параметр | Значение | Ед. измерения |
|---|----------|--------------------|
| Концентрация 2,4-ДХФ | 100 | мг/л |
| Частота | 800 | Гц |
| Объемная мощность | 10,8 | Вт/см ³ |
| Сила тока | 13,08 | мА |
| Напряжение | 16,5 | кВ |
| Расход плазмообразующего газа (O ₂) | 0,5 | л/мин |
| Масса катализатора | 1000 | мг |
| Расход раствора 2,4-ДХФ | 0,45–0,1 | мл/сек |

Кинетические кривые деструкции 2,4-ДХФ были обработаны в соответствии с соотношением, которое было получено авторами [3] и справедливо для реактора идеального вытеснения:

$$n_k = n_n \times \exp(-K \times \tau_r) \quad (1)$$

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

Кинетические кривые (рис. 2) удовлетворительно описываются уравнениями псевдопервого порядка с эффективными константами скоростей $(0,36 \pm 0,04)$ и $(0,43 \pm 0,03)$ с⁻¹ при обработке модельных растворов без катализатора и с Pt/Al₂O₃ соответственно. Скорости и энергетические затраты разложения 2,4-ДХФ были оценены для времени контакта раствора с зоной плазмы $\tau_k = K^{-1}$, как предложено в работе [4]. Скорости процесса разложения составили $9,82 \cdot 10^{17}$ и $8,16 \cdot 10^{17}$ см⁻³·с⁻¹ при обработке модельных растворов с катализатором в разрядной зоне и без него соответственно,

а энергетические затраты – 0,0144 и 0,012 молекул/100 эВ. Таким образом, использование Pt/Al_2O_3 увеличивает как степень разложения (с 60 до 76 % при заданных параметрах обработки), так и скорости, и энергетические вклады в процесс деструкции. Однако, полученные величины значительно ниже, чем при разложении 2,4-ДХФ в реакторе совмещенных плазменно-сорбционных процессах (при использовании в качестве сорбента диатомита) [5].

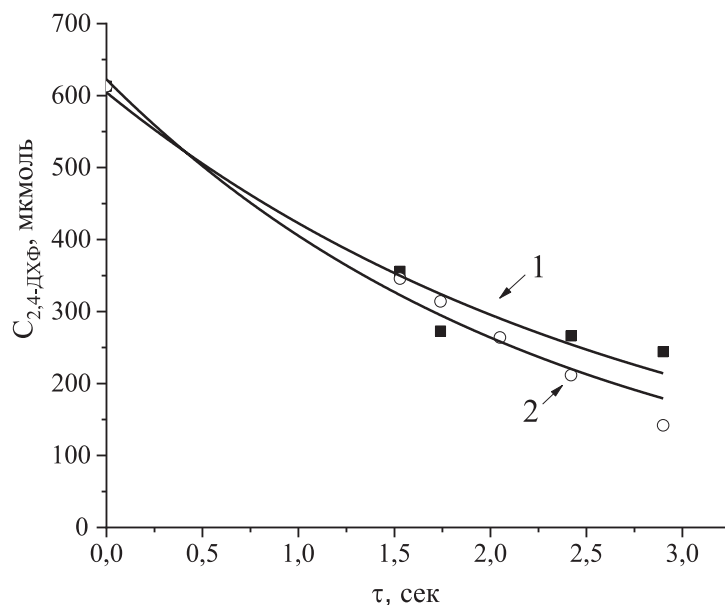


Рис. 1. Изменение концентрации 2,4-ДХФ от времени обработки в ДБР
1 – без катализатора, 2 – в присутствии Pt/Al_2O_3

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 и монооксида углерода на выходе из реактора в газовой фазе.

Полученные результаты, показывают, в 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).

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] *Kovačević V.V.* Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres / V.V. Kovačević, D.P. Dojčinović, M. Milica Jović // *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2017**. Vol. 50. № 15. P. 155–205.
- [4] *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.
- [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, E.Yu. Kvitkova, V.V. Rybkin // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2017. Vol. 38. № 5. P. 1021–1033.

ВЫДЕЛЕНИЕ ХРОМА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

Гусейнова Э.А.¹, Микаил-заде З.М.²

¹*Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности (АГУНП), г. Баку, Азербайджан.*

E-mail: elvira_huseynova@mail.ru.

²*Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии», АГУНП, г. Баку, Азербайджан.*

E-mail: zulya5555@mail.ru.

В настоящее время каталитический крекинг (КК) является уникальным деструктивным процессом, способным удовлетворить как потребности в современном высококачественном моторном топливе, так и сырье нефтехимической промышленности. Он используется практически на всех современных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), в том числе и на НПЗ им. Г. Алиева (Баку, АР). Производство, отвечающей современным требованиям продукции, реализуется благодаря использованию лучших катализаторов крекинга. В настоящее время на установке КК на НПЗ им. Г. Алиева используется цеолитсодержащий катализатор ОМНИКАТ (GRACE,).

Как известно, судьба любого отработанного катализатора, связана с химическим составом этого техногенного шлама.

Целью настоящей работы было проведение исследований, направленных на извлечение хрома из состава отработанного катализатора КК экстрагированием салициловой кислоты.

Элементный состав образцов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL JSM-6610 LV с разрешением по решетке $\sim 10^{-4}$ нм (со встроенным EDX-анализатором (EDS, Genesis 4000, с применением Si(Li) детектора) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Полученные в ходе исследований показали, существенное изменение элементного состава катализатора КК в ходе его эксплуатации (табл). Для возможности последующего использования/утилизацию отработанного катализатора основное наше внимание было направлено на извлечение хрома переводом его в раствор. Для этого были опробованы ряд растворителей, выбрана в итоге салициловая кислота.

Таблица.

| Образец катализатора | Элемент | | | | | | | | | | |
|----------------------|---------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| | Al | Si | Ca | Ti | Cr | Fe | Ni | La | O | Na | Cl |
| P-0 | 25,61 | 22,41 | 0,24 | 0,88 | — | 0,48 | — | — | 49,47 | 0,2 | 0,71 |
| P-1 | 21,33 | 24,86 | 0,26 | 0,93 | 0,14 | 2,32 | 0,36 | 1,26 | 48,35 | 0,19 | — |
| P-2 | 21,21 | 24,14 | 0,25 | 0,84 | 0,3 | 2,25 | 0,36 | 1,26 | 49,11 | 0,28 | — |

Примечание: P-0 – до катализа; P-1 – на выходе из реактора; P-2 – на выходе из регенератора.

Полученные результаты свидетельствовали о появлении в составе хрома, никеля и лантана, увеличении доли железа и исчезновении хлора. В соответствии с поставленной задачей, нами были проведены исследования по извлечению хрома.

На рисунке приведены результаты, характеризующие степень извлечения хрома при воздействии на катализатор салициловой кислоты. Степень извлечения хрома от длительности перемешивания была изучена при различных показателях кислотности среды и температуры нагрева.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что степень извлечения хрома возрастала с увеличением кислотности раствора и увеличением температуры, что хорошо согласуется с литературными данными об условиях образования комплексов CrHSal^{2+} , CrSal^+ [1, 2]. Отдельно проведенные исследования о влиянии количества кислоты на степень извлечения

хрома не позволили установить положительного эффекта (на рис. не приведены).

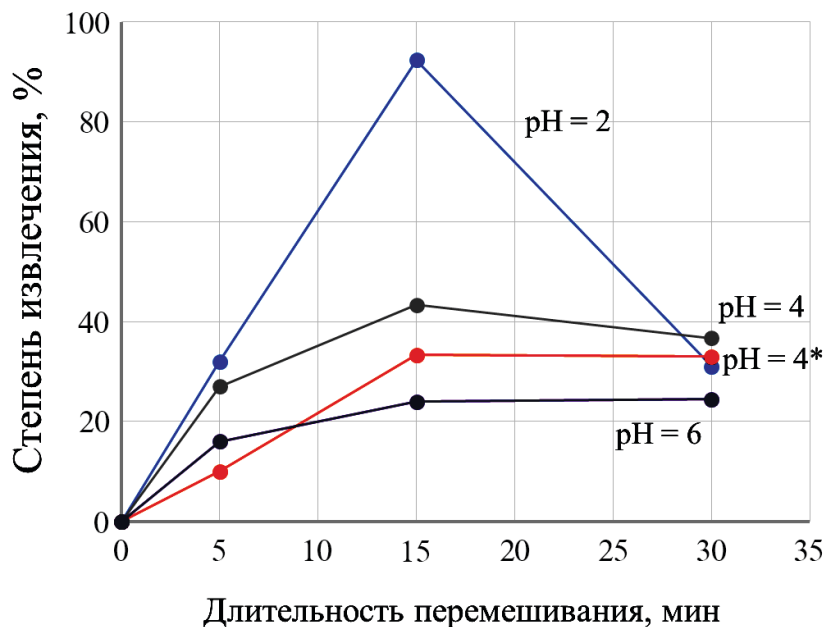


Рис. Зависимость степени извлечения хрома от длительности перемешивания.
(температура процесса 70 °C; *20 °C)

Таким образом, полученные данные позволили установить, что применение салициловой кислоты является эффективным методом извлечения хрома, обеспечивающий степень извлечения в раствор не менее 92,3 %.

Литература

- [1] Корнев В.И., Микрюкова Г.А. // Химическая физика и мезоскопия. **2005**. Т. 7. № 1. С. 71–78.
- [2] Беляев А.Н., Симонова С.А., Матасов В.Б., Еремин А.В. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). **2008**. № 03. С. 3–10.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА

Денисова К.О., Ильин А.А., Ильин А.П.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново. E-mail: ilyin@isuct.ru.*

В соответствии с современными представлениями на поверхности твердых катализаторов имеются кислотные и основные центры [1]. Кислотно-основные свойства твердых катализаторов влияют на активность и селективность многих каталитических реакций не только в кислотно-основных превращениях, но и в реакциях восстановления и окисления [2–4].

В последние годы ферритам со структурой шпинели уделяется большое внимание благодаря их структурным, кислотно-основным и каталитическим свойствам. Ферриты обладают сильными кислотными и основными центрами. Физико-химические свойства ферритов определяются валентным состоянием ионов металлов и их распределением в кристаллической решетке, характеризующейся также определенными видами и уровнями точечных дефектов. Ферриты – это сложные соединения, атомы металлов, которых находятся в различной координации с атомами кислорода. Поверхность ферритов подобна многоосновным кислотам или многокислотным основаниям, т.е. иметь несколько констант диссоциации [4].

Целью данной работы являлось изучение кислотно-основных свойств феррита кобальта и оценка кислотно-основных свойств физико-химическими методами.

Методами термопрограммируемой десорбции аммиака, ИК-спектроскопии с использованием адсорбированного пиридина, аммиака и индикаторным методом Гаммета исследованы кислотно-основные свойства феррита кобальта синтезированного механохимическим методом с различным соотношением основных компонентов $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$.

На рисунке 1 представлены спектры распределения кислотно-основных центров на поверхности феррита кобальта с различным соотношением основных компонентов.

Поверхность феррита кобальта характеризуется сложным набором центров, что обусловлено наличием в их структуре кислородных примесей. Интенсивные полосы с pK_a 6,4; 7,3; 9,45; 12,8 отнесены к протонодонорным центрам адсорбции типа $\text{Me}-(\text{OH})$ и $\text{Me}-(\text{OH})^-$, образованным координационно-связанными молекулами воды или ОН-группами с основными (MeO)- или кислотными Me^{2+} центрами Льюиса. Менее интенсивные полосы в об-

ласти $pK_a = 2,5 \div 5$ и с $pK_a = 1,3$ связаны с присутствием на поверхности протоноакцепторных центров.

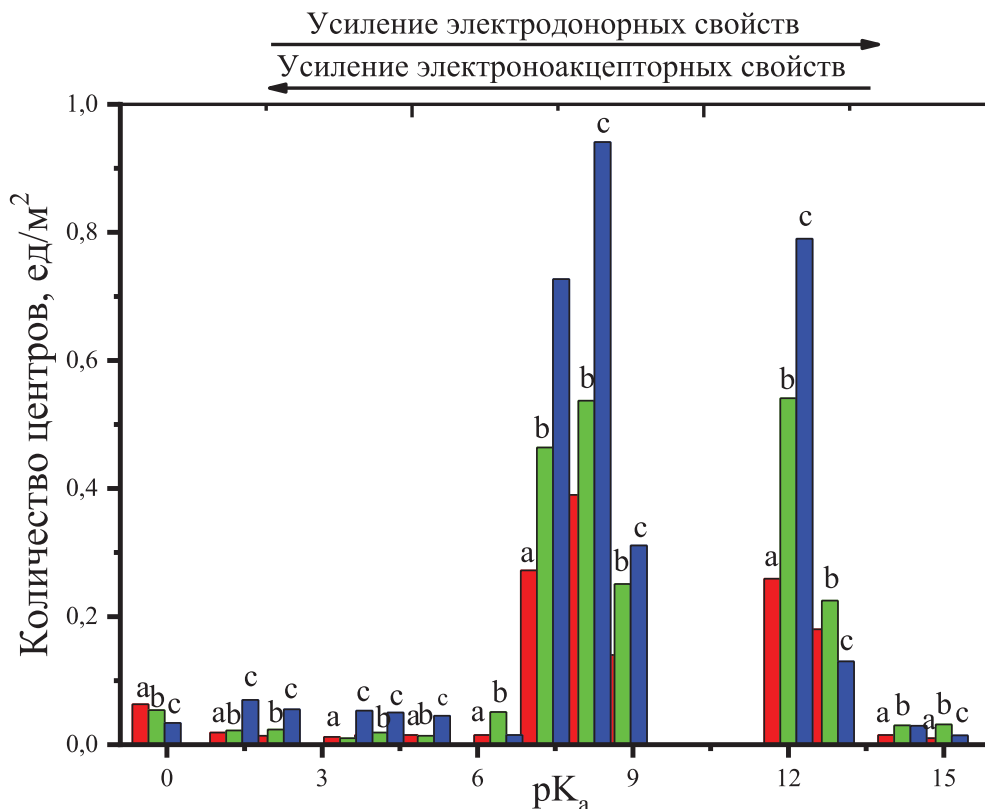


Рис. 1. Спектр распределения кислотно-основных центров на поверхности феррита кобальта.

Соотношение $CoO:Fe_2O_3$: a – 0,7; b – 1; c – 1,3

Среди существующих методов измерения поверхностной кислотности благодаря доступности в использовании, экспрессности, и визуализации результатов, наибольшую популярность приобрел метод, основанный на термодесорбции адсорбированных молекул аммиака. Выбор аммиака обусловлен его высокой основностью, позволяющей определить не только сильно-кислотные центры, но и слабые центры, а также небольшим размером молекулы и простотой дозировки.

Установлено (рис. 2), что в ТПД спектрах аммиака, десорбированного с поверхности образцов $CoFe_2O_4$ с различным соотношением $CoO:Fe_2O_3$, присутствуют три десорбционных максимума, изменяющие положение на температурной координате в зависимости от соотношения $CoO:Fe_2O_3$: $T_{max1} = (149–150)$; $T_{max2} = (295–303)$; $T_{max3} = (400–403)$. Наблюдаемые максимумы соответствуют десорбции аммиака с поверхностных кислотных

центров, условно ранжированных как слабокислотные ($T_{\max 1}$), умеренные ($T_{\max 2}$) и сильнокислотные ($T_{\max 3}$).

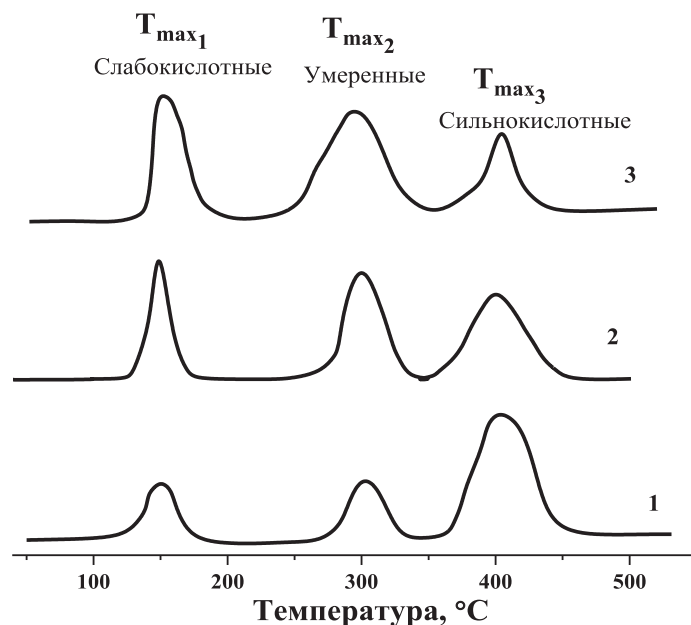


Рис.2. Термодесорбционные спектры аммиака с поверхности катализатора на основе феррита кобальта
Соотношение $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$: 1 – 0,7; 2 – 1; 3 – 1,3

Таким образом, на кислотно-основные свойства феррита кобальта существенное влияние оказывает взаимодействие между собой компонентов смешанной фазы. Изменение содержания оксида кобальта в составе смешанной фазы позволяет дополнительно варьировать количество кислотно-основных центров. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об изменении кислотно-основного состояния поверхности исследуемых образцов феррита кобальта при их модифицировании, способствуют развитию представлений о механизме взаимодействия основного катализатора в процессе конверсии закиси азота.

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) и при стипендиальной поддержке Президента РФ (№ 15493ГУ/2020).

Литература

- [1] Ермолович Е.А. Влияние измельчения на донорно-акцепторные свойства поверхности компонентов закладочных материалов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. **2013**. № 5. С. 191–198.
- [2] Busca G., Onida B., Tichit D., Vaccari A. Catalysis by acids and bases: new materials and surface studies: 6th world congress on catalysis by acids and bases // Catal. Today **2010**. № 152. Р. 109–118.
- [3] Денисова К.О. Взаимосвязь кислотно-основных свойств феррита кобальта с его каталитической активностью в реакции разложения оксида азота(I) / А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, А.П. Ильин // Журнал общей химии. **2020**. Т. 90. № 6. С. 948–952.
- [4] Денисова К.О. Исследование кислотно-основных свойств поверхности феррита кобальта различными физико-химическими методами / А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, А.П. Ильин, Н.Н. Смирнов // Теоретические основы химической технологии. **2020**. Т. 54. № 5. С. 1–9.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Докучаев И.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А.

*Самарский государственный технический университет, Россия.
E-mail: e2.71@mail.ru.*

По данным Управления энергетической информации Соединенных Штатов Америки (EIA), к 2030 году общий спрос на нефть в мире вырастет до 117 млн баррелей в сутки [1]. В то же время сокращение запасов традиционных легких нефтей все больше подталкивает нефтяную промышленность к переработке более тяжелых нефтей и остатков, что свидетельствует об актуальности данного направления исследований [2].

Ведутся научные работы по созданию альтернативных дорогостоящим процессам каталитического крекингу и гидрокрекингу технологий по переработке вакуумного газойля и нефтяных остатков.

Одним из перспективных направлений переработки вакуумного газойля и нефтяных остатков являются термокatalитические процессы с использованием высокодисперсных систем. [3]

Целью исследований является изучение роли отработанного промышленного катализатора гидроочистки и доноров водорода в процессе термического крекинга.

В данной работе была проведена серия экспериментов с последующими анализом продуктов и обработкой результатов на базе лаборатории кафедры ХТПНГ.

В качестве модельных соединений использовались следующие углеводороды: додекан (х.ч.), декалин (х.ч.), изопропилбензол (х.ч.), толуол (х.ч.).

Испытания проводились на установке с микропроточным реактором под давлением 1,6 МПа в интервале температур 400–440 °С, объёмная скорость подачи сырья в интервале 1–3 ч⁻¹, а кратность циркуляции водорода составляла 300 нм³/м³. В реактор загружали катализатор в количестве 4,0 см³, носителем в котором является оксид алюминия, активной фазой оксиды кобальта и молибдена. Количество десорбируемого аммиака по результатам ТПД – 752 ммоль/г.

Отобранные пробы катализаторов анализировали методом газо-жидкостной хроматографии, идентификация продуктов реакционных смесей была проведена методом газовой хроматограф масс-спектрометрии.

На основании анализа продуктов реакции и схем превращения исходных соединений, для превращений системы додекан – толуол на катализаторе наиболее выраженными были реакции изомеризации, крекинга и образования ароматических углеводородов. Схема превращения н-додекана представлена на рисунке 1.

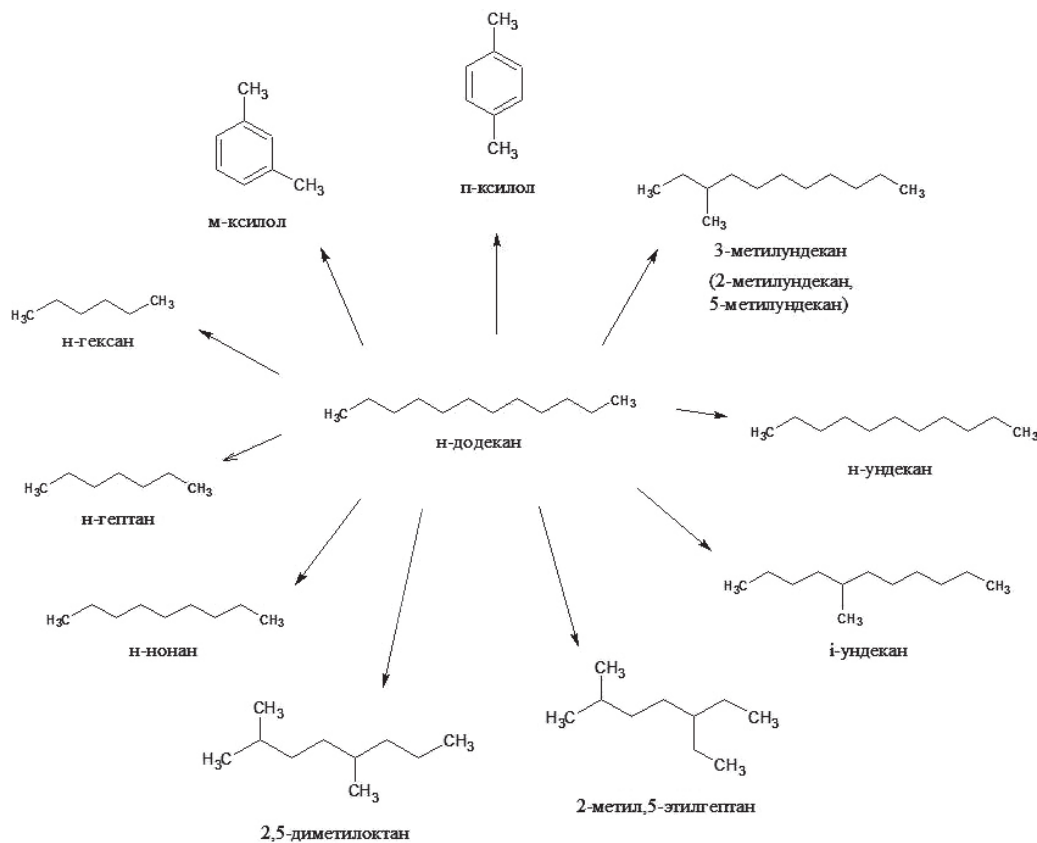


Рис. 1. Схема превращения н-додекана на катализаторе гидроочистки

Для превращений системы декалин – толуол на катализаторе гидроочистки наиболее выраженными были реакции дегидрирования с образованием нафталина и его производных. Схема превращений декалина представлена на рисунке 2.

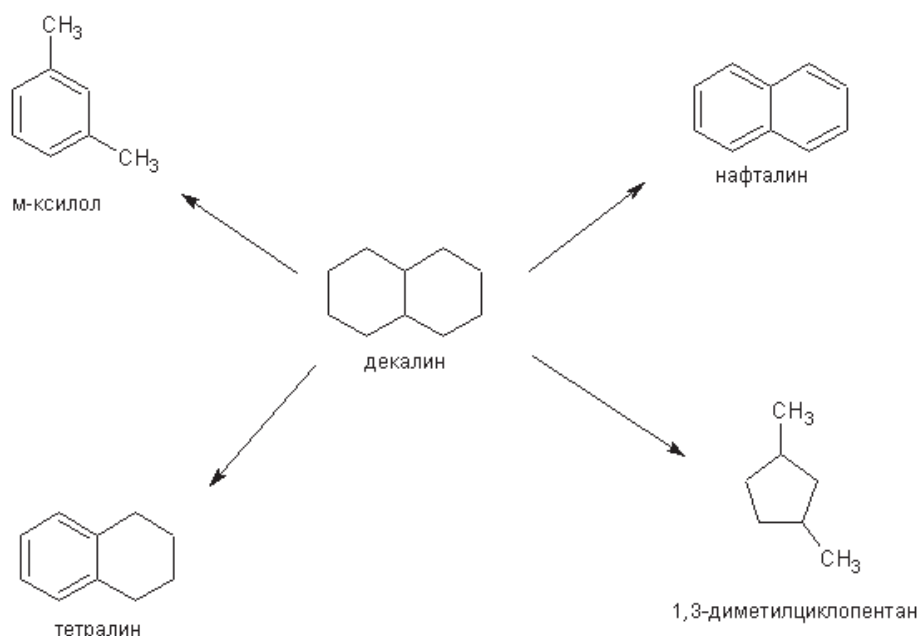


Рис. 2. Схема превращения декалина на катализаторе гидроочистки

Нафтеновые углеводороды могут выступать в роли донора водорода и создавать парциальное давление водорода в зоне реакций, что подавляет реакции крекинга, но с другой стороны становится возможным прохождение полезной реакции гидродесульфуризации при наличии серы в сырье.

Для превращений системы додекан – изопропилбензол – толуол на катализаторе гидроочистки были характерны реакции превращения додекана, рассмотренные в системе додекан – толуол, конверсия изопропилбензола была минимальна.

Если сравнить константы скоростей реакции превращения додекана в присутствии и отсутствии изопропилбензола, то заметно, что константы скорости ниже с изопропилбензолом, что может быть объяснено адсорбцией ароматических углеводородов на активных центрах катализатора.

Литература

- [1] *Conti J.J., Holtberg P.D., Beamon J.A., Schaal A.M., Sweetnam G.E., Kydes A.S.* Annual Energy Outlook 2007 with projection to 2030, 20585, The United States Energy Information Administration, US Department of Energy, Washington, DC, **2007**, p. 234.

- [2] *Dehkissia S., Larachi F., Chornet E.* Catalytic (Mo) upgrading of Athabasca bitumen vacuum bottoms via two-step hydrocracking and enhancement of Mo-heavy oil interaction. *Fuel* (2004) – 83. P. 1323–1331.
- [3] *Хаджиев С.Н.* Наногетерогенный катализ новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) [Текст] / С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. 2011. № 1 (51). С. 3–16.

КАРКАСНЫЕ ФОСФАТЫ С d-МЕТАЛЛАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА

**Жукова А.И.¹, Осауленко Д.А.¹,
Майоров П.О.², Асабина Е.А.², Петьков В.И.²**

¹*Российский университет дружбы народов, Россия, Москва.
E-mail: pylinina@list.ru.*

²*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского.*

Соединения со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP/NASICON) и $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (SW), отвечающие общей формуле $\text{A}_n\text{L}_2(\text{PO}_4)_3$, где А катион в каналах проводимости фосфата, L и P – октаэдр- и тетраэдр-структурно образующие ионы, соответственно. Структура фосфатов позволяет проводить изо- и гетеровалентные замещения ионов А, L и P, что открывает широкие возможности регулирования их кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств.

Целью работы было установление влияния природы иона 3d-металла, вводимого в каналы проводимости соединений со структурой NZP и SW, на их каталитические свойства в реакции превращения этанола. Объектами исследования были фосфаты двойные $\text{A}_{0,5}\text{L}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Mn, Co, Ni, Cd; L=Zr, Ti), полученные золь-гель методом и охарактеризованные РФА, ИК-спектроскопией, низкотемпературной адсорбцией азота (БЭТ). Каталитические превращения этанола изучались в проточной каталитической установке с газохроматографическим анализом продуктов (Кристалл 5000, ПИД, ДТ) в интервале температур 200-400°C. В продуктах реакции превращения этанола регистрируются этилен, диэтиловый эфир, ацетальдегид и бутadiен. Установлено, что активность и селективность катализаторов определяется их составом и температурой реакции. Показана корреляция окислительно-восстановительных свойств иона 3d-металла с каталитическими характеристиками реакции дегидрирования этанола (рис. 1).

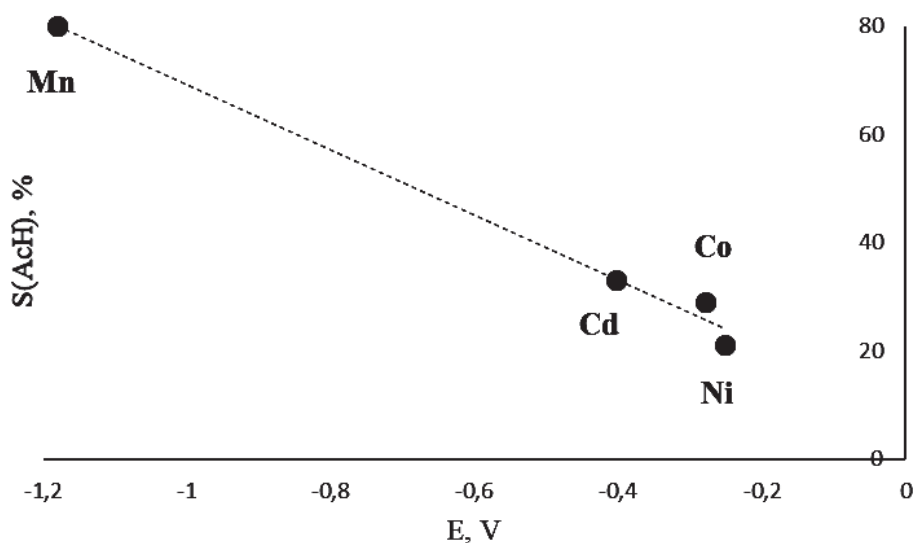


Рис. 1. Корреляция стандартного потенциала восстановления иона d-металла с селективностью образования ацетальдегида

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН, а также при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 19-33-90075, № 18-29-12063).

СВИНАЯ ПАНКРЕАТИЧЕСКАЯ ЛИПАЗА КАК КЛЮЧЕВОЙ ФЕРМЕНТ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ БИОХИМИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Зайцев С.Ю.

ФГБНУ ФИЦ ВИЖ им. Л.К. Эрнста, 142132, Московская область,
г.о. Подольск, п. Дубровицы, д. 60, Россия. E-mail: s.y.zaitsev@mail.ru.

Липазы играют важную роль во многих метаболических реакциях у живых организмов (животные, растения, бактерии, грибы) как ферменты, обладающие высокой селективностью и стереоспецифичностью [1–3]. Эти характеристики делают их перспективными для применения во многих областях науки и техники [1–3]. Липаза из поджелудочной железы свиньи (ЛПЖС) активируется в желудочно-кишечном тракте «*in vivo*» под действи-

ем колипазы, желчных кислот и жировой эмульсии, что известно как эффект «межфазной активации» [1], что важно моделировать «*in vitro*».

1. В обзоре будут обсуждено большое количество материалов и методов иммобилизации липазы, особенно в связи с ее дальнейшим применением. Существует много работ [1–4], посвященных ингибированию активности ЛПЖС различными органическими соединениями, такими как алкалоиды, каротиноиды, полифенолы, гликозиды, сапонины, терпеноиды, полилизин, пектин. В качестве ингибиторов ЛПЖС (% остаточной активности) наиболее интересны природные полисахариды, в том числе глюканы бактерий (71,1–90,4 %), дрожжей (81,0–90,1 %) и ячменя (72,3–82,7 %) [4]. Ингибирование сильно зависит от функциональных групп, присоединенных к полисахаридам [1–4]. Например, DEAE-Sephadex «дозо-зависимо ингибировал гидролиз триолеилглицерола (ТО)» ЛПЖС [5]. Более того, сефадекс-50 и карбоксиметил-сефадекс не ингибируют гидролиз ТО с помощью ЛПЖС [5]. Авторы [5] обнаружили, что полидекстроза (PD) была очень слабым ингибитором LPP, но после присоединения основных групп к PD (формирующих DEAE-PD) ингибирование LPP увеличивалось и «зависело от степени замещения» этих групп [5].

2. Несколько других исследований [2, 5–7] показали возможность не только сохранить, но и увеличить активности ЛПЖС «*in vitro*» за счет добавления природных и синтетических глицеридов и полиэлектролитов, глюкозаминов, и даже некоторых производных хитозана и целлюлозы. Именно на данных исследованиях будет сосредоточено внимание в обзоре. Например, адсорбция ЛПЖС на образцах хитозана (с разной степенью деацилирования и молекулярной массой) в заданных условиях показала возможность не только сохранить, но и увеличить активности ЛПЖС «*in vitro*». Были найдены температурный оптимум работы ЛПЖС и ее комплекса с хитозаном (50:1), равный 40 °С, и pH-оптимум, равный 7. Таким образом, в ходе иммобилизации ПСЛ на хитозан и исследования каталитической активности ЛПЖС от молярного соотношения компонентов в комплексах, найдено наиболее оптимальное их соотношение (50:1) для стабилизации ферментативной активности ЛПЖС, что перспективно для применения в бионанотехнологических процессах.

3. Важной задачей является изучение взаимодействия липаз с моделями биомембран на основе фосфатидилхолина из яичного желтка (ePC) и холестерин (Chol). Измерения текущих и равновесных значений поверхностного натяжения (ST и eST) проводили с помощью прибора BPA-1P и программы ADSA. Размеры частиц в приготовленных коллоидных растворах определяли методом динамического светорассеяния. Добавление липазы привело к некоторому снижению как ST, так и eST для образцов ePC:Chol (в соотношении от 19: 1 до 1:1). Значения среднего диаметра ча-

стиц (MPD) и эффективного диаметра частиц (EPD) для образцов ePC: Chol резко изменились при добавлении липазы. Соотношения EPD / MPD увеличились с 1,7 до 2,0, с 1,8 до 2,6, с 2,3 до 6,5, с 1,5 до 2,9 для образцов ePC: Chol при соотношениях 19:1, 14:1, 9:1, 7:1 соответственно увеличением концентрации липазы. Эту общую тенденцию можно объяснить сильным взаимодействием липазы с липидной мембраной, что приводит к образованию смешанных частиц ePC:Chol: липаза с более узким распределением частиц по размерам по сравнению с исходным соотношением EPD / MPD (для смеси ePC:Chol без липазы). Изучение взаимодействия липазы с липидными везикулами в водных дисперсиях представляет фундаментальный и практический интерес.

Работы по разделам 1 и 2 выполнялись за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-16-00032); по разделу 2 – при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00717).

Литература

- [1] Zaitsev S.Yu., Savina A.A., Zaitsev I.S. // *Advances in Colloid and Interface Science*. **2019**. V. 272. P. 1–14.
- [2] Savina A.A., Garnashevich L.S., Zaitsev I.S., Tsarkova M.S., Zaitsev S.Yu. // *Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry*. **2019**. V. 60. №6. P. 55–59.
- [3] Антупин И.С., Алфимов М.В. и др. // *Успехи химии*. 2021 в печати.
- [4] Wang Q., Liang J., Liu H. // *International Journal of Food Properties*. **2019**. V. 22. № 1. P. 1064–1076.
- [5] Tsujita T., Takaichi H., Takaku T., Sawai T., Yoshida N., Hiraki J. // *J. Lipid Res*. **2007**. V. 48, P. 358–365.
- [6] Ivanov E.A., Aha B., Volchenkova T.A., Zaitsev S.Yu. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2002**. V. 23. №4. P. 349–356.
- [7] Zaitsev S.Y., Gorokhova I.V., Cashtigo T.V., Zintchenko A., Dautzenberg H. *Colloids and Surfaces A*: **2003**. V. 221. № 1–3. P. 209–220.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА

Замалютин В.В.*, Подольский В.В., Рябов А.В., Данюшевский В.Я.,
Кацман Е.А., Флид В.Р.****, Скрыбина А.Ю.**

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

E-mail: zamalyutin@mail.ru, vitya-flid@yandex.ru**.*

В последнее время большой интерес многих исследователей связан с изучением ненасыщенных карбоциклических соединений, имеющих норборнанный каркас, в частности бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен (норборнадиен, НБД), бицикло[2.2.1]гепт-2-ен (норборнен, НБЕН) и 5-этенилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен (винилнорборнен, ВНБЕН) [1–4]. Соединения норборненового ряда применяются во многих областях, таких как медицина, ракетостроение [1–3], для получения новых полимерных материалов с заданными свойствами [2, 3], в качестве альтернативных источников энергии [4].

Двойные связи в НБД обладают повышенной реакционной способностью из-за особенностей пространственного строения и наличия гомосопрежжения. Соединения, получаемые на основе НБД, в том числе продукты гидрирования, – перспективные компоненты топлив с высокими удельными энергетическими показателями [2, 3]. В этой связи разработка гетерогенных катализаторов и подбор мягких условий проведения реакций жидкофазного гидрирования напряженных полициклических соединений с целью сохранения структуры углеродного каркаса является актуальной задачей. Ее решение осуществляется на основе систематических структурных и кинетических исследований. Цель настоящего исследования – изучение особенностей жидкофазного гидрирования ненасыщенных полициклических соединений норборненового ряда в реакторе периодического действия в присутствии промышленного палладиевого гетерогенного катализатора $Pd/\gamma-Al_2O_3$ (ПК-25).

Предварительно проведенные опыты по газофазному гидрированию НБД, полученные в проточном реакторе в интервале температур 100–200 °С, показали наличие норборнана (НБАН) в качестве основного продукта гидрирования, нортрициклана (НТАН), а также следовые количества НБЕН или его полное отсутствие. Таким образом, выбранные условия гидриро-

вания НБД в присутствии ПК-25 позволяют направить реакцию исключительно на гидрирование двойных связей и избежать деструкции углеродного каркаса молекулы.

Для изучения особенностей кинетики исследовано жидкофазное гидрирование НБД, НБЕН и ВНБЕН в присутствии ПК-25 в среде *n*-гептана при 76 °С. Из результатов анализа кинетических опытов, проведенных с широким варьированием начальных концентраций реагентов, показано, что скорости гидрирования НБД, НБЕН и ВНБЕН не зависят от этого параметра. Таким образом, кинетический порядок по всем исследуемым субстратам равен нулю.

На рис. 1 представлен механизм гидрирования НБД, учитывающий экспериментальные и теоретические данные. Реакция имеет выраженный трехстадийный параллельно-последовательный характер.

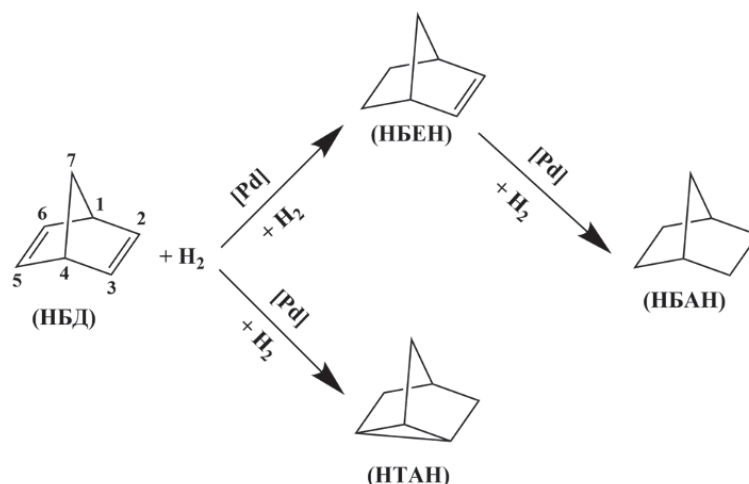


Рис. 1. Механизм гидрирования НБД

Как в статической, так и в проточной системах реакция протекает с высокими показателями конверсии НБД и селективности по НБАН. Характерной особенностью процесса является наличие минорного продукта – НТАН (до 2%), образующегося непосредственно из НБД и не расходующегося на последующих этапах. Характер кинетических кривых указывает на существенное торможение стадии гидрирования НБЕН в присутствии НБД. Вариативность форм координации (адсорбции) НБД (моно-/бидентатной, экзо/эндо) (Рис. 2) приводит к образованию различных продуктов, в частности хелатный характер его координации подтверждается образованием незначительных количеств НТАН.

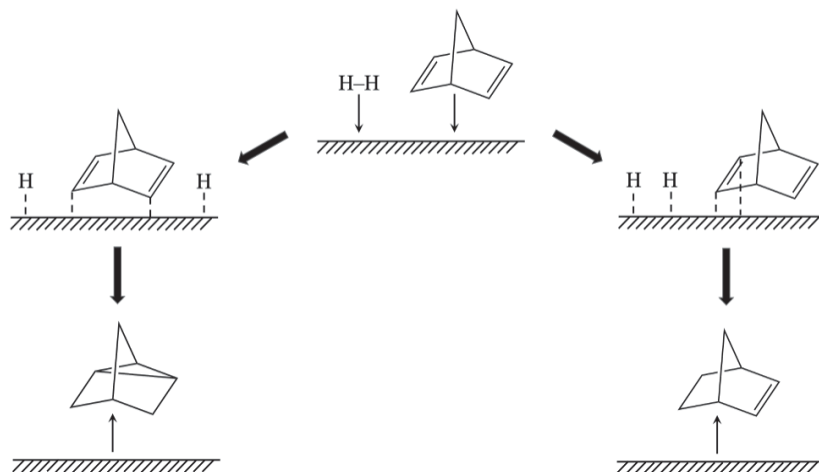


Рис. 2. Вероятные способы координации НБД на поверхности ПК-25

Исходный ВНБЕН существует в виде экзо- и эндо-изомеров. Механизм его гидрирования, полученный на основании кинетических экспериментов и ГХ-МС анализа, несколько сложнее, чем НБД (Рис. 3).

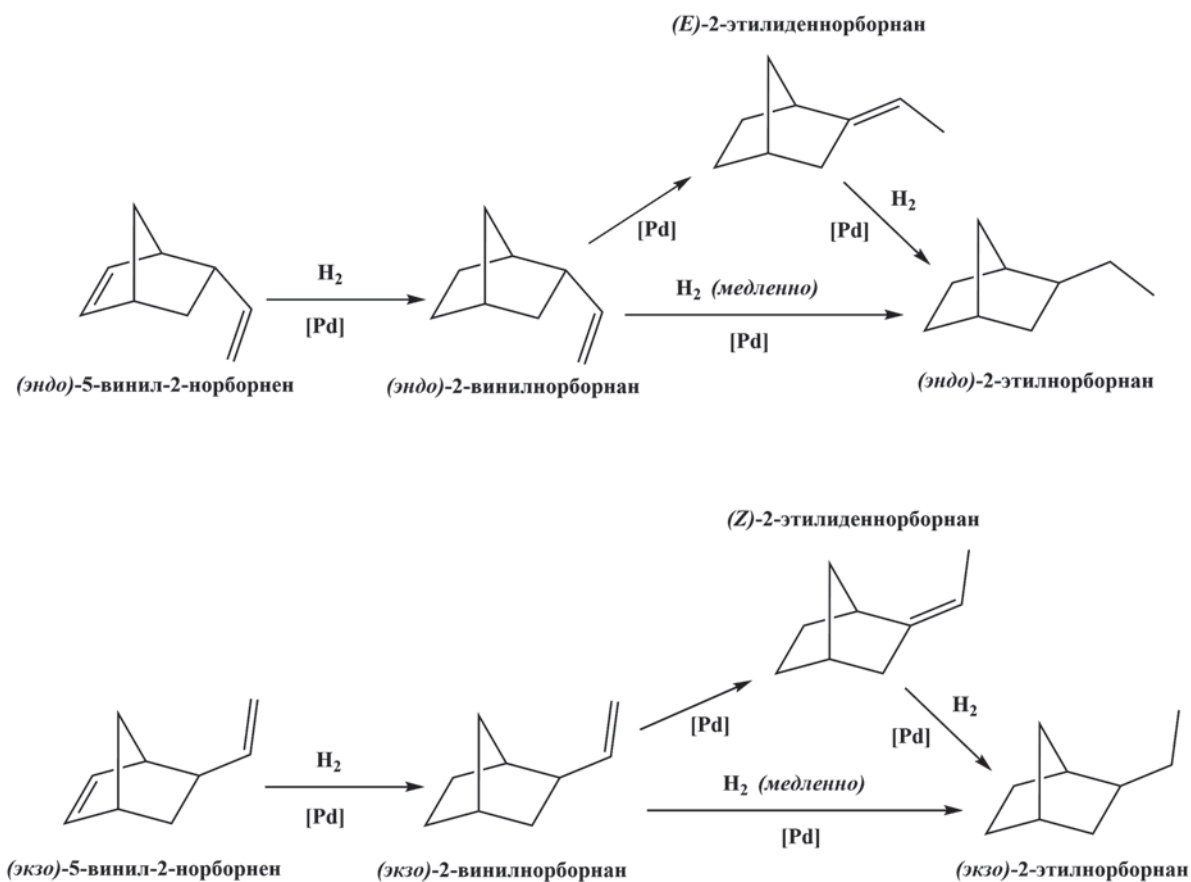


Рис. 3. Вероятный механизм гидрирования ВНБЕН

Следует отметить, что реакция с ВНБЕН протекает с высокими показателями конверсии первой стадии – гидрирования норборненовой связи, причем скорости для экзо-/эндо-изомеров одинаковы. Необычной особенностью процесса на следующем этапе является практически количественная миграция двойной связи в 2-винилнорборнанах в соответствующие этилидены в условиях эксперимента. Затем следует медленное накопление конечных продуктов гидрирования – экзо/эндо-этилнорборнанов.

Литература

- [1] Zhang C., Zhang X., Zou Ji-jun et al. // Coordination Chemistry Reviews. **2021**. V. 436. №213779. P. 1–14.
- [2] Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. // Russ. Chem. Rev. **2018**. V. 87. P. 1169–1205.
- [3] Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O. et al. // Fuel. **2021**. V. 283. №118935. P. 1–7.
- [4] Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P. // Russ. Chem. Rev. **2011**. V. 80. P. 341–361.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ СПИРТОВ ИЗ СО И Н₂ НА Со-Al₂O₃/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ В ПРОТОЧНО- ЦИРКУЛЯЦИОННОМ РЕЖИМЕ

**Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Соромотин В.Н.,
Лавренов С.А., Папета О.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.

Высшие спирты получили широкое распространение для производства пластификаторов, растворителей, поверхностно-активных соединений, душистых веществ и как присадки к топливам [1]. В качестве одного из способов получения высших спиртов используется каталитическая конверсия синтез-газа [2]. Однако, на сегодняшний день ни один из разработанных катализаторов не обладает стабильно высокими показателями активности в отношении образования высших спиртов для применения его в промышленных условиях. В связи с этим актуальным является разработка

катализаторов и определение условий процесса, обеспечивающих максимальную производительность по требуемым продуктам синтеза.

Исследования влияния технологических параметров на свойства катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с целью интенсификации получения углеводородов C_{35+} позволили определить, что повышение давления в проточно-циркуляционном режиме работы способствует перераспределению состава продуктов синтеза [3, 4]. При проведении синтеза при давлениях, отличных от атмосферного, кислородсодержащие соединения, в частности спирты, могут образовываться в процессе Фишера-Тропша. Цель работы – исследования закономерностей образования высших спиртов при высоком давлении из смеси CO и H_2 на $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ катализаторе.

Показатели процесса в зависимости от температуры синтеза в проточно-циркуляционном режиме работы при давлении 8,0 МПа представлены в таблице.

Таблица. Показатели процесса в зависимости от температуры синтеза ($P = 8,0$ МПа; $\text{ОСГ} = 1000 \text{ ч}^{-1}$; $\text{H}_2/\text{CO} = 1,85$; $K_{\text{ц}} = 2,3$)

| Температура, °С | H_2/CO в рецикле | Конверсия CO , % | Селективность, % | | | | Производительность по углеводородам C_{5+} , $\text{кг}/(\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ |
|-----------------|----------------------------------|---------------------------|------------------|-------------------------|-----------------|---------------|--|
| | | | CH_4 | $\text{C}_2\text{-C}_4$ | C_{5+} | CO_2 | |
| 205 | 1,70 | 54,9 | 13,7 | 8,0 | 78,1 | 0,2 | 89,8 |
| 215 | 1,59 | 66,6 | 12,5 | 8,6 | 78,7 | 0,2 | 109,8 |
| 225 | 1,41 | 77,9 | 11,4 | 6,8 | 81,5 | 0,3 | 133,0 |

Повышение температуры привело к росту конверсии CO и производительности по углеводородам C_{5+} . Изменение температуры сопровождалось увеличением селективности образования углеводородов C_{5+} и уменьшением доли газообразных продуктов. Подобный «неожиданный отклик» катализатора на повышение температуры при высоком давлении наблюдался ранее при давлении 6,0 МПа [2, 3].

Основными продуктами являлись насыщенные углеводороды линейного строения, а также меньшее количество изо-парафинов, олефинов и оксигенатов. Повышение температуры процесса способствовало изменению фракционного состава продуктов C_{5+} в сторону углеводородов с более короткой цепью. В продуктах синтеза обнаружено от 3,7 до 4,2 масс. % оксигенатов представляющих собой, первичные спирты с количеством атомов углерода в цепи от 5 до 16. В водной фазе обнаружено присутствие спиртов $\text{C}_1\text{-C}_4$ (ЯМР-анализ), содержание которых составляет 0,77, 1,1 и 1,83 масс. % при 205, 215 и 225 °С соответственно.

Для определения причин образования оксигенатов в продуктах синтеза отработанный при давлении 8,0 МПа был исследован методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На поверхности катализатора после синтеза, согласно данным СЭМ, обнаружен углерод, расположение которого совпадает с локализацией агломератов кобальта. По данным РФА, идентифицирована кристаллическая фаза карбида кобальта Co_2C . Принято считать, что образование спиртов в условиях реакции синтеза Фишера-Тропша на кобальтовых катализаторах происходит на границе раздела фаз металлического кобальта и его карбида, $\text{Co}^0/\text{Co}_2\text{C}$ [5]. Вероятно, высокое давление и рециркуляция газа способствуют образованию фазы карбида кобальта и приводит к интенсификации образования высших первичных спиртов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90149 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Литература

- [1] Nanthagopal K., Ashok B., Saravanan B., Korah S.M., Chandra S. // Journal of Cleaner Production. **2018**. V. 180. P. 50–63.
- [2] Erdiwansyah, Mamat R., Sani M.S.M., Sudhakar K., Kadarohman A., Sardjono R.E. // Energy Reports. **2019**. V.5. P. 467–479.
- [3] Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N. // Petroleum Chemistry. **2018**. V. 58. P. 76–84.
- [4] Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. // Catalysis Communications. **2017**. V. 99. P. 25–29.
- [5] Ao M., Pham G.H., Sunarso J., Tade M.O., Moses Liu, Shaomin L. // ACS Catalysis. **2018**. V. 8. P. 7025–7050.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Cu-Mn-Fe ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Зульфугарова С.М., Азимова Г.Р., Алескерова З.Ф., Гулиева А.Г.

*Институт катализа и неорганической химии, Азербайджан, г. Баку.
E-mail: zsm07@mail.ru.*

Одной из стадий различных промышленных процессов является реакция окисления монооксида углерода. Вследствие разнообразия этих процессов, не существует единого универсального катализатора окисления монооксида углерода.

Для синтеза активного катализатора окисления монооксида углерода до углекислого газа без использования благородных металлов могут быть использованы оксиды металлов Fe, Ni, Mn, Cu, Co, Cr, Ni, ферриты на их основе [1–3], сложные системы на основе смешанных оксидов Cu, Mn, Ce и Co [4, 5].

В данной работе исследованы Cu-Mn-Fe трехкомпонентные оксидные композиции, полученные золь-гель методом с горением, в низкотемпературном окислении монооксида углерода. Учитывая тот факт, что реакция окисления CO является экзотермической и сопровождается подъемом температуры на 150–200 °С, более низкие температуры «зажигания» для катализаторов окисления CO – важное экономическое и техническое преимущество.

В качестве прекурсоров для синтеза Cu-Mn-Fe оксидных композиций по золь-гель методу с горением были использованы соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и лимонная кислота. Водные растворы рассчитанных количеств солей и лимонной кислоты в расчете 1 моль кислоты на 1 моль металла, перемешивали на магнитной мешалке с подогревом 1 час. Затем нагревали в сушильном шкафу, при температуре 175–200 °С происходило возгорание с образованием пепла, после растирания которого получался тонкодисперсный порошок. Рентгенофазовый анализ продуктов был проведен на автоматическом дифрактометре «D 2Phazer» фирмы Bruker с источником $\text{CuK}\alpha$ -излучения. ИК спектры были сняты, соответственно, на спектрометрах FTIR Alfa фирмы Bruker. Измерение удельной поверхности образцов определяли низкотемпературной адсорбцией азота по многоточечному методу БЭТ.

Полученные порошки композиций в количестве 1 грамм смешивали со связующим – алюмогелем, формовали в гранулы, сушили на воздухе, даль-

нейшую термическую обработку проводили в сушильном шкафу и муфельной печи при температуре, соответственно, 135 и 500 °С.

Окисление СО проводили проточным методом при соотношении СО:воздух = 1:(3-5), объемной скорости 6000–12000 час⁻¹. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ, в двух колонках с сорбентами СаА и порошак Q.

Были приготовлены образцы катализаторов с различным мольным соотношением металлов Cu:Mn:Fe= 1:1:1; 2:1:1; 1:2:1 и 1:1:2.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что полученные золь-гель методом с горением катализаторы обладают сложным фазовым составом. Наряду с двойными оксидами марганца и железа (Mn₃O₄ и Fe₃O₄) образуются соединения шпинельной структуры – ферриты марганца, меди, манганит меди, марганецзамещенный феррит меди. В работе [3] показано, что образцы феррошпинельного катализатора, содержащие никель, кобальт и медь, эффективны для окислительного удаления оксида углерода из выхлопных газов автомобилей даже при относительно более низких температурах (холодный запуск). Результаты опытов по окислению монооксида углерода на синтезированных нами катализаторах показали, что температура начала реакции, при которой катализаторы сразу проявляют заметную активность, лежит в интервале температур 120–170 °С (таб.) В данном интервале температур уже через минуту СО конвертируется в СО₂, а через 4–5 минут конверсия резко начинает расти, достигая 100 % в течение следующих 5 минут. При температурах чуть выше указанного интервала резкий рост конверсии наблюдается с первых минут реакции и максимальная конверсия достигается за еще короткое время – 6–8 минут.

Таблица. Температурные и временные показатели окислительной конверсии СО

| Соотношение компонентов Cu:Mn:Fe | Удельная поверхность м ² /г | Температура начала реакции, °С | Время «зажигания» реакции, мин | Время достижения 100 %-й конверсии, мин. |
|-------------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------|--|
| 1:1:1 | 55 | 170 | 5 | 9 |
| 1:2:1 | 11 | 155 | 4 | 10 |
| 1:1:2 | 38 | 120 | 5 | 7–8 |
| 2:1:1 | 26 | 145 | 4 | 8 |

Литература

- [1] Royer S., Duprez D. // ChemCatChem. **2011**. V. 3. P. 24–65.
- [2] Dey S., Dhal G.Ch. // Materials Science for Energy Technologies. **2019**. V. 2. P. 575–588.
- [3] Aniz C.U., Nair T.D.R. //Open J. Phys. Chem. **2011**. V.1. no. 3. P. 124–130.
- [4] Haijun Z., Kegong F., Dong F. // J. Ind. Eng. Chem. **2017**. V. 54. P. 117–125.
- [5] Bahrami S., Niaei A., Josellan-Gomez M. // J. Environ. Chem. Eng. **2017**. V. 5. N 5. P. 4937–4947.

КОНВЕРСИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ В ВОДОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА

Иванова Т.В., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Сахарова Ю.Н., Ильин А.П.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия. E-mail: ilyin@isuct.ru.

Каталитическая конверсия монооксида углерода является составной частью процесса получения водорода в промышленности, базирующейся на переработке природного газа. В связи с увеличением объемов производства водорода, синтеза аммиака и других процессов роль данной реакции в химической промышленности возрастает.

Конверсия монооксида углерода протекает согласно уравнению реакции:



В современных промышленных агрегатах конверсия монооксида углерода протекает в две стадии под давлением 2,5–3,0 МПа. На первой стадии конвертированный газ с температурой 360 °С поступает в реактор среднетемпературной конверсии и с температурой 420 °С выходит из него с содержанием монооксида углерода не более 2 %. После теплообменника конвертированный газ с температурой 185–200 °С поступает в низкотемпературный конвектор, а затем после охлаждения в сепаратор, где происходит фракционное разделение газ-жидкость.

На первой стадии процесса конверсии перерабатывается большая часть, около 80 %, монооксида углерода. Исследования каталитической активности промышленных катализаторов под давлением 2,2 МПа показали, что они обладают высокой активностью. Так, степень превращения СО при температуре 340 °С составляет 90–91,5 %, что дает возможность обеспечить остаточное содержания монооксида углерода 1,5–2,6 % (рис. 1). Анализ данных по промышленной эксплуатации катализаторов показывает, что катализаторы успешно работают в течение 6 лет (рис. 2). Однако с увеличением пробега наблюдается увеличение содержания СО на выходе с 1,5 до 2,5 %, перепада давления по слою катализатора, что свидетельствует о снижении активности катализатора и его механической прочности.

Изучение состава конденсата со стадии среднетемпературной конверсии СО подтверждает термодинамические расчеты и результаты определения равновесного состава газов. Обнаружено, что основным побочным продук-

том в конденсате на 3-х промышленных катализаторах (табл. 1) является аммиак, содержание которого достигает 86,4 %. Кроме того в конденсате содержатся спирты – 3,4 %, амины – 7,4 %, формиаты – 2,5 % и ацетаты – 0,3 %.

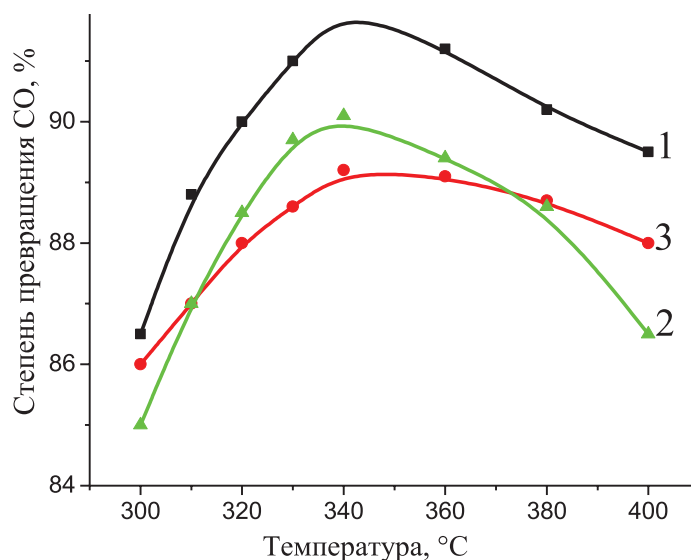


Рис. 1. Активность промышленных катализаторов в реакции конверсии СО
Марка катализатора: 1 – С1, 2 – С2, 3 – С3, Давление в реакторе 2,2 МПа

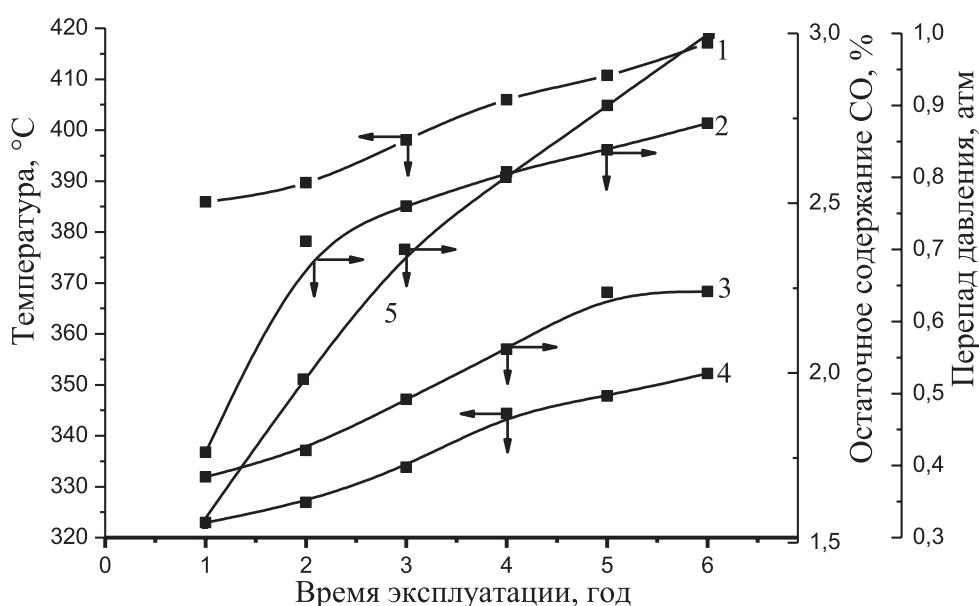


Рис. 2. Изменение технологических параметров в процессе эксплуатации катализатора среднетемпературной конверсии СО
1 – температура на выходе из реактора, 2 – остаточное количество СО;
3 – температура в слое катализатора; 4 – температура на входе в реактор;
5 – перепад давления по слою катализатора

Таблица 1. Примесей в конденсате после среднетемпературной конверсии СО

| Примеси в конденсате, % | Наименование катализатора | | | |
|-------------------------------|---------------------------|------|------|-----------------------|
| | С1 | С2 | С3 | Среднее содержание, % |
| Аммиак | 85,6 | 81,1 | 88,5 | 86,4 |
| Амины | 7,5 | 5,9 | 8,6 | 7,4 |
| Спирты | 1,5 | 6,3 | 2,0 | 3,4 |
| Формиаты | 1,0 | 6,0 | 0,4 | 2,5 |
| Ацетон | — | 0,2 | 0,3 | 0,3 |

В качестве побочных соединений на всех низкотемпературных катализаторах в основном образуется аммиак и метанол, которые при достаточном охлаждении в сепараторе в большей степени переходят в конденсат, а неконденсированная часть остается в газе, поступающем на стадию очистки от CO_2 . Образование метанола протекает по двум реакциям:



По результатам исследований стадии среднетемпературной и низкотемпературной конверсии СО установлено процентное соотношение метанола, образующегося на каждой из стадий конверсии монооксида углерода 9 % на стадии СТК и 91 % на стадии НТК (рис. 3а)

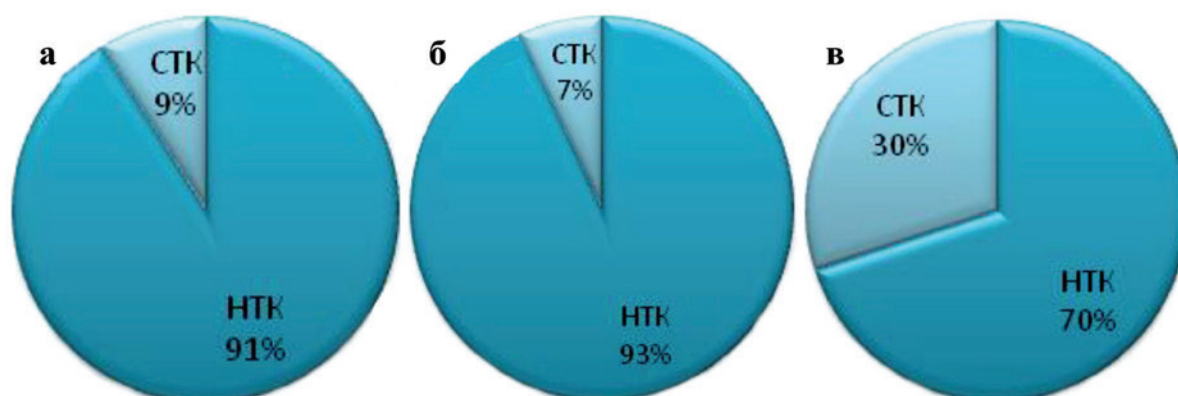


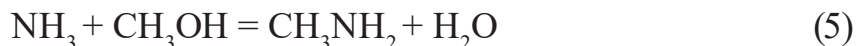
Рис. 3. Выход метанола (а), аминов (б), формиатов (в) на стадии низкотемпературной (НТК) и среднетемпературной (СТК) конверсии СО

Образование метанола происходит при взаимодействии оксида углерода и водорода. При наличии в газе диоксида углерода первой стадией процесса является восстановление CO_2 до CO с последующим гидрированием его в метанол. Однако механизм образования метанола на медьсодержащих катализаторах представляется более сложным и недостаточно изученным. Синтез метанола протекает непосредственно из диоксида углерода и водорода:



Согласно этой схеме, в результате конверсии оксида углерода водяным паром, образуются диоксид углерода, далее последний гидрируется до метанола.

Наиболее действенными технологическими мероприятиями по снижению содержания метанола является уменьшение температуры и концентрации CO на входе в реактор, а также увеличение объемной скорости и соотношения пар:газ. В сепараторе часть метанола и других примесей конденсируется вместе с водой, а другая часть вместе с газом поступает в систему очистки от CO_2 и влияет на качество продукционного диоксида углерода и срок эксплуатации абсорбента. В сепараторе при температуре 162°C около 68 % метанола остается в газовой фазе, а при уменьшении температуры до 72°C почти 81 % процент метанола переходит в конденсат. Образующиеся на стадии конверсии аммиак и метанол способны к химическому взаимодействию с образованием аминов.



Около 35–40 % образующихся аминов переходит в технологический конденсат и далее в отпарную колонну, остальная часть остается в газовой фазе и поступает на стадию очистки от CO_2 . Большая часть аминов (93 %) образуется на стадии низкотемпературной конверсии (рис. 16).

Муравьиная кислота может образоваться при окислении метанола на медьсодержащих катализаторах при температуре $180\text{--}300^\circ\text{C}$. Другой вариант этого процесса – образование метилформиата путем дегидрирования метанола.



Установлено, что формиаты преимущественно образуются на стадии низкотемпературной конверсии CO %, их выход на этой стадии достигает 30 % (рис. 3в).

Водород, получаемый на стадии конверсии монооксида углерода водяным паром содержит значительное количество диоксида углерода, который необходимо выделить для использования в производствах карбамида и углекислоты. Одним из способов, применяемых в производстве аммиака для очистки конвертированного газа от диоксида углерода, является абсорбция горячим раствором на основе поташа – K_2CO_3 . В процессе очистки конвертированного газа от диоксида углерода имеет место абсорбция раствором поташа органических примесей (метанол, амины, формиаты) образующихся на стадии конверсии, накопление механических примесей, продуктов осмоления и т.д. Эксплуатация установок применяемых растворов поташа сопровождается интенсивным пенообразованием. Причиной пенообразования может быть наличие смолистых продуктов термической деструкции органических веществ. Вспенивание раствора приводит к снижению производительности агрегата, уменьшению степени очистки водорода от CO_2 , уносу части раствора на стадию метанирования. Установлено, что вспенивание раствора зависит от его концентрации (рис. 4).

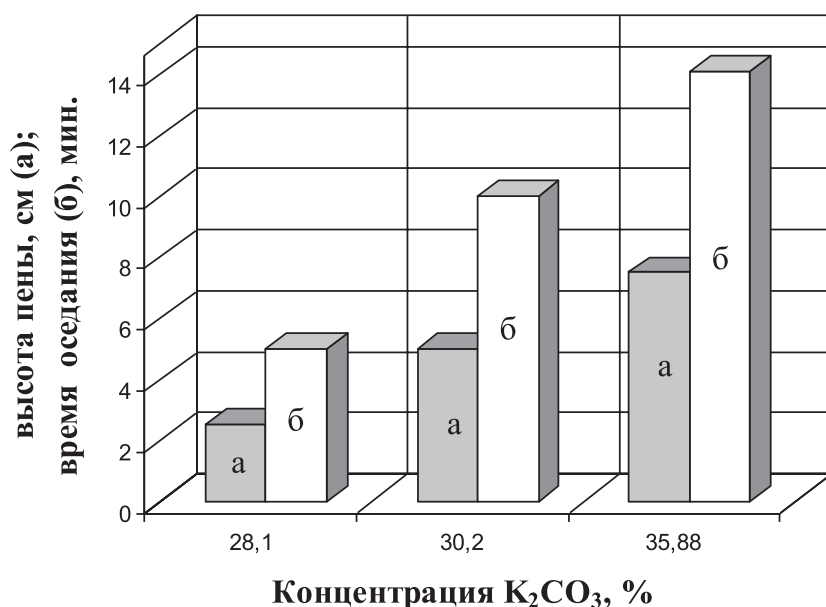


Рис. 4. Зависимость высоты пены (а) и времени ее оседания (б) от концентрации K_2CO_3

Выводы

Выполнен анализ работы выделения конверсии монооксида углерода в составе крупного агрегата синтеза аммиака. Рассмотрено влияние температуры и продолжительности эксплуатации на активность катализаторов среднетемпературной конверсии монооксида углерода. Установлено, что на стадиях среднетемпературной и низкотемпературной конверсиях монооксида углерода возможно протекание нежелательных побочных процессов образования аммиака, метанола, аминов, формиатов. Обсуждены причины образований примесей, состав и способы их уменьшения. Установлено влияние примесей на процесс очистки конвертированного газа от диоксида углерода. Показано, что одной из причин пенообразования является наличие продуктов деструкции органических примесей.

Работа выполнена в рамках лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (организованной в рамках конкурсного отбора Минобрнауки на 2020–2022 гг., тема № FZZW-2020-0010)

Литература

- [1] Ильин А.А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. **2013**. Т. 56. № 12. С. 3–14;
- [2] Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Ильин А.П., Румянцев Р.Н., Денисова К.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. **2015**. Т. 58. № 9. С. 29–33;
- [3] Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. // Рос. хим. журн. **2006**. № 3. С. 84–93.
- [4] Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. // Кинетика и катализ. **2006**. № 6. С. 1–6.
- [5] Il'in A.A. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. **2019**. Т. 62. № 5. С. 62–70. doi: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196205.6009>.
- [6] Rumyantsev R.N., Lebedev M.A., Popov D.S., Il'in A.A., Uzhevskaya U.S., & Il'in A.P. (2018). Известия вузов. Химия и химическая технология, 61(9–10), 83–88. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186109-10.5876a>.

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПЛАЗМЕННЫХ СИСТЕМАХ

Извекова А.А., Рыбкин В.В., Гущин А.А.

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

Электрохимические конденсаторы (ЭК) привлекают все больше внимания в последние годы в области хранения и преобразования энергии. По сравнению с традиционными аккумуляторами ЭК имеет большую удельную мощность и более длительный срок службы [1]. В основном для изготовления ЭС используют такие оксиды переходных металлов, как RuO_2 и IrO_2 , однако высокая стоимость этих материалов ограничивает их промышленное использование [1]. Оксиды металлов, такие как оксид никеля, оксид кобальта и оксиды марганца обладают схожими с RuO_2 и IrO_2 характеристиками и могут являться альтернативой для изготовления ЭК [1–3].

В последнее время все большее распространение в синтезе различных материалов получили плазменно-растворные системы. В ряде работ плазменно-жидкостные системы использовались для получения металлических наночастиц, но также могут быть синтезированы сплавы, оксиды и композиционные материалы [4, 5].

Целью работы являлось исследование нового метода синтеза порошков оксида никеля в плазменно-растворной системе с использованием водного раствора нитрата никеля.

Преимуществом данного метода является отсутствие контакта поверхности электродов с исходным раствором, а также проведение процесса без использования каких-либо других химических реагентов. Ранее этот метод был успешно применен для синтеза порошков оксидов цинка и кадмия [6, 7].

Методология синтеза порошков NiO состоит из двух этапов: первый – воздействие разряда на водный раствор соли никеля, а второй – центрифугирование и сушка осадка, образованного на первом этапе.

Экспериментальная установка (рис. 1) представляла собой H-образную стеклянную ячейку, плечи которой разделены мембраной так, что раствор в одном из плечей ячейки являлся анодом (ячейка 1), второй – катодом (ячейка 2). В качестве жидкой фазы использовались водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией кристаллогидрата 50 ммоль/л. Разряд возбуждался в воздухе путем подачи высокого постоянного напряжения на два

заостренных титановых электрода. Ток разряда составлял 50 мА. Расстояние между электродом и поверхностью раствора составляло 5 мм.

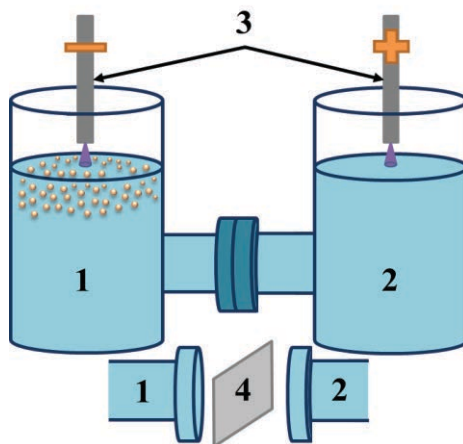


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

*1 – жидкий анод, 2 – жидкий катод, 3 – титановые электроды,
4 – полимерная мембрана*

Рентгеноструктурный анализ порошков проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Россия). Термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия порошков проводили на приборе для синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в интервале температур 30–600 °С при скорости нагрева 5 °С/мин в потоке чистого аргона с использованием платиновой лодочки.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал наличие резко выраженных рефлексов, которые свидетельствуют о кристалличности структуры синтезированного порошка. На рентгенограмме анализируемого порошка имеются также диффузные гало от аморфной фазы.

Результаты термогравиметрического и дифференциального сканирующего калориметрического анализа Ni-содержащего образца показаны на рис. 2. Потеря веса, происходит в 2 этапа, первая стадия, наблюдается при температуре около 231 °С с небольшой потерей веса (5,91 %), что скорее всего связано с высвобождением адсорбированной воды с поверхности образца или разложением гидроксонитрата никеля (уравнение 1). Основная потеря веса приходится на интервал температуре от 300 до 900 °С и составляет 21,48 %, что вероятно происходит при переходе гидроксида никеля в оксид (уравнение 2).



При температуре более 400 °С Ni-содержащий образец относительно стабилен.

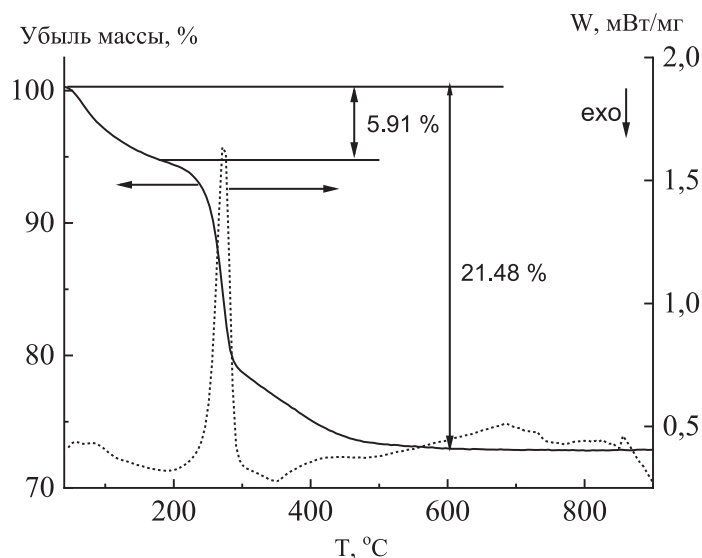


Рис. 2. Результаты термогравиметрического и дифференциального сканирующего калориметрического анализа синтезированных никельсодержащих порошков

Таким образом, воздействие разряда постоянного тока на водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию порошков в объеме жидкого анода. Результаты исследований, синтезированных образцов, показали, что они имеют сложный состав, и при высокотемпературной обработке образуют NiO.

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

Литература

- [1] Zhang F.-b., Zhou Y.-k., Li H.-l. Nanocrystalline NiO as an electrode material for electrochemical capacitor // *Materials Chemistry and Physics*. **2004**. Т. 83, №2. С. 260–264.
- [2] Srinivasan V., Weidner J.W. Studies on the capacitance of nickel oxide films: effect of heating temperature and electrolyte concentration // *Journal of the Electrochemical Society*. **2000**. Т. 147, №3. С. 880.
- [3] Lin C., Ritter J. A., Popov B.N. Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors // *Journal of the Electrochemical Society*. **1998**. Т. 145, №12. С. 4097.
- [4] Chen Q., Li J., Li Y. A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis // *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2015**. Т. 48, №42. С. 424005.

- [5] *Saito G., Akiyama T.* Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid // *Journal of nanomaterials*. **2015**. Т. 2015.
- [6] *Shutov D., Rybkin V., Ivanov A., Smirnova K.* Synthesis of zinc oxide powders in plasma–solution systems // *High Energy Chemistry*. **2017**. Т. 51, № 1. С. 65–69.
- [7] *Shutov D.A., Smirnova K.V., Gromov M.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V.* Synthesis of CdO ultradisperse powders using atmospheric pressure glow discharge in contact with solution and the investigation of intermediate products // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. **2018**. Т. 38, № 1. С. 107–121.

НОВЫЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫЕ МИНЕРАЛЫ (ЛИНТИСИТ И ТУНДРИТ) ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ

**Калашникова Г.О.¹, Житова Е.С.², Яковенчук В.Н.³, Селиванова Е.А.³,
Паникоровский Т.Л.³, Тимофеева М.Н.⁴**

¹*Центр наноматериаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской Академии наук», Российская Федерация, г. Апатиты. E-mail: g.kalashnikova@ksc.ru.*

²*Институт наук о земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург.*

³*ФИЦ КНЦ РАН «Кольский научный центр Российской академии наук», Российская Федерация, г. Апатиты.*

⁴*ФГБОУ высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет» и Институт катализа СО РАН, Российская Федерация, г. Новосибирск.*

В работе рассмотрены кристаллические структуры минералов группы линтисита и тундрита с точки зрения перспектив их применения в качестве будущей основы для создания синтетических сорбентов и новых матриц для катализаторов. Среди большого разнообразия известных в настоящее время титаносиликатных минералов особый интерес представляют образцы групп линтисита и тундрита, поскольку для их кристаллической структуры можно наблюдать эффект трансформации отдельных блоков титаносиликатного каркаса структуры по схеме «монокристалл в монокри-

сталл». К группе тундрита относятся минералы: тундрит-(Nd), тундрит-(Ce), чильманит-(Ce) и Na-аналог чильманита-(Ce) [1, 2]. Синтетический аналог для данной группы в настоящее время не установлен. К группе линтисита относятся титаносиликаты: кукисвумит, манганокукисвумит, линтисит, елисеевит и пункаруайвит [3]. Синтетический аналог этих минералов – титаносиликат АМ-4, который благодаря авторам данной работы стало возможным получать на основе полупродукта переработки лопаритового и титанитового концентратов, соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3].

Структура чильманита-(Ce) способна трансформироваться в катион дефицитный аналог тундрита-(Ce) после его термической обработки при 250 °С. Процесс перехода сопровождается удалением молекулярной воды из межслоевого пространства и протонов из гидрокарбонатных групп, при одновременном уменьшении ширины межслоевого пространства с 15,42 Å до 13,66 Å.

Трансформация кристаллической структуры линтисита, кукисвумита и их синтетического аналога АМ-4 происходит в результате обработки образцов растворами соляной или азотной кислот (от 0,5 М) и удаления из структуры «сшивающих» отдельные титаносиликатные блоки структуры катионов. В настоящее время авторами работы показано, что АМ-4 и продукт его протонирования (SL3) могут быть использованы в качестве регенерируемых сорбентов для Cs^+ , Ag^+ , I^- , а также гетерогенных катализаторов [4].

Авторы благодарны Ресурсному центру «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ за помощь в исследованиях кристаллической структуры минералов. Работа выполнена при поддержке НИР № 0226-2018-0009 и РФФИ 18-29-12039.

Литература

- [1] Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Y., et al. // Mineralogical Magazine. **2014**. Vol. 78(3). P. 483–496.
- [2] Паниковровский Т.Л., Калашикова Г.О., Житова Е.С. и др. // Записки Российского минералогического общества. **2017**. Ч. CXLVI. №2. С. 113–124.
- [3] Kalashnikova G.O., Zhitova E.S., Selivanova E.A. et al. // Microporous and Mesoporous materials. Vol. 313. January 2021. 110787. DOI: 10.1016/j.micromes.2020.110787.
- [4] Тимофеева М.Н., Калашикова Г.О., Панченко В.Н. и др. // Материалы докладов VI Российской Школы по глинистым материалам. Глины и глинистые минералы. **2019**. С. 187–188.

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ СТРУКТУРЫ MFI: ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО МОДУЛЯ НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Караваяев А.А.¹, Локтев А.С.^{2,3,4}, Землянский П.В.³,
Исаева Е.А.⁴, Дедов А.Г.^{2,3,4}**

*¹Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Россия, г. Москва.
E-mail: aleksankarav@yandex.ru*

²Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Россия, г. Москва.

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия, г. Москва.

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Россия, г. Москва.

Цеолиты структуры MFI (фирменное название ZSM-5) являются эффективными катализаторами ряда процессов нефтепереработки и нефтехимии, характеризующимися выраженным молекулярно-ситовым эффектом, наличием Бренstedовских и Льюисовских кислотных центров, гидрофобностью и высокой термической стабильностью. В настоящее время основным способом получения цеолитов структуры MFI является гидротермальный метод, продолжительность которого достигает нескольких суток. Альтернативой является гидротермально-микроволнового метод, в котором микроволновое излучение позволяет не только значительно сократить время синтеза благодаря быстрому и равномерному нагреву реакционной смеси [1, 2], но и получить материал с более однородными свойствами.

Целью работы являлось изучение влияния кремнеземного модуля цеолитов MFI, синтезированных гидротермально-микроволновым методом, на их размер частиц, пористую структуру, удельную поверхность и кислотные свойства.

Для проведения синтеза цеолитов MFI использовали смесь стехиометрических количеств тетраэтилортосиликата, алюмината натрия, хлорида натрия и гидроксида тетра-н-пропиламмония помещали в тefлоновые автоклавы объемом 100 мл с датчиками температуры и давления, которые подвергали микроволновой обработке в установке Speed Wave-4 фирмы Berghof при температуре в автоклаве 190 °С, продолжительность кристаллизации при данной температуре 3 ч. Кристаллы цеолита промывали дистиллированной водой, сушили при 190 °С 1,5 часа и прокаливали при 550 °С до полного разложения органического темплата. Полученный цеолит в Na-форме переводили в H-форму ионным обменом с 0,1н водным раствором нитрата аммония при 85 °С с последующим прокаливанием аммонийной формы для термического разложения ионов аммония. В результате были синтезированы цеолиты NMFI с кремнеземным модулем 40, 87 и 136.

Согласно данным рентгенофазового анализа, все синтезированные материалы имели структуру цеолита типа MFI, на что указывает наличие интенсивных пиков при углах $2\theta = 7-10$ и $23-25^\circ$.

По данным растровой электронной микроскопии, синтезированные образцы цеолитов MFI образованы частицами гексагональной формы, размеры которых составили 5x2 мкм ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$), 4x2 мкм ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 87$) и 2x1 мкм ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 136$). То есть, при увеличении кремнеземного модуля цеолита MFI размер частиц уменьшается с 5 до 2 мкм.

Величину удельной поверхности и пористую структуру синтезированных цеолитов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Удельная поверхность цеолитов MFI с кремнеземным модулем 40, 87 и 136 составила соответственно 260, 280 и 432 м²/г, а суммарный объем пор 0,13, 0,15 и 0,19 см³/г. Таким образом, установлено, что с увеличением кремнеземного модуля цеолита MFI увеличиваются его удельная поверхность и суммарный объем пор, причем доля микропор в суммарном объеме пор также возрастает.

Суммарное количество кислотных центров (центров адсорбции молекул аммиака) у цеолитов MFI с кремнеземным модулем 40, 87 и 136 составило соответственно 686, 542 и 520 ммоль/г. Наибольшее количество кислотных центров имел цеолит MFI с кремнеземным модулем 40, при этом в его составе преобладали сильные кислотные центры и центры средней силы. Цеолиты с кремнеземным модулем 87 и 136 сопоставимы как по суммарному количеству кислотных центров, так и по распределению кислотных центров по силе. При этом в их составе также преобладают сильные кислотные центры и кислотные центры средней силы. Но зафиксировано увеличение количества слабых и сильных кислотных центров и уменьшение количества кислотных центров средней силы по сравнению с цеолитом MFI с кремнеземным модулем 40. Таким образом, результаты термопро-

граммируемой десорбции аммиака показывают, что увеличение кремнеземного модуля цеолита MFI приводит к уменьшению общего количества кислотных центров, при этом доля слабых и сильных кислотных центров несколько возрастает, а доля кислотных центров средней силы понижается.

В результате проделанной работы было установлено, что величина кремнеземного модуля оказывает существенное влияние на кислотные свойства, величину удельную поверхность и пористую структуру, а также форму и размер частиц цеолитов MFI, синтезированных гидротермально-микроволновым методом.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН и при поддержке грантов РФФИ №№ 20-03-00492, 19-03-00343.

Литература

- [1] Somani O.G., Choudhari A.L., Rao B.S., Mirajkar S.P. // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 82. P. 538–545.
- [2] Zhao J.P., Cundy C., Dwyer J. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 105. P. 181–187.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРАТАЦИИ ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА

**Каримов О.Х.¹, Флид В.Р.¹, Мовсумзаде Э.М.², Каримов Э.Х.²,
Неклюдов К.А.¹, Бенеташвили И.А.¹**

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
г. Москва. E-mail: karimov@mirea.ru.

²ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
г. Уфа. E-mail: khasanich@mail.ru.

Лигносульфонаты представляют собой производные лигнина. Они являются отходом целлюлозно-бумажного производства и образуются в больших количествах в результате переработки древесины. Охарактеризовать лигносульфонаты достаточно сложно, поскольку они представляют собой полидисперсную систему. Макромолекула лигносульфонатов образует нелинейную структуру, приближающуюся к характерной для глобу-

лярных полимеров. Особенностью структуры лигносульфонатов является то, что внутри макромолекулы находятся ионизированные сульфогруппы, придающие ей отрицательный заряд (рисунок 1). В зависимости от основания варочной кислоты получают натриевые, кальций-натриевые, аммонийные, кальций-аммонийные и магниевые соли лигносульфоновых кислот – технические лигносульфонаты. В зависимости от катиона, входящего в структуру лигносульфоната, проявляются различные свойства.

Наличие катионов на поверхности лигносульфонатов представляет интерес с точки зрения применения их в катализе. В работе [1] указывается, что в водных растворах молекулы полимерного лигносульфоната скручиваются, образуя сферическую форму с сульфонатными группами на поверхности. В ряде промышленных процессов, например гидратации олефинов, дегидратации спиртов, этерификации, катализаторами выступают катиониты. В катионитах функциональная сульфогруппа находится в ионном состоянии. В работах [2–4] приводятся результаты осуществления реакций гидратации, этерификации органических соединений на катализаторах, полученных из лигнина и его производных. Лигносульфонаты могут быть альтернативой ионообменным смолам. Например, в работе [5] в результате конденсационной полимеризации лигносульфонатов с глюкозой получилось увеличить ионообменную емкость полимера.

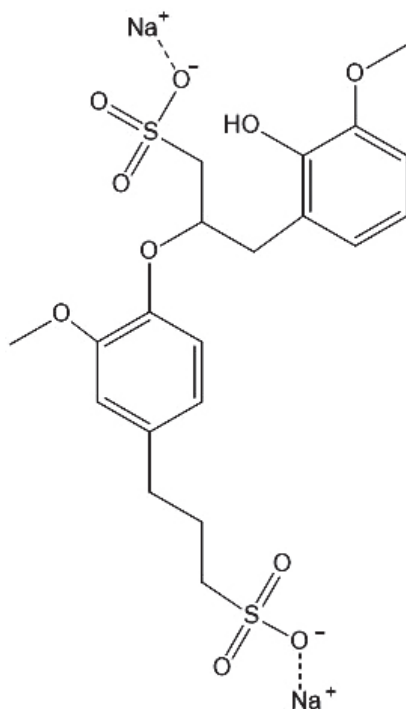


Рис. 1. Структурная формула фрагмента макромолекулы лигносульфоната натрия

Нами изучена возможность использования технических лигносульфонатов в реакции дегидратации трет-бутилового спирта, имеющей важное значение для промышленного получения изобутилена. В качестве катализаторов для реакций дегидратации спиртов применяют полимеры, содержащие сульфокислотные группы SO_3H^+ , что делает их привлекательными при прогнозировании каталитических свойств лигносульфонатов.

Исследованы натриевые, натрий-аммониевые соли лигносульфоновых кислот с примесью редуцирующих и минеральных веществ (технические лигносульфонаты), исходный и модифицированный серной кислотой. Модифицированный катализатор готовили путем пропитки лигносульфоната концентрированной серной кислотой с последующей отмывкой.

Известно, что обработку лигносульфонатов серной кислотой проводят для увеличения степени сульфирования лигносульфоната. Нами установлено, что в полученных образцах катализатора полная статическая обменная емкость составляет до 5,1 ммоль/г, что сопоставимо со значениями промышленных катализаторов (например, катионитов марок КУ-2-8, Purolite).

Несмотря на достаточное количество активных центров выход целевого продукта оказался низким – 21 %. Возможная причина потери активности связана с проявлением поверхностно-активных свойств лигносульфонатов в водно-спиртовой среде. За счет полярности вода дезактивирует катализатор, сорбируясь на активных центрах.

Таким образом, лигносульфонаты проявляют каталитические свойства в реакциях дегидратации третичных спиртов. Их применение в качестве катализаторов может быть оптимизировано при условии снижения поверхностно-активных свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта «Университетский для молодых ученых РТУ МИРЭА» (тема «Новые наноструктурированные углеродные носители и сорбенты из лигносульфонатов для гетерогенного катализа и экологии»).

Литература

- [1] Myrvold B.O. // Industrial Crops and Products. **2008**. V. 27. Is. 2. P. 214–219.
- [2] Liang F., Song Y., Huang C., Zhang J., Chen B. // Catalysis Communications. **2013**. V. 40. P. 93–97.
- [3] Parsell T., Yohe S., Degenstein J., Jarrell T., Klein I., Gencer E., Hewetson B., Hurt M., Kim J.I., Choudhari H., Saha B. // Green Chemistry. **2015**. V. 17 (3). P. 1492–1499.
- [4] Zainol M.M., Amin N.A.S., Asmadi M. // Bioresource Technology. **2015**. V. 190. P. 44–50.
- [5] Liang F.-B., Song Y.-L., Huang C.-P., Li Y.-X., Chen B.-H. // Ind. Eng. Chem. Res. **2013**. V. 52, Is. 3. P. 1267–1274.

СОЛЬВАТИРОВАННЫЙ ПРОТОН [(H₂SO₄)_nH₃O⁺HSO₄⁻] – ОСНОВА РАСЧЕТНОЙ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ H₀^S В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Козлов В.А.¹, Иванов С.Н.², Койфман О.И.¹

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

²Ивановский государственный университет, Россия, г. Иваново.
E-mail: serg_ivan@inbox.ru.

Растворы серной кислоты отличаются сложным ионным составом, который изменяется при изменении концентрации H₂SO₄, что находит отражение в состоянии реагентов и их реакционной способности. Так, при добавлении к воде кислоты, несмотря на монотонно возрастающую кислотность среды, в области 68–70 мас.% H₂SO₄ обнаруживаются минимумы в растворимости гидратов аренсульфоновых кислот, минимумы в скоростях гидролиза аренсульфонилгалогенидов [1]. Образование таких минимумов косвенно указывает на тот факт, что кислотность среды обеспечивается частицами разной природы.

В кислотно-каталитических реакциях гидролиза, электрофильного замещения или присоединения при нуклеофильном реакционном центре субстрата, изомеризации аренсульфоновых кислот (АСК) всегда участвует протон с его гидратной оболочкой. С увеличением концентрации кислоты в растворе возрастает концентрация протона в его гидратном комплексе, что приводит к увеличению скорости каталитического процесса. Противоположный процесс, приводящий к увеличению гидратной оболочки при разбавлении кислоты, наоборот тормозит процесс.

Для характеристики кислотности водной серной кислоты мы приняли [1] концепцию электронейтрального, гидратного протонного комплекса [H(H₂O)_n]⁺A⁻ переменного состава, как базовой активной частицы. Протон в таком комплексе связан с противоионом HSO₄⁻ в гидрат-разделенной ионной паре. В ней гидратированный анион располагается на периферии гидратной оболочки протона, чем обеспечивает электронейтральность среды. С учетом этого нами предложена единая расчетная шкала кислотности гидратного комплекса протона H₀^W, а также уравнение (1) для её расчета в трех кислых средах с преобладающей концентрацией воды (мас.%) от 0 до 68 (H₂SO₄), до 40 (HCl), 70 (HClO₄).

$$-H_o^w = \log C_{H^+}^* + B \cdot \log C_w^* \quad (1)$$

здесь C_w^* – относительная стехиометрическая концентрация воды, моль/л: $C_w^* = C_w / C_w^o$. Вклад $B \cdot \log_{10} C_w^*$ представляет собой *относительную гидролитическую основность*, а параметр **B** определяется природой аниона кислоты, его объемом и характеризует способность иона к его гидратации: $B_{Cl^-} = -28,5$, $B_{ClO_4^-} = -21,2$, $B_{SO_4^{2-}} = -14,6$.

Параметр H_o^w совпадает с эмпирической функцией H_o в серной кислоте лишь до концентрации 68 wt% H_2SO_4 , т.е. составу, при котором на молекулу H_2SO_4 приходится 2–3 молекулы воды.

Это позволило нам разделить всю шкалу кислотности водных растворов серной кислоты на две области: в разбавленных растворах ($H_o^w = 7 \div -5,5$ до 68 мас.% H_2SO_4) кислотность среды обеспечивается гидратным комплексом протона $[H(H_2O)_n]^+ A^-$. В области концентрированной кислоты (68–96 мас.% H_2SO_4) сольватной формой ионной пары разного состава: $(H_2SO_4)_n \cdot [H_3O^+ \cdot HSO_4^-]$. При более высокой концентрации активными частицами являются молекулы H_2SO_4 .

Для серной кислоты (68–96 мас. % H_2SO_4) нами обнаружена линейная зависимость (2) между избыточной кислотностью X и относительной молярной концентрацией воды с высоким коэффициентом корреляции ($r = 0,9994$)

$$X = (10,11 \pm 0,03) - (11,60 \pm 0,08) \cdot C_w^* \quad (2)$$

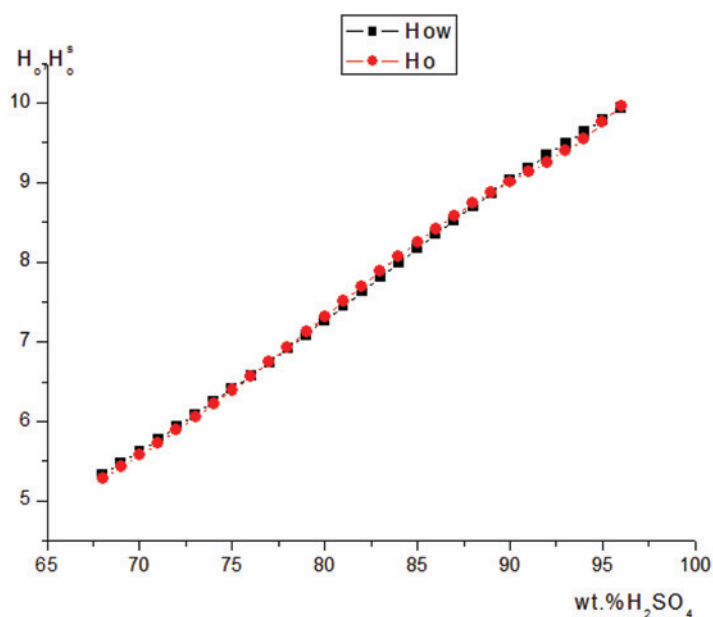
Поскольку хорошо известно [1], что между функциями X и H_o существует уравнение взаимосвязи: $-H_o = \log C_{H^+}^* + X$, то с учетом тождества $H_o = H_o^s$, получаем уравнение (3)

$$-H_o^s = (10,11 \pm 0,03) + \log C_{H^+}^* - (11,60 \pm 0,08) \cdot C_w^* \quad (3)$$

Расчетный параметр H_o^s практически воспроизводит экспериментальную функцию H_o в интервале (68–96 мас. % H_2SO_4). На этом участке кислотности за протонодонорные свойства среды в переводе индикаторной формы основания в его сопряженную Н-форму отвечают молекулы избыточной серной кислоты.

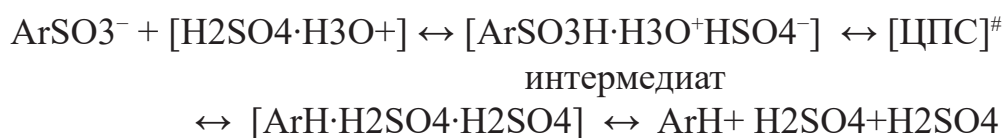
Гидролиз АСК необратим в разбавленной серной кислоте и обратим в концентрированных растворах серной кислоты. Оба процесса подчиняются одному и тому же кинетическому закону, поскольку $\log k_{эф} = \text{tg} \alpha (-H_o)$, $\text{tg} \alpha = 1$. При переходе в область концентрированной серной кислоты субстрат из анионной формы ($ArSO_3^-$) переходит в сопряженную Н-форму ($ArSO_3H$). Комплекс $[H(H_2O)_n]^+$ теряет избыточную воду и становится

ионом гидроксония (H_3O^+). В разбавленной и концентрированной кислоте реализуется электронейтральное переходное состояние. В обратимом гидролизе в концентрированной кислоте обязательно участие аниона, исключаящее формирование положительного заряда на ароматическом кольце. В силу этого классический многоступенчатый механизм электрофильного замещения допускающий участие устойчивой электрофильной частицы ($+E$) с полным переносом её положительного заряда на ядро и образованием классического σ -комплекса с полным нарушением сопряженной π -системы, должен быть отвергнут [1].



В разбавленных водных растворах сильных кислот реализуется одностадийный механизм электрофильного замещения, при котором на реакционном центре субстрата с отрицательным зарядом (ArSO_3^-) участвует гидратный комплекс протона $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ и формируется электронейтральный интермедиат $\text{ArSO}_3^-[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$. Далее интермедиат в медленной стадии переходит через электронейтральное циклическое переходное состояние в продукты реакции с регенерацией катализатора.

В концентрированных растворах серной кислоты, в отсутствии избытка свободной воды, формируется гидрат-сольватный комплекс протона $[(\text{H}_2\text{SO}_4)_n\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-]$, который ответственный за прохождение одностадийного механизма.



Такой механизм допускает на реакционном центре субстрата (ArSO_3^-) формирование электронейтрального интермедиата $[\text{ArSO}_3\text{H}\cdot\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-]$, который в медленной стадии через электронейтральное циклическое переходное состояние распадается с регенерацией активной формы катализатора и продуктов реакции. Одна молекула связанной воды при этом идёт на гидролитическое расщепление связи C-S, но вместо неё в продуктах реакции появляется молекула дополнительной серной кислоты. Ассоциат из двух молекул серной кислоты и арена, позволяют обеспечить требуемую активность электрофильной частицы в электронейтральном переходном состоянии обратного процесса.

Литература

- [1] Kozlov V.A., Ivanov S.N., Koifman O.I. Solvated proton as the main reagent and a catalyst in the single-stage aromatic sulfonation and protodesulfonation of sulfonic acids. J. Phys. Org. Chem. 29, 1–29 (2017). <https://doi.org/10.1002/poc.3715>.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ КАК СВЯЗУЮЩИХ И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭКСТРУЗИОННЫХ Al_2O_3 -НОСИТЕЛЕЙ

Коноплин Р.Р., Пягай И.Н., Парфенова Л.В., Шайдулина А.А.

Санкт-Петербургский Горный Университет, Россия, г. Санкт-Петербург. E-mail: rostislav.konoplin1@gmail.com, igor-pya@yandex.ru, ludmila.parfenova@gmail.com, artur2345672@mail.ru.

По мере развития прикладного гетерогенного катализа, связанного с необходимостью применения высокодисперсных материалов, в прошлом веке интенсивно развивались мировые научные исследования по изучению условий получения гидроксидов алюминия и их всесторонних свойств как первичных форм оксидов алюминия – основного материала носителя катализаторов. В этих работах содержались исследования по условиям формирования фаз гидроксидов (ГОА) и оксидов алюминия, их полиморфным превращениям и структурам, которые легли в основу разработки и создания зарубежных и отечественных промышленных произ-

водств активных гидроксидов алюминия и гранулированных активных оксидов алюминия (АОА) на их основе, применяемых в качестве носителей катализаторов и сорбентов.

Для создания отечественных катализаторов нового поколения для различных процессов переработки нефтепродуктов требуются носители с различными химическим и фазовым составами и текстурными свойствами в соответствии с направлениями усовершенствования качества этих продуктов в Море [1–4]. В настоящее время в промышленном масштабе валовые гранулированные активные носители с развитой пористостью производятся в РФ из гидроксидов алюминия, в основном с конечной температурой обработки 500–550 °С. Они представляют собой, как правило, однотипные монодисперсные структурные матрицы преимущественно из чистого Al_2O_3 γ - или χ - фазы. Разброс их свойств по размерам преобладающих пор, содержанию примесных ионов и прочности определяется разным генезисом гидроксидов алюминия, а, следовательно, их составом при использовании в технологическом процессе получения носителя. Однако полный фазовый состав используемого в производстве разного ГОА - сырья, как правило, неизвестен, а корректировка технологических параметров ведения процесса получения носителя при замене одного вида гидроксида алюминия на другой не предусматривается.

Применяемый для определения фазового состава гидроксидов алюминия рентгенофазовый анализ не всегда имеется в распоряжении производства и, более того, он не дает информации о наличии аморфной и слабоокристаллизованной фаз, которые могут составлять преобладающую долю материала.

Поэтому для определения брутто-состава исходного ГОА и установления его влияния на поведение в технологическом процессе и характеристики полученных из него носителей нами был предложен дериватографический анализ с качественной оценкой наличия фаз (из числа всех возможных – аморфной, байерита, гиббсита, бемита, псевдобемита и аморфного оксида алюминия) [5] и их количественного содержания в ГОА.

В настоящее время в РФ для получения Al_2O_3 -носителей может быть использовано 4 вида промышленного ГОА:

- 1) гидроксид алюминия переосажденный по нитратно-аммиачной технологии (ПГОА), ОАО «Катализатор» (Украина);
- 2) гидроксид алюминия переосажденный по алюминатно-нитратной технологии, ЗАО «Промкатализ» (РФ);
- 3) гидроксид алюминия по золь-гель технологии гидролиза алкоксидных соединений, фирма SASOL (Германия);
- 4) гидроксид алюминия термохимически активированный (ТХА ГОА), СКТБ «Катализатор» (РФ).

В работе было исследовано влияния природы пептизатора на текстурные и прочностные свойства получаемых носителей, которые коррелируют с установленными по ДТА полными составами исходных гидроксидов алюминия. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица. Природа пептизатора и статистические пределы структурно-прочностных свойств носителей (тип АОА, T=500 °C) на основе промышленного ГОА-сырья

| Вид ГОА | Фазы | Свойства ¹ | ПЕПТИЗАТОРЫ | | | | | | |
|------------|----------------------|---|--------------------|------------------------------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| | | | H ₂ O | HNO ₃ | | H ₂ SO ₄ | H ₃ PO ₄ | H ₃ BO ₃ | C ₆ H ₈ O ₇ |
| 1 | Пб | ∑V _{пор} , см ³ /г | 0,80–0,90 | 0,45–0,65 | | 0,30–0,40 | 0,80–1,00 | 0,85–0,95 | |
| | | Мех. прочн ² ., кг/см ² | 40–70 | 60–80 | | 75–95 | 40–85 | 15–25 | |
| | | Формовка | + | ++ | | + | + | + – | |
| 2 | Ба+Бе | ∑V _{пор} , см ³ /г | 0,70–1,00 | 50 °C | (100+20 °C) | – | 0,60–0,85 | 0,60–0,70 | – |
| | | | | 0,50–0,90 | 0,45–0,85 | | | | |
| | | Мех. прочн., кг/см ² | 40–70 | 12–55 | 15–60 | | 25–50 | 15–20 | |
| | | Формовка | + | + | + | | + | + – | |
| 3 | Хор. окристаллиз. Бе | ∑V _{пор} , см ³ /г | 0,50–0,80 | 0,45–0,55 | | – | 0,60–0,80 | 0,50–0,60 | 0,55–0,85 |
| | | Мех. прочн., кг/см ² | 20–40 | 5–20 | | | 20–30 | 22–26 | 15–40 |
| | | Формовка | – (тиксотропия) | – (самопроизвольное разрушение) | | | – | + | + – |

¹Числовые значения свойств установлены на основе анализа лабораторных образцов носителей (5–10 каждого вида) на основе разных партий сырья 2015–2020 гг производства.

²Мех. прочность определяли раздавливанием гранул диаметром 4–5 мм по образующей в количестве 20 штук каждого образца АОА.

Фазовые результаты ГОА разных промышленных технологий дополнены их морфологическими картинками.

Полученные результаты предполагается использовать для разработки промышленных носителей катализаторов нового поколения для процессов гидроочистки нефтепродуктов.

Работа выполнена в рамках проекта по государственному заданию Минобрнауки РФ по НИР 0792-2020-0010 «Развитие научных основ инновационных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья в экологически чистые моторные топлива и новые углеродные материалы с регулируемой макро- и микроструктурной организацией мезофазы.

Литература

- [1] *Tanimu A.* Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis: review-article / A. Tanimu, K. Alhooshani. // *Energy and Fuels. American Chemical Society*, **2019**. Vol. 33, №4. P. 2810–2838.
- [2] Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS₂ catalyst / H. Farag, M. Kishida, H. Al-Megren // *Applied Catalysis A*. **2014**;469:173–82.
- [3] Dibenzothiophene Hydrodesulfurization over P-CoMo on Sol-Gel Alumina Modified by La Addition. Effect of Rare-Earth Content / J. Escobar, M. Barrera, J. Valente, D. Solís-Casados, V. Santes, J. Terrazas // *Fouconnier Catalysts* **2019**. I. 9. P. 359. <https://doi.org/10.3390/catal9040359>.
- [4] Effect of support on the acidity of NiMo/Al₂O₃-MgO and NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions / I. Vázquez-Garrido, A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara // *Fuel*. V. 236. **2019**. Pages 55–64. ISSN 0016-2361. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.053>.
- [5] *Taichi Sato* // Thermal decomposition of aluminium hydroxides to aluminas. *Thermochemica Acta*. **1985**. Volume 88. Issue 1. Pages 69–84. ISSN 0040-6031, [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85415-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85415-0).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО Pd-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА В ГИДРИРОВАНИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ДО СТИРОЛА

Коршакова А.А., Никошвили Л.Ж.

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
Россия, Тверь. E-mail: nasti.chernichka@mail.ru.

Полимеризация олефинов – один из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности, позволяющий получать полиэтилен и полистирол, которые широко используются в производстве пластмасс [1]. Стирол (СТ) является важным мономером для производства поли-

стирола и других синтетических смол, таких как акрилонитрилбутадиен-стирольная смола [2]. В настоящее время в промышленности СТ получают дегидрированием этилбензола. Но в ходе данного процесса образуется побочный продукт фенилацетилен (ФА), который необходимо удалить из готового сырья, так как он отравляет катализаторы полимеризации, находясь даже в очень низких концентрациях.

Применение палладиевых катализаторов на основе сшитых ароматических полимеров, таких, как сверхсшитый полистирол (СПС), в процессе гидрирования ФА до СТ является перспективным направлением. Прочная пористая структура полимера хорошо подходит для образования и стабилизации металлических наночастиц. Так же металл-содержащие системы, стабилизированные в сверхсшитых полимерных сетках, не подвергаются истиранию в процессе работы, в отличие от катализаторов, нанесенных на неорганические носители. В рамках данной работы изучалось гидрирование ФА до СТ при атмосферном давлении водорода в присутствии катализатора 1%-Pd/MN100, который был получен пропиткой СПС марки MN100 раствором ацетата Pd в тетрагидрофуране. Катализатор использовали как в исходной (невосстановленной) форме, так и восстановленный в токе водорода при 300 °C в течении 3 ч. Кроме того, проводилась модификация катализатора соединениями щелочных металлов (использовались водные растворы Na_2CO_3 и K_2CO_3 , с предварительно выбранной оптимальной концентрацией 0,0175 моль/л). В процессе гидрирования варировали: природу растворителя (толуол, этанол, 2-пропанол), температуру (90 °C, 70 °C, 65 °C) и соотношение ФА/Pd (5106 моль(ФА)/моль(Pd), 10214 моль(ФА)/моль(Pd)). В ходе реакции проводили измерение количества поглощенного H_2 и отбор проб катализата на анализ. Пробы катализата анализировали методом газожидкостной хроматографии, использовали газовый хроматограф «Кристаллюкс 4000М», оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (ZB-WAX) 60 м × 0,53 мм × 1 мкм.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что наиболее высокая селективность (97,7 % при 95 % конверсии) достигается в толуоле при 90 °C при использовании невосстановленного катализатора (рис. 1) при соотношении субстрат/катализатор 5106 моль(ФА)/моль(Pd).

Модифицирование невосстановленного катализатора растворами щелочных металлов позволило повысить селективность катализатора 1%-Pd/MN100 по отношению к СТ с 97,7 % до 99,5 % и 98,5 % (при конверсии ФА 95 %) при использовании Na_2CO_3 и K_2CO_3 , соответственно.

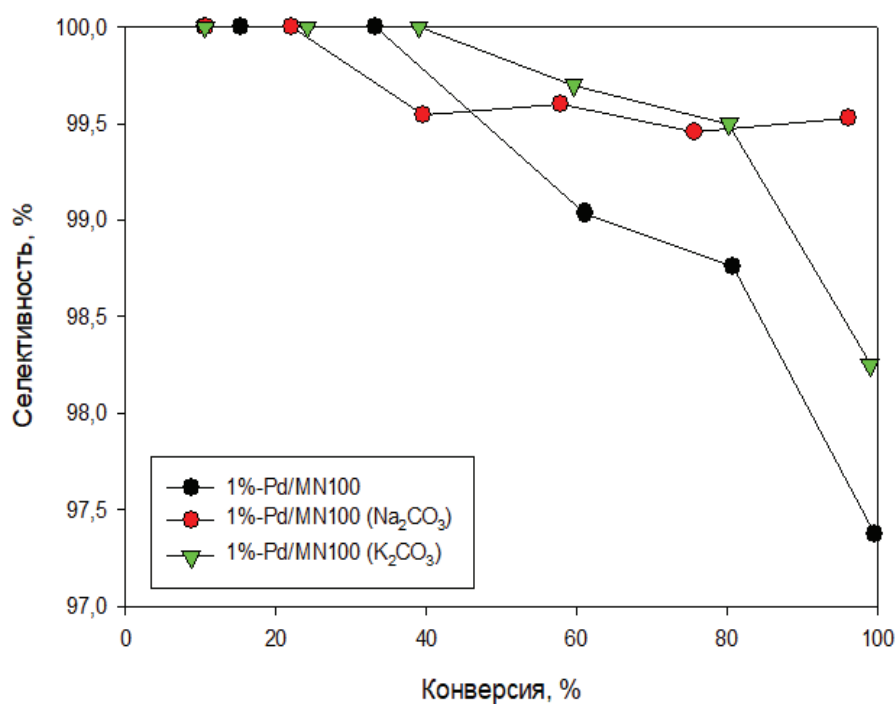


Рис. 1. Влияние модификации катализатора 1%-Pd/MN100 растворами щелочных металлов на зависимость селективности по отношению к СТ от конверсии ФА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00386).

Литература

- [1] Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A.V. Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // Mol. Catal. **2019**. V. 469. P. 98–110.
- [2] Chaparro S., Martinez J.J., Rojas H.A. Pineda A., Luque R. Selective continuous flow phenylacetylene hydrogenation over Pd-biogenic calcium carbonate // Catal. Today. **2020**. V. 368. P. 181–186.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ПРОЦЕСС ПИРОЛИЗА СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Косивцов Ю.Ю., Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман М.Г.

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
Россия, г. Тверь, e-mail: sulman@online.tver.ru.*

Сшитый полиэтилен применяют при производстве изоляции кабелей, сантехнических труб и фитингов для горячего водоснабжения. Сшитый полиэтилен представляет собой терморезистивную смолу, которая не подвергается переработке из-за низкой текучести и низкой формуемости данного полимерного материала, что обусловлено сшитой структурой полимера [1].

Высока термическая и химическая стабильность сшитого полиэтилена создает сложности при переработке его отходов. Сшитая структура полиэтилена препятствует возможности экструзионной переработки данных отходов в отличие от отходов термопластов. Поэтому большинство отходов сшитого полиэтилена сжигается в качестве топлива или подвергается захоронению [2, 3].

Одно из исследуемых направлений утилизации (переработки) отходов сшитого полиэтилена заключается в термическом воздействии с целью разрушения сшивок. В процессах термического или термокаталитического крекинга сшитого полиэтилена происходит деструкция образцов с получением жидких продуктов [4].

В данной работе исследовался процесс пиролиза отходов сшитого полиэтилена в присутствии алюмосиликатов природного и синтетического происхождения. В качестве исходного сырья использовались отходы труб из сшитого полиэтилена марки РЕ-ха. Процесс исследовался в стальном реакторе со стационарным слоем. В ходе исследования оценивалось влияние температуры, среды и катализатора на выход жидких, газообразных и твердых продуктов. Качественный и количественный состав газообразных продуктов оценивался при помощи газовой хроматографии. Состав жидких продуктов определялся методом ИК-спектromетрии и хромато-масс-спектрометрическим методом.

При повышении температуры процесса происходил рост выхода получаемых газообразных продуктов в исследуемом интервале температур. Массовая доля жидких продуктов принимает наибольшее значение при температуре 550 °С. При температуре выше 550 °С происходило разложение

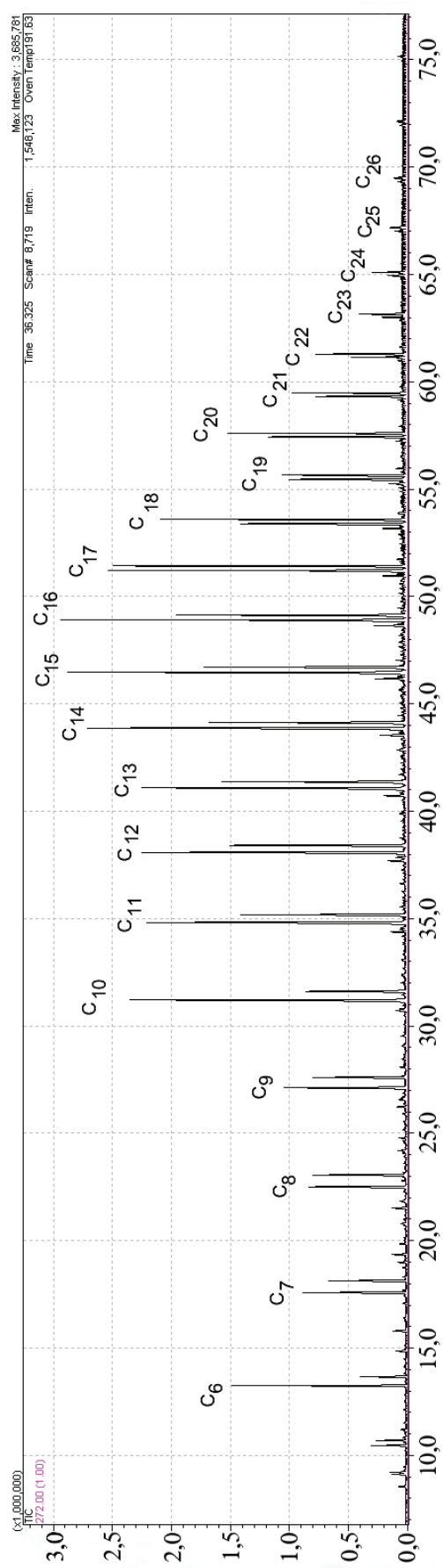


Рис. 1. Хромотаграмма по полному ионному току пиролизной жидкости, полученной при 550 °С

сшитого полиэтилена на газообразные и жидкие продукты, массовая доля твердых продуктов составляла менее 1 %.

Исследуемые катализаторы оказывали значительное влияние на выход и состав продуктов пиролиза. Природные алюмосиликаты увеличивали выход жидких продуктов на 8 %, а в составе газообразных продуктов увеличивалась доля метана и этана. В случае использования цеолитов как катализаторов значительно возрастала доля газообразных продуктов в 1,6 раза. В составе газа возрастало содержание этилена и пропилена. Таким образом, используя различные катализаторы можно варьировать состав продуктов пиролиза и увеличивать селективность по определенным веществам в зависимости от поставленных целей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-08-00188.)

Литература

- [1] *Mo Shan-Jun, Zhang Jun, Liang Dong, Chen Hong-Yin* // *Procedia Engineering*. **2013**. № 52. P. 588–592.
- [2] *Goto T., Yamazaki T., Sugeta T., Okajima I., and Sako T.* // *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**. № 109. Т. 1. P. 144–151.
- [3] *Watanabe S., Komura K., Nagaya S., Morita H., Nakamoto T., Hirai S. et al.* // *Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*. **2003**. № 2. P. 595–598.
- [4] *Mater J.* // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. **2017**. № 19. Т. 4. P. 1400–1404.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ

Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Никитенко Д.В., Митченко С.А.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк. E-mail: ktv_@list.ru.

Волатильность цен на нефть и природный газ и порождаемые ею финансовые риски возродили интерес к углю как недорогому и более надежному сырью для химической промышленности. Замечательными примерами

этому является получение синтетических углеводородов методом Фишера-Тропша и гидрохлорирование ацетилена с получением винилхлорида (ВХМ) [1], необходимого для производства поливинилхлорида (ПВХ).

Современный Китай, являющийся крупнейшим в мире производителем ПВХ, использует свои огромные запасы угля для получения ацетиленовым методом около одной трети от общемирового объема мономера этого товара (~40 млн т/год) [2–6]. В качестве катализатора при производстве ВХМ традиционно используется сулема, нанесенная на активированный уголь (АС), HgCl_2 (10–15 мас.%) / АС. Активность такого промышленного катализатора довольно быстро уменьшается за счет сублимации токсичного хлорида ртути, что снижает экономические показатели и приводит к негативному воздействию на окружающую среду [2, 5–7].

Сложившаяся ситуация в сочетании с ограниченностью природных запасов ртути мотивирует интенсивные поиски альтернативных экологически чистых гетерогенно-каталитических систем гидрохлорирования ацетилена [8–13]. Для целенаправленного конструирования экономически жизнеспособных и экологически безопасных каталитических систем жизненно важно понимание механизмов реакции. Одним из экспериментальных подходов к исследованию механизмов является метод изотопно-меченых реагентов: его использование позволяет установить стереоселективность и стадийность реакции. Так, стереоселективность реакции гидрохлорирования ацетилена и изотопные эффекты HCl/DCl оказались [14] весьма полезными инструментами выяснения механизма гетерогенного гидрохлорирования ацетилена газофазным хлороводородом на предварительно активированном массивном катализаторе K_2PdCl_6 [15, 16].

Метод изотопно-меченых реагентов был распространен на изучение механизма каталитического гидрохлорирования ацетилена на нанесенных на активированный уголь палладиевых катализаторах PdCl_2/C . Установлено, что при 25 °С стереоселективность гидрохлорирования ацетилена подобно реакции на массивной механоактивированной соли K_2PdCl_4 отвечает анти-присоединению HCl к тройной связи ацетилена. Однако при повышении температуры реакции до 100 °С наблюдается образование продуктов как анти-, так и син-присоединения. Реакция осложняется изомеризацией: продукт анти-присоединения, транс- CHDCHCl , медленно (по сравнению с гидрохлорированием ацетилена) превращается в цис- CHDCHCl , что существенно усложняет количественную оценку стереоселективности каталитического гидрохлорирования ацетилена. Тем не менее, сам факт практически полного отсутствия маршрута син-присоединения при 25 °С и его появление при 100 °С означает, что энергия активации этого пути выше, чем для анти-присоединения.

Литература

- [1] Trotus I.T., Zimmermann T., Schüth F. // *Chemical Reviews*. **2014**. V. 114. I. 3. P. 1761–1782.
- [2] Zhang J., Liu N., Li W., Dai B. // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. **2011**. V. 5. I. 4. P. 514–520.
- [3] Dai B., Wang Q., Yu F., Zhu M. // *Scientific Reports*. **2015**. V. 5. Article number: 10553.
- [4] Zhou K., Jia J., Li C., Xu H., Zhou J., Luo G., Wei F. // *Green Chemistry*. **2015**. V. 17. I. 1. P. 356–364.
- [5] Lin R., Amrute A.P., Perez-Ramirez J. // *Chemical Reviews*. **2017**. V. 117. I. 5. P. 4182–4247.
- [6] Ren W., Duan L., Zhu Z., Du W., An Z., Xu L., Zhang C., Zhuo Y., Chen C. // *Environmental Science and Technology*. **2014**. V. 48. I. 4. P. 2321–2327.
- [7] Liu X., Conte M., Elias D., Lu L., Morgan D.J., Freakley S.J., Johnston P., Kiely C.J., Hutchings G.J. // *Catalysis Science and Technology*. 2016. V. 6. I. 13. P. 5144–5153.
- [8] Johnston P., Carthey N., Hutchings G. J. // *Journal of the American Chemical Society*. **2015**. V. 137. I. 46. P. 14548–14557.
- [9] Malta G., Kondrat S.A., Freakley S.J., Davies C.J., Dawson S., Liu X., Lu L., Dymkowski K., Fernandez-Alonso F., Mukhopadhyay S., Gibson E.K., Wells P.P., Parker S.F., Kiely C.J., Hutchings G.J. // *ACS Catalysis*. **2018**. V. 8. I. 9. P. 8493–8505.
- [10] Krasnyakova T.V., Nikitenko D.V., Mitchenko S.A. // *Kinetics and Catalysis*. **2020**. V. 61. P. 58–79.
- [11] Kaiser S.K., Lin R., Mitchell S., Fako E., Krumeich F., Hauert R., Safonova O.V., Kondratenko V.A., Kondratenko E.V., Collins S.M., Midgley P.A., Lopez N., Perez-Ramirez J. // *Chemical Science*. **2019**. V. 10. I. 2. P. 359–369.
- [12] Kaiser S.K., Fako E., Manzocchi G., Krumeich F., Hauert R., Clark A.H., Safonova O.V., Lopez N., Perez-Ramirez J. // *Nature Catalysis*. **2020**. V. 3. P. 376–385.
- [13] Kaiser S.K., Lin R., Krumeich F., Safonova O.V., Perez-Ramirez J. // *Angewandte Chemie – International Edition*. **2019**. V. 58. I. 35. P. 12297–12304.
- [14] Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenko R.S., Burkhovetski V.I., Korduban A.M., Kryshchuk T.V., Mitchenko S.A. // *Journal of Catalysis*. 2012. V. 288. P. 33–43.
- [15] Митченко С.А., Краснякова Т.В. // *Кинетика и катализ*. **2014**. Т. 55. № 6. С. 741–747.
- [16] Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А. // *Кинетика и катализ*. **2020**. Т. 61. № 1. P. 63–84.

СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ – СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ

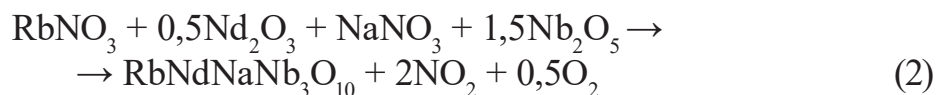
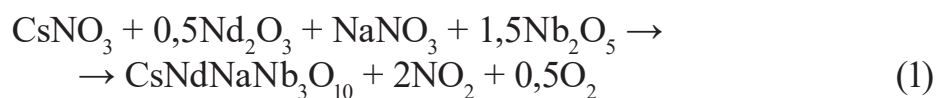
Крашенинникова О.В., Сыров Е.В., Смирнов С.М., Князев А.В.

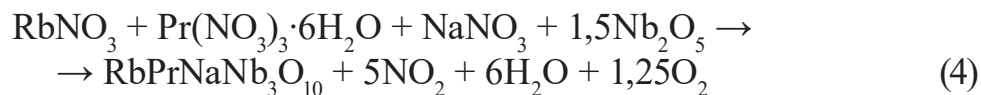
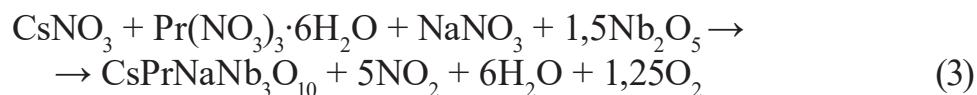
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия. E-mail: okkraska@gmail.com.*

Среди неорганических слоистых перовскитов особое место занимают фазы Диона–Якобсона, впервые полученные М. Дионом в 1980 г [1]. Общая химическая формула фаз Диона – Якобсона может быть описана как $A'A_{n1}B_nO_{3n+1}$. Так как структура перовскита чрезвычайно гибка, множество элементов может встраиваться в кристаллическую решетку с сохранением общего мотива структуры. Для фаз Диона – Якобсона такими элементами являются: $A' = (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, H^+, Ag^+, NH_4^+, CuCl^+, FeCl^+)$, $A = (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Na^+, Ln^{3+})$ и $B = (Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, Mn^{4+})$ [2]. Кристаллическая структура соединений представляет собой чередование перовскитоподобных октаэдрических слоев с межслойным пространством, заполненным катионами A' . Число n определяет количество октаэдров BO_6 в слое, и для фаз Диона – Якобсона варьируется от 2 до 6.

Особый интерес фазы Диона–Якобсона представляют в связи с их высокой фотокаталитической активностью в реакциях разложения воды и органических соединений под действием УФ-излучения [3], а также способностью к ионному обмену с образованием новых метастабильных слоистых перовскитов [4].

Соединения серии $A'LnNaNb_3O_{10}$ ($A' = Cs, Rb$; $Ln = Nd, Pr$) получали по твердофазным реакциям между стехиометрическими количествами соответствующих нитратов и оксидов металлов. Избыток нитрата щелочного металла (50 % мол.) добавляли из-за летучести щелочных металлов для каждой реакции. Все реакции происходили в платиновых тиглях в виде прессованных таблеток.





Реакции (1)–(4) проводились при 1473 К в течение 5 дней с несколькими промежуточными измельчениями и прессованием таблеток. После всех реакций продукты несколько раз промывали горячей деионизированной водой для растворения щелочных солей. Фазовая и химическая чистота полученных продуктов была исследована методами порошковой рентгенографии и рентгенофлуоресцентного анализа, соответственно.

Для определения ширины запрещенной зоны веществ применялась спектроскопия диффузного отражения. Порошки веществ были спрессованы в таблетки диаметром 1 см и толщиной 0,5 мм. Измерения проводились на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 с модифицированным держателем образца, позволяющим менять его ориентацию относительно падающего пучка света. Коэффициент поглощения определялся по спектрам диффузного отражения согласно теории Кубелки-Мунка [5] для образца бесконечной толщины.

Ширина запрещенной зоны материалов E_g определялась методом Тауца по краю поглощения полупроводника [6]. На рис. 1а приведены спектры диффузного отражения исследованных веществ. В диапазоне энергий фотонов 3–3,7 эВ наблюдается падение отражения, связанное с появлением и возрастанием межзонного поглощения света. При меньших энергиях наблюдаются узкие провалы, обусловленные оптическими переходами между дискретными уровнями, расположенными внутри запрещенной зоны, и вероятно связанными с точечными дефектами или примесями.

Поскольку заранее неизвестно, являются ли вещества прямозонными или непрямозонными, построение Тауца было выполнено как в координатах с $n = 1/2$, так и в координатах с $n = 2$. В первом случае, на графиках наблюдается только один ярко выраженный прямой участок, а не два, характерных для поглощения непрямозонных веществ. Более того, величины энергий, получаемые экстраполяцией прямого участка до пересечения с горизонтальной осью, лежат ниже начала резкого спада отражения и попадают в область не межзонного, а примесного поглощения, и, следовательно, не могут указывать на ширину запрещенной зоны. Таким образом, вещества являются прямозонными (рис. 1б). Границы валентной зоны ($E_{\text{вз}}$) и зоны проводимости ($E_{\text{зп}}$) были рассчитаны по эмпирическим формулам

из ширины запрещенной зоны и электроотрицательности атомов в соединениях (рис. 2) [7].

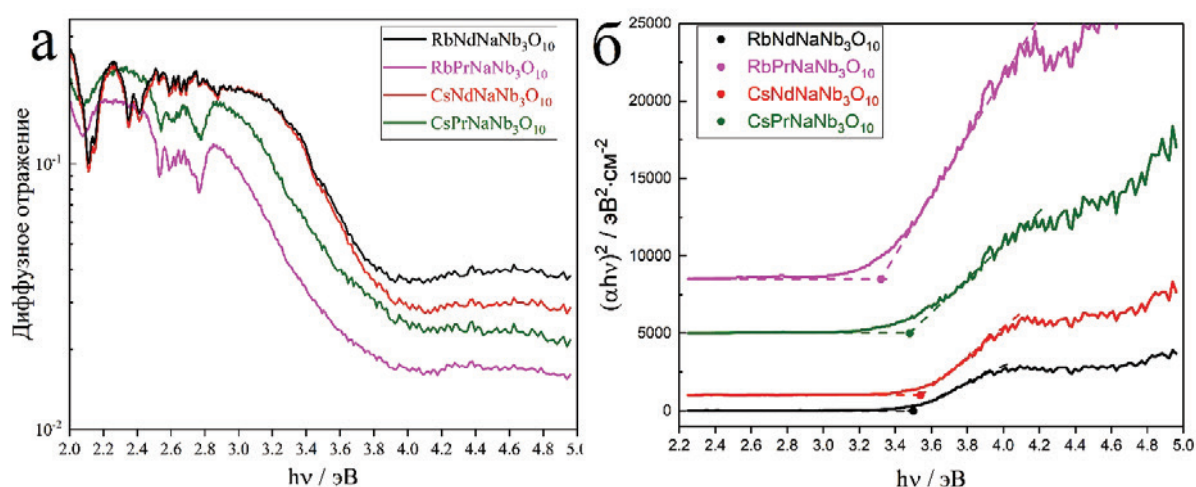


Рис. 1. а) Спектры диффузного отражения и б) графики Тауца для фаз Диона–Якобсона семейства $A'LnNaNb_3O_{10}$ ($A' = Cs, Rb$; $Ln = Nd, Pr$)

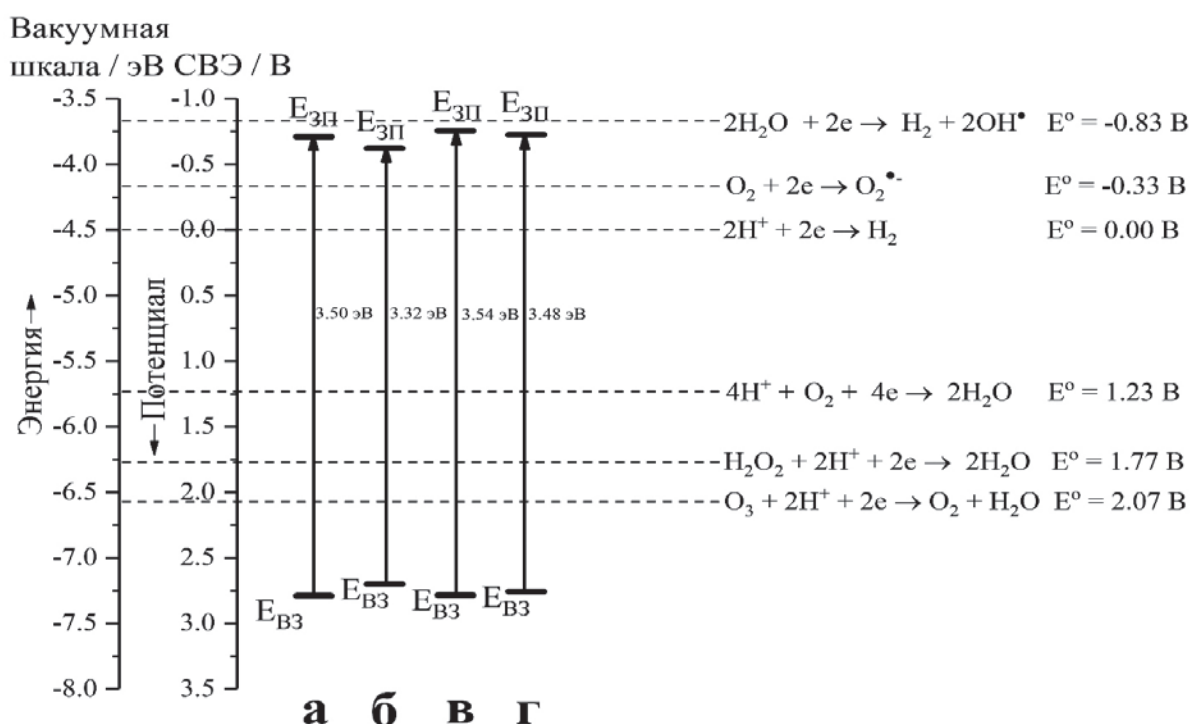


Рис. 2. Положения потенциалов E_{V3} и $E_{3\Pi}$ относительно вакуума и стандартного водородного электрода для а) $RbNdNaNb_3O_{10}$, б) $RbPrNaNb_3O_{10}$, в) $CsNdNaNb_3O_{10}$ и г) $CsPrNaNb_3O_{10}$

Ширина запрещенной зоны всех синтезированных соединений семейства $A'LnNaNb_3O_{10}$ ($A' = Cs, Rb$; $Ln = Nd, Pr$) больше 3 эВ, что означает, что они не могут использоваться в качестве фотокатализаторов под действием видимого света, а только под ультрафиолетовым облучением. Примечательно, что соединения с Pr , как правило, имеют меньшую ширину запрещенной зоны, это может быть полезно для дальнейших поисков фотокатализаторов, работающих при видимом свете. Потенциалы валентной зоны всех соединений выше, чем потенциалы таких реакций, как O_2/H_2O (1,23 В), H_2O_2/H_2O (1,77 В), и O_3/H_2O (2,07 В). Поэтому эти материалы могут быть использованы для разложения органических молекул под воздействием УФ-излучения.

Потенциалы зоны проводимости продуктов твердофазных реакций меньше окислительно-восстановительного потенциала H_2O/OH^- (−0,83 В), но лежат вблизи него. Кумулятивные неопределенности спектральных измерений и аппроксимации эмпирических формул могут привести к неопределенностям энергии до 0.5 эВ. Поэтому для определения способности $RbNdNaNb_3O_{10}$, $RbPrNaNb_3O_{10}$, $CsNdNaNb_3O_{10}$ и $CsPrNaNb_3O_{10}$ к генерации водорода требуются дальнейшие эксперименты по прямому фотокаталитическому расщеплению воды.

Литература

- [1] *Dion M., Ganne M., Tournoux M.* Nouvelles familles de phases $M^I M^{II}_2 Nb_3 O_{10}$ a feuillets "perovskites" // *Mater. Res. Bull. Pergamon*, **1981**. Vol. 16, № 11. P. 1429–1435.
- [2] *Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K.* Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $A_n B_n O_{3n+2}$, $A'_k A_{k-1} B_k O_{3k+1}$ and $A_m B_{m-1} O_{3m}$ // *Prog. Solid State Chem. Pergamon*, **2008**. Vol. 36, № 4. P. 253–387.
- [3] *Rodionov I.A., Zvereva I.A.* Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // *Russ. Chem. Rev.*, **2016**. Vol. 85, № 3 P. 248–279.
- [4] *Schaak R.E., Mallouk T.E.* Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions // *Chem. Mater.*, **2002**. Vol. 14, P. 1455–1471.
- [5] *Kubelka P.* New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. // *J. Opt. Soc. Am. Optical Society of America*, **1948**. Vol. 38, № 5. P. 448–457.
- [6] *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi. John Wiley & Sons, Ltd*, **1966**. Vol. 15, № 2. P. 627–637.
- [7] *Nozik A.J., Memming R.* Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces // *J. Phys. Chem. American Chemical Society*, **1996**. Vol. 100, № 31. P. 13061–13078.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОБАРИЕВЫХ И АЛЮМОСТРОНЦИЕВЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ЦЕНТРОБЕЖНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИББСИТА

Кругляков В.Ю., Жужгов А.В., Супрун Е.А., Проценко Р.С., Исупова Л.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федераль-
ный исследовательский центр Институт катализа имени Г.К.
Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Россия,
Новосибирск. E-mail: krugl@catalysis.ru.*

Традиционным методом получения алюминатов бария и стронция является твердофазный синтез, в котором в качестве исходных материалов используют оксиды или гидроксиды алюминия и соединения стронция или бария [1]. В зависимости от времени проведения этого процесса, его температуры и соотношения исходных реагентов, получают алюминаты бария и стронция различного состава и строения. Получают алюминаты бария и стронция также с применением золь-гель технологии [2].

В настоящей работе изучена возможность получения алюминатов бария и стронция малоотходным способом, при взаимодействии порошка продукта центробежной термоактивации гиббсита и растворов нитратов бария или стронция при повышенном давлении. Гидротермальный синтез проводили используя продукт центробежно-термической активации гидраргиллита (ЦТА ГГ) марки ИК-02-76 (ТУ 2175-040-03533913-2007), который получали в центробежном флэш-реакторе барабанного типа (установка ЦЕФЛАР™) [3]. Суспензии с исходным значением pH около 5.0 подвергали обработке в автоклаве Top-Industrie 3002.0000 при 150 ± 1 °C ($P = 3,5 \pm 0.1$ атм.) в течение 4 ч при перемешивании со скоростью 120 об/мин. Сформировавшийся после гидротермальной обработки гель сушили при 110 °C в течение 12 ч до состояния ксерогеля. Последующую термообработку проводили на воздухе при температурах 550 °C и 850 °C в течение 4 ч.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) в высушенных продуктах взаимодействия фиксируются рефлексы только от безводных солей $Ba(NO_3)_2$ и $Sr(NO_3)_2$. Согласно термическому анализу (ТА) системы Ba-ЦТА ГГ и Sr-ЦТА ГГ характеризуются близкими значениями потерь массы при прокаливании, 36,2 и 36,8 масс.%, соответственно. В обоих случаях на кривых ТА после гидротермальной обработки присутствуют эндотермические

эффекты при 380 и 400 °С для Ва-ЦТА ГГ, и 432 и 462 °С для Sr-ЦТА ГГ, свидетельствующие о присутствии в образцах гидроксидов Al^{3+} со структурой псевдобемита. По-видимому, псевдобемиты находятся в высокодисперсном состоянии и имеют ОКР менее 5 нм, что и обуславливает отсутствие рефлексов этих соединений на рентгенограммах высушенных образцов. Наличие высокотемпературных эндотермических эффектов в области 650–700 °С обусловлено полным разложением исходных нитратных солей и взаимодействием бария или стронция с Al_2O_3 . После термообработки при 550 °С по данным РФА начинают формироваться фазы сложных оксидов. В образце Ва-ЦТА ГГ после 550 °С фиксируются следы фазы $BaAl_2O_4$, а в образце Sr-ЦТА ГГ – следы фазы $Sr_3Al_2O_6$. Термообработка образцов при более высокой температуре (850 °С) приводит к образованию фаз $BaAl_2O_4$ и $Sr_3Al_2O_6$, соответственно.

Величина площади удельной площади поверхности образцов Ва-ЦТА ГГ и Sr-ЦТА ГГ после термообработки при 550 °С составляет, соответственно, 88 и 44 м²/г. По изотермам адсорбции азота эти образцы характеризуются широким распределением пор по размерам от 3-х до 200 и до 300 нм, соответственно.

Исследование морфологии поверхностного слоя образца $BaAl_2O_4$ (после термообработки при 850 °С) показывает, что Ва практически равномерно распределён по поверхности частицы при стехиометрическом соотношении катионов (мольное соотношение Ва:Al = 1:2). Распределение Sr на поверхности частиц неравномерно, и его содержание ниже стехиометрического на 12 %, что может указывать на формирование на поверхности частиц $Sr_3Al_2O_6$ слоя из соединений с меньшим содержанием стронция, например $SrAl_4O_7$ и/или $Sr_3Al_4O_9$, $SrAl_{12}O_{19}$, вследствие незавершенности взаимодействия в этом образце.

Таким образом, при гидротермальной обработке продукта ЦТА ГГ в водных растворах в присутствии катионов Ва и Sr, взятых в стехиометрическом соотношении к алюминию, в указанных условиях происходит только гидратация продукта ЦТА ГГ с образованием псевдобемита. Термообработка при 550 °С обеспечивает разложение псевдобемита с одновременным приповерхностным взаимодействием с распределенными солями, что приводит к образованию алюминатов $BaAl_2O_4$ и $Sr_3Al_2O_6$. Термообработка при 850 °С позволяет получить однофазный $BaAl_2O_4$, однако для получения однофазного $SrAl_2O_4$ потребуется увеличить время или температуру термообработки.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А21-121011490008-3.

Литература

- [1] Mohapatra A., Anand S., Das R.P. “Effect of barium to aluminium ratio on phases leading to barium aluminates”, *Ceramics International*, **2007**. V. 33(4). P. 531–535.
- [2] Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Кузнецова Е.Е., Козик В.В. Известия Томского политехнического университета. **2014**. Т. 324. №3. С. 67–74.
- [3] Патент РФ 2264589. Способ и устройство для импульсной тепловой обработки сыпучих материалов / В.С. Лахмостов, Ю.Ю. Танашев, Д.Н. Соколов, В.В. Данилевич, И.А. Золотарский, В.Н. Пармон. Опубл. 20.11.2005. БИ № 32.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ ГАЗОХИМИИ С ТРЕБУЕМЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Куликова М.В.

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

Современные экологические проблемы сопряжены с утилизацией углеродсодержащего сырья, которое может быть переработано с использованием процессов газохимии. В основе большого пласта технологий лежат процессы, связанные с гетерогенными каталитическими системами (гидрирование монооксида углерода, каталитическое разложение метана и др.), осуществляемыми нанесенными или осажденными на носитель металлами VIII группы. Носитель, представляет собой стандартизированный компонент каталитической системы, непосредственно влияющий на активные центры. Синтез носителей при формировании катализатора позволяет варьировать большое количество параметров процесса, что позволяет изменять характеристики системы получая различные каталитические композиты.

Создание композитных материалов с требуемыми физико-химическими свойствами является одной из главных проблем современных наук о материалах. Разрабатываемые подходы синтеза материалов позволяют осуществлять дизайн и конструирование систем с заданными характери-

ками, что открывает большие возможности для использования методов для синтеза каталитических систем с необходимыми параметрами.

В работе представлены результаты формирования композитов двумя различными методами: методом матричной изоляции и гидротермальным синтезом. Методом матричной изоляции получены композитные материалы, содержащие наночастицы активного металла (железо, кобальт, никель и т.д.), иммобилизованные в углеродсодержащей матрице на основе различных полимеров (поливиниловый спирт, целлюлоза и пр.). Показана активность синтезированных материалов в процессах каталитического гидрирования монооксида углерода в различные продукты – углеводороды, спирты. Зафиксирована активность композитов в процессе каталитического разложения метана с получением водорода и нанотрубок. Установлено, влияние условий формирования каталитических материалов на их физико-химические и каталитические свойства. Показано, формирование активной фазы катализатора на стадии синтеза композита, что позволяет использовать композиты без стадии предварительной активации, которая необходима практически каждому промышленному катализатору.

Методом гидротермального синтеза сформированы композитные материалы на основе различных углеродсодержащих систем (глюкоза, целлюлоза, ПВС и т.д.) и нитрата железа. Показано, что в процессе синтеза происходит образования композита благодаря сорбции ионов железа на углеродсодержащую матрицу. Установлена активность материалов в процессе каталитического гидрирования монооксида углерода.

Варьирование условий и метода синтеза каталитических систем, позволяют влиять на морфологию, структуру металлического и углеродсодержащего компонента и как следствие, осуществлять каталитический дизайн углеродсодержащих катализаторов процессов газохимии.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКА ФЕРРИТА КОБАЛЬТА

Куркин Н.А.¹, Томина Е.В.^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», Россия, Воронеж. E-mail: kurkin.nik@yandex.ru.

²Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Россия, Воронеж. E-mail: tomina-e-v@yandex.ru.

В настоящее время для современной промышленности необходима разработка новых, более дешёвых, но не менее эффективных катализаторов. В качестве таких каталитических систем можно использовать ферриты [1].

В последнее время большой интерес вызывают фентон-процессы, связанные с каталитическим разложением пероксида водорода (catalytic wet peroxide oxidation – CWPO). Эти процессы относятся к Advanced Oxidation Processes (AOPs), в которых пероксид водорода за счет разложения под действием катализатора выступает в качестве источника гидроксил-радикалов, являющихся мощными окислителями (редокс-потенциал от +2,0 В до +2,8 В в зависимости от pH).

В данной работе исследовалась каталитическая активность нанопорошка феррита кобальта в отношении пероксида водорода (Реакция Фентона) в реакции разложения красителя метиленового оранжевого. По концентрации метиленового оранжевого в растворе делали вывод об эффективности катализатора. Нанопорошок феррита кобальта синтезировали как микроволновым, так и цитратным методами [2, 3]. Для реакции разложения H_2O_2 использовали $CoFe_2O_4$, синтезированный цитратным методом, поскольку в нем отсутствовали примеси.

Для исследования каталитических свойств феррита кобальта готовили реакционный раствор содержащий: 0,0100 г/л метиленового оранжевого и 10 масс.% перекиси водорода. Уровень pH раствора – 4,5. Для поддержания pH на постоянном уровне, в ходе реакции, раствор содержал ацетатный буфер. Масса катализатора феррита кобальта составляла 0,2500 г. Измерение концентрации метиленового оранжевого после начала реакции проводили на спектрофотометре КФК-2 с интервалом в один час. Перед измерением оптической плотности реакцию останавливали, удаляя из реакционной смеси катализатор. Кинетические кривые приведены на рисунке 1.

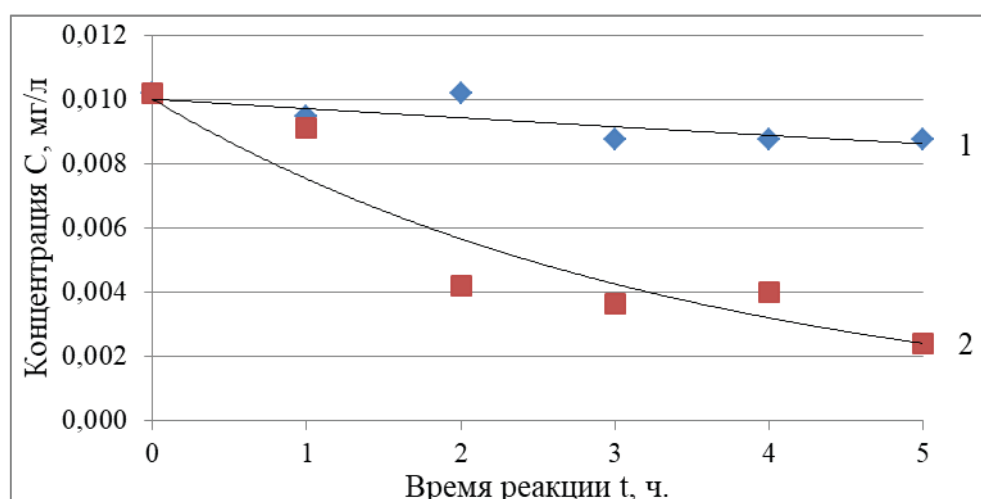


Рис. 1. Кинетические кривые окисления метиленового оранжевого
1 — без катализатора, 2 — с катализатором

Таким образом, продемонстрировано, что наноразмерный феррит кобальта является эффективным катализатором реакции разложения пероксида водорода с образованием радикалов, выступающих активными окислителями органических красителей, в том числе, и метиленового оранжевого. Это открывает перспективы использования наноразмерных ферритов в качестве катализаторов фентон-процессов окисления различных токсичных и загрязняющих веществ в сточных водах, таких как формальдегид, фенол и т.п.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

Литература

- [1] *Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz F.B., Gargula R. // Ceramics International. 2020. Vol. 46. № 17. P. 27517–27530.*
- [2] *Tomina E.V., Mittova I.Y., Stekleneva O.V., Kurkin N.A., Perov N.S., Alekhina Y.A. // Russian Chemical Bulletin. 2020. Vol. 69. №5. P. 941–946.*
- [3] *Ali T.M., Ismail S.M., Mansour S.F. // J Mater Sci: Mater Electron. 2021. Vol. 32. P. 3092–3103.*

НАНОДИСПЕРСНЫЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ Ce-Sn-O ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Либерман Е.Ю., Симакина Е.А., Грунский В.Н., Конькова Т.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва. E-mail: el-liberman@mail.ru, katerinasimakina@mail.ru, oxt2011@mail.ru, kontat@list.ru.

Нанодисперсные церийсодержащие твердые растворы с флюоритоподобной кристаллической решеткой обладают высокой каталитической активностью. Перспективной каталитической композицией является система Ce-Sn-O. Введение в кристаллическую решетку диоксида церия ионов Sn^{4+} (до 50 мол.%) приводит к формированию высокодефектных твердых растворов с флюоритоподобной структурой, при этом увеличиваются кислородонакопительная способность и повышается мобильность кислорода, что приводит к росту каталитической активности.

Синтез бикомпонентных материалов SnO_2 - CeO_2 проводили методом соосаждения гидроксидов церия и олова (II) в водно-изопропанольной среде с последующим термолизом [1]. Содержание элементов (мас.%) в образцах определяли методом энергодисперсионной спектроскопии с помощью прибора X-MAXINCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания). Порошковая рентгеновская дифракция проводили на дифрактометре Bruker D8 Advanced в геометрии Брегг-Брентано на медном источнике рентгеновского излучения с дуплетом длин волн ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54433 \text{ \AA}$). Морфологию образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100. Пористую структуру образцов (удельная поверхность, общий объем пор) исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Каталитическую активность образцов исследовали в реакции окисления CO проточным методом. Исследование каталитической активности в реакции окисления CO проводили на модельной смеси: CO – 1 об.%; O₂ – 8 об.%; N₂ – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), при этом масса катализатора составляла 0,3 г. Активность в реакции полной конверсии метана исследовали на модельной смеси: CH₄ – 1 об.%; O₂ – 8 об.%; N₂ – баланс (ОАО «Линде Газ Рус»), масса навески – 1г. Эксперименты проводили при скорости подачи реагентов 60 мл/мин в интервале температур от 20 до 700 °С. Концентрацию компонентов газовой смеси (O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂ и H₂O) измеряли методом газовой хроматографии

на приборе CHROM-5 (CHROM, Чехия). Активность катализаторов оценивали по температуре 90 %-ой конверсии СО и метана.

Согласно результатам элементного анализа, проведенного методом ЭДС, соотношение Sn: Се в синтезированных материалах соответствует заданному условиям эксперимента.

Образование твердого раствора наблюдается при содержании Sn не более 15 мол. %, что сопровождается уменьшением параметра кристаллической решетки относительно чистого диоксида церия вследствие вхождения иона меньшего размера, в данном случае Sn^{4+} (0,67 Å по Белову–Бокию) в состав кристаллической решетки диоксида церия, ионный радиус которого составляет 0,88 Å. При повышении содержания диоксида олова более 20 мол. % наблюдается образование бифазной системы, состоящей из твердого раствора $\text{Sn}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{2-\delta}$ и диоксида олова.

Согласно результатам исследований, проведенных методом электронной микроскопии, образцы обладают агломерированной структурой мозаичного типа. Для образцов, содержание олова в которых не превышает 15 мол. %, наблюдается присутствие частиц, имеющих форму близкую к сферической, средний размер которых составляет 8 ± 1 нм. При содержании олова выше 30 мол. % наряду со сферическими частицами отмечается появление пластинок размером 100 нм, принадлежащих диоксиду олова.

Допирование диоксида церия до 10 мол. % сопровождается увеличением удельной поверхности до 69,3 м²/г и общего объема пор до 0,108 см³/г. При более высоком содержании диоксида олова наблюдается снижение удельной поверхности, что, как следует из результатов просвечивающей электронной микроскопии обусловлено увеличением содержания частиц диоксида олова, имеющих более крупный размер.

Наиболее высокой каталитической активностью обладает твердый раствор $\text{Sn}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$. Так, температура 90 %-ного окисления составляет в реакциях окисления СО – 236 °С, глубокой конверсии метана – 552 °С.

Литература

- [1] *Liberman E.Yu., Simakina E.A., Moiseev I.A., Izotova A.O., Kon'kova T.V., Grunsky V.N.* // *Kinetics and Catalysis*. **2021**. №62. P. 155–159.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРОВСКИТНОГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

**Локтев А.С.^{1,2,3}, Мухин И.Е.², Иванова Е.А.², Исаева Е.А.²,
Бабакулов Х.Р.², Дедов А.Г.^{1,2,3}**

¹Дедов А.Г., Локтев А.С. – Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Россия, Москва.

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Россия, Москва.

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия, Москва. E-mail: dedov.a@gubkin.ru.

Исследовано влияния состава предшественников катализаторов на результаты реакций кислородной (ККМ) и углекислотной (УКМ) конверсии метана в синтез-газ на примере специально синтезированных перовскитсодержащих материалов состава SmCoO_3 и $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$.

Согласно данным [1], получаемый цитратным методом SmCoO_3 катализирует УКМ при 800 °С.

$\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ является химически стабильным устойчивым к зауглероживанию материалом катодов для топливных элементов, обладающим смешанной электронно-ионной проводимостью [2]. Входящий в состав этого перовскита празеодим проявляет переменную степень окисления и может выступать поставщиком активного кислорода. Совместное присутствие никеля и кобальта также в ряде случаев положительно влияет на протекание реакций ККМ и УКМ. Данные об использовании этого материала в указанных реакциях в литературе не найдены.

В нашей работе SmCoO_3 и $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ синтезированы по упрощённой методике – выпариванием и прокаливанием водных растворов нитратов со-

ответствующих элементов. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, синтезированные образцы наряду с перовскитами содержали примеси оксидов входящих в их состав элементов.

Эксперименты по ККМ и УКМ проводили при атмосферном давлении в вертикальном кварцевом реакторе проточного типа с аксиально расположенным карманом для термопары. Катализаторы (0,2 г, размер частиц 0,5–1 мм, высота слоя 1 мм) размещали на подложке из кварцевого волокна.

$\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ разогревали до 900 °С в токе водорода, восстанавливали при данной температуре 1 ч, после чего подавали неразбавленные инертным газом смеси CH_4 с O_2 или CO_2 в соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ со скоростью соответственно 11–12 и 14–16 л/(г катализатора·ч⁻¹).

SmCoO_3 разогревали до 900 °С в токе реагентов. Далее анализировали продукты реакции методом ГЖХ и меняли температуру реакции. Катализаторы испытаны в интервале температур 750–900 °С.

Установлено, что после использования в катализе кислородной и углекислотной конверсии метана синтезированные материалы превращаются в композиты, содержащие наноразмерные металлические никель и/или кобальт, диспергированные в матрице оксидов редкоземельных элементов.

Катализатор, полученный на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, показал высокие выходы синтез-газа в реакции углекислотной конверсии метана – 97–98 % при 900 °С и 68 % при 750 °С. Образование углеродистых отложений не уменьшало выход синтез-газа. В реакции кислородной конверсии метана катализатор был менее эффективен. Выходы синтез-газа составили 75–78 % при 900 °С и 55–58 % при 750 °С.

Катализатор, полученный на основе SmCoO_3 , показал высокие выходы синтез-газа в реакции углекислотной конверсии метана – 98–100 % при 900 °С и 48–51 % при 700 °С. Образование значительных углеродистых отложений не уменьшало выход синтез-газа. Катализатор был высокоэффективен и в реакции кислородной конверсии метана. Выходы синтез-газа составили 95–96 % при 900 °С и 65–67 % при 750 °С.

Полученные нами результаты УКМ с использованием SmCoO_3 , целесообразно сопоставить с результатами [1] на аналогичном по составу катализаторе, но синтезированном более сложным цитратным методом. При 800 °С использованный нами катализатор показал выходы CO и H_2 90–92 %, тогда как на катализаторе, описанном в [1] при той же температуре выходы CO и H_2 составили 60–65 %.

Таким образом, в результате выполнения работы показано, что химический состав перовскитного предшественника катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана влияет на выход синтез-газа. В реакции углекислотной конверсии метана различия в выходах синтез газа менее значительны. В реакции кислородной конверсии метана предпочтительно

использовать катализатор, содержащий оксид РЗЭ, неспособный менять степень окисления. Полученный нами катализатор на основе синтезированного по упрощённой методике SmCoO_3 , показал более высокий, близкий к 100 % выход синтез-газа, по сравнению с описанным в литературе аналогом.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН и при поддержке гранта РФФИ № 20–13–00138.

Литература

- [1] Osazuwa O.U., Cheng C.K. // Journal of Cleaner Production. **2017**. V. 148. P. 202–211.
- [2] Sadykov V.A., Ereemeev N.F., Bolotov V.A., Tanashev Yu.Yu., Fedorova Yu.E., Amanbayeva D.G., Bobin A.S., Sadovskaya E.M., Muzykantov V.S., Pelipenko V.V., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Smirnova A.L. // Solid State Ionics. **2016**. V. 288. P. 76–81.

РОЛЬ СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ ЦЕОЛИТОВ HZSM-5 НА ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССА КРЕКИНГА ПРОПАНА

**Маркова Е.Б., Кравченко Г.В., Кузьмичёва Г.М., Кумбатова А.С.,
Симутина А.С., Тарбеева А.А., Чередниченко А.Г.**

*Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия.
117198, ул. Миклухо-Маклая, д. 6. E-mail: ebmarkova@gmail.com.*

*МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА).
Москва, Россия.*

В связи с растущим спросом на пропилен и этилен, большое внимание уделено технологиям их получения из пропана, вследствие увеличения его производства из сланцевого газа. В частности, прямое дегидрирование или крекинг пропана соответственно в пропилен или этилен рассматривается как наиболее перспективные способы получения, поскольку это целевая технология, которая дает только один продукт или преимущественно один из них вместо смеси. Задачей разработок по созданию новых катализаторов является обеспечение максимального выхода целевого продукта при образовании минимального количества кокса, который приводит к дезактивации каталитических систем.

В работе использованы цеолиты HZSM-5 – $H_x[Al_xSi_{1-x}O_2] \times wH_2O$ с Si/Al = 12, 25 и 40, полученные гидротермальным синтезом алюмосиликатного геля с последующим ионным обменом в аммиачном буфере (54 г NH_4Cl + 50 мл 25 % NH_4OH)/

Цеолиты HZSM-5 в зависимости от Si/Al кристаллизуются в орторомбической (HZSM-5(12)) или моноклинной (HZSM-5(25) и HZSM-5(40)) сингониях. Образец с HZSM-5(12) содержит примесь цеолита MOR (~ 4 %).

Изотермы адсорбции-десорбции N_2 и соответствующие кривые распределения диаметра пор ВЖ для HZSM-5(12), HZSM-5(25) и HZSM-5(40) представлены на рис. 1. Все образцы показывают типичную кривую IV типа с резким поглощением при низком относительном давлении $P/P_0 < 0,02$ и петлей гистерезиса при относительном давлении около 0,9 P/P_0 .

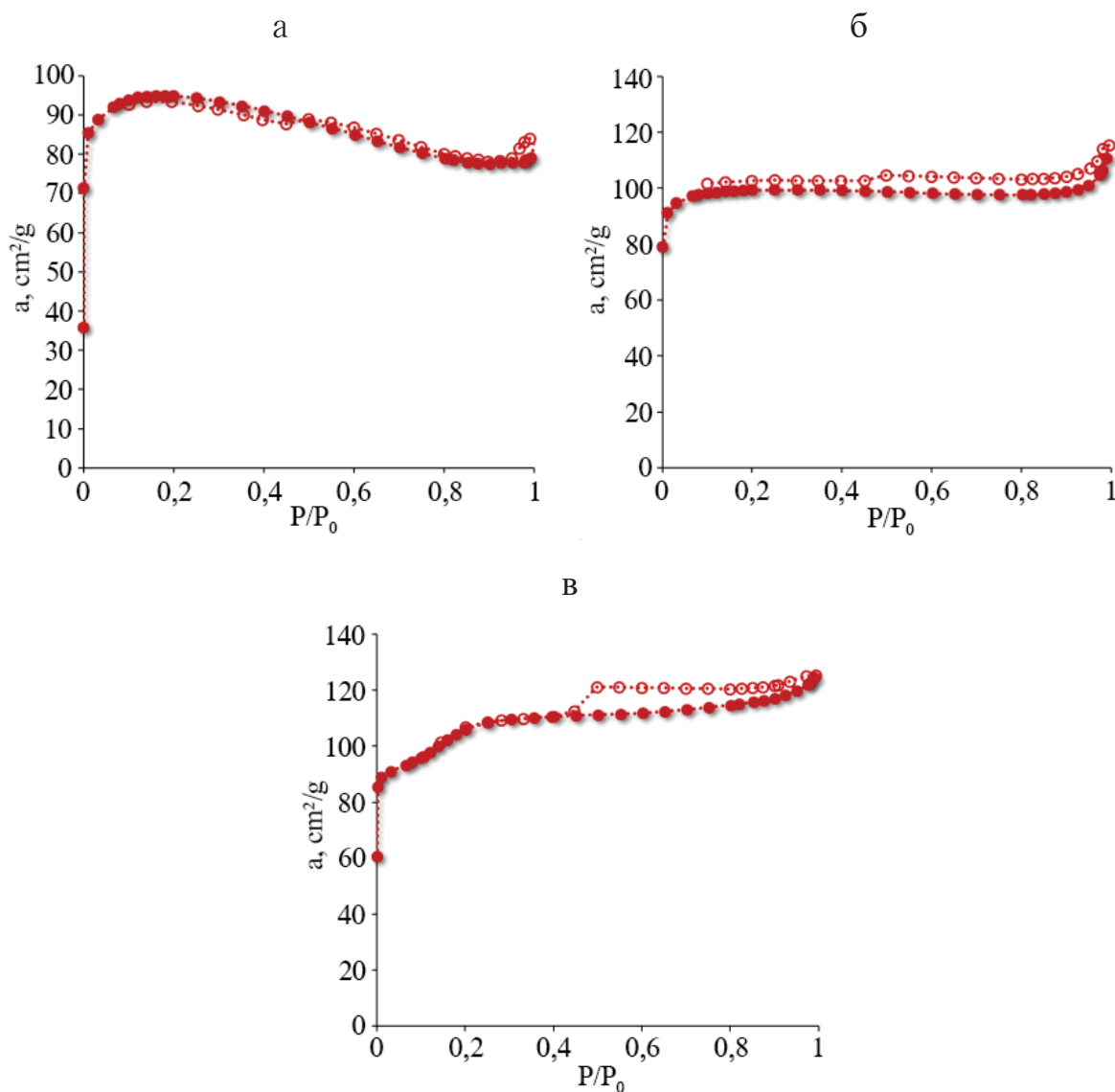
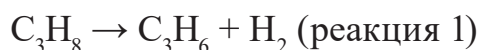


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 на цеолитных каталитических системах:
а – HZSM-5 (12) *б* – HZSM-5(25) *в* – HZSM-5(40)

Все представленные каталитические системы рассмотрены в первичной реакции крекинга пропана как внутримолекулярная перестройка исходной молекулы C_3H_8 (размер $4,9 \times 6,52 \text{ \AA}$) с последующим распадом ее на молекулы меньшего размера: этилен C_2H_4 ($4,0 \times 4,6 \text{ \AA}$) и пропилен C_3H_6 ($4,0 \times 6,5 \text{ \AA}$).

Реакция крекинга пропана рассматривается с точки зрения двух наиболее промышленно выгодных механизмов. Наиболее благоприятным исходом протекания является получение пропилена по механизму дегидрирования, которая проходит при высоких температурах ($\sim 900\text{--}1273\text{K}$) [1]. При повышении температуры равновесие реакции дегидрирования сдвигается вправо:



Второй значимый механизм протекания реакции по деструктивному разложению, приводящему к образованию этилена, проходит при относительно низких температурах ($\sim 700\text{--}923\text{K}$)



Термокрекинг начинается после 900 K, тогда как исходные цеолиты HZSM-5 смещают каталитическую область в более низкие температуры. Так, при использовании HZSM-5(40) (рис. 2) конверсия начинается уже при 773 K и достигает максимума при температуре 950 K. В случае применения каталитических систем HZSM-5(12) и HZSM-5(25) наблюдается конверсия пропана $\alpha > 30 \%$ до 900 K, что уступает катализатору HZSM-5(40), на котором достигается $\alpha = 60 \%$ до 900 K. Эти данные хорошо согласуются с полученными значениями энергии активации процесса разложения пропана, которая при термокрекинге составляет 104 кДж/моль и заметно снижается в ряду цеолитов: HZSM-5(12) (91 кДж/моль) > HZSM-5(25) (83 кДж/моль) > HZSM-5(40) (77 кДж/моль).

Установлена максимальная скорость выхода этилена ($w = 405 \text{ мкмоль/г} \times \text{с}$) при температуре выше 950 K для катализатора HZSM-5(40) с максимальной селективностью процесса $SC_2H_4 = 75 \%$ и степенью конверсии выше 90 %. Катализаторы HZSM-5(12) и HZSM-5(25) снижают степень конверсии пропана, изменяя механизм протекания реакции. Для HZSM-5(25) наблюдается крайне небольшой выход легких олефинов (этилена и пропилена). Применение HZSM-5(12) приводит к скорости выхода пропилена $300 \text{ мкмоль/г} \times \text{с}$ при температуре выше 950 K с селективностью $SC_3H_6 = 82 \%$ (рис. 3).

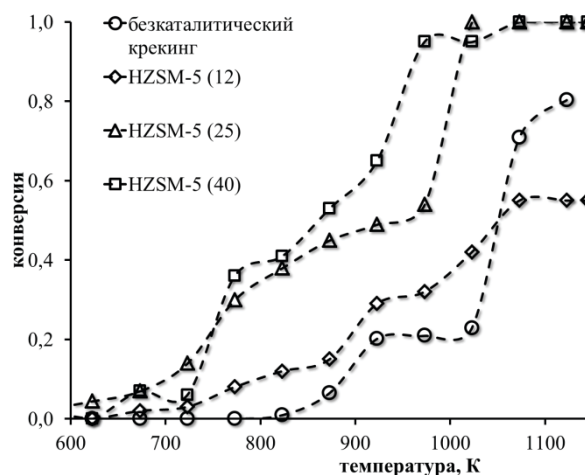


Рис. 2. Конверсия пропана на цеолитных каталитических системах типа HZSM-5

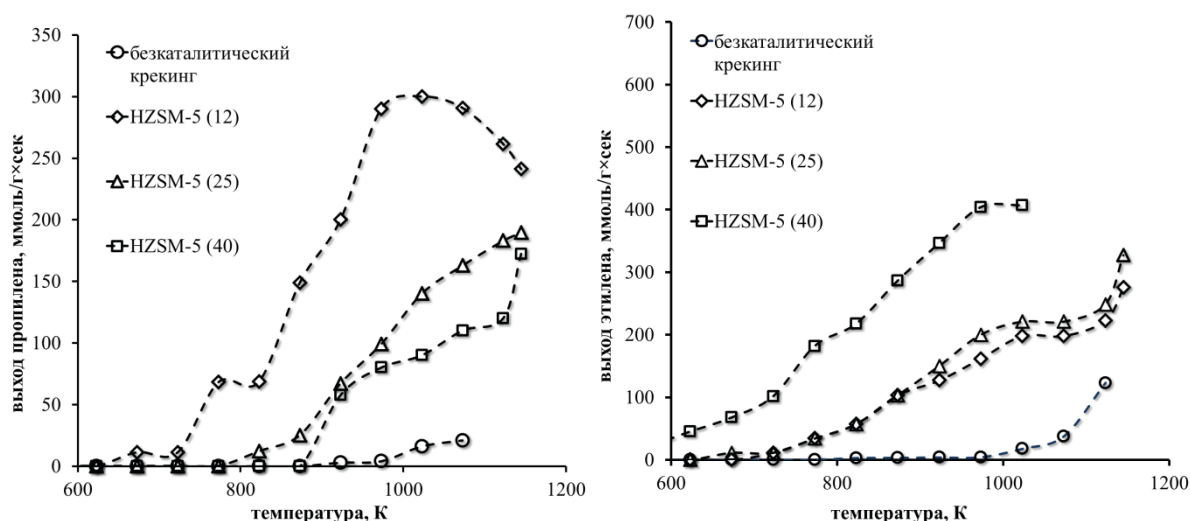


Рис. 3. Выход целевых продуктов на цеолитных каталитических системах типа HZSM-5

Полученные данные свидетельствует о разных каталитических процессах крекинга пропана на цеолитах HZSM-5: катализатор HZSM-5(12) способствует образованию пропилена (HZSM-5(12)>HZSM-5(25)>HZSM-5(40)), тем самым провоцируя протекание реакции крекинга пропана по механизму дегидрирования (реакция 1). Катализатор HZSM-5(40) приводит к образованию этилена (HZSM-5(40)>HZSM-5(25)>HZSM-5(12)) по деструктивно-механизму (реакция 2). Высокий выход этилена указывает на свободнорадикальный механизм протекания крекинга пропана, приближенному

к термическому разложению, а высокий выход пропилена — на карбеновый механизм каталитического крекинга.

Выявлено, что максимальная доля поверхностного углерода наступает при максимальной температуре процесса крекинга пропана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта на выполнение проекта Минобрнауки России № 0706-2020-0026.

Литература

- [1] Markova E.B., Lyadov A.S., and Kurilkin V.V. J. Physical Chemistry A. 90 (2016) 1754–1759.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

Марцинкевич Е.М., Афаунов А.А., Турищева Е.Е., Брук Л.Г., Флид В.Р.

*МИРЭА – Российский технологический университет, Россия, г. Москва.
E-mail: rector@mirea.ru.*

Исследования, посвящённые образованию углерод-углеродной связи, в настоящий момент, являются очень перспективными. Данные процессы позволяют получать ценные органические соединения разветвленного строения. Реакция альдольной конденсации является прекрасным инструментом, для создания таких соединений. Широкий набор продуктов позволяет расширить область возможных применений. Так, продукты альдольной конденсации часто используются в фармацевтическом производстве, используются для получения важных соединений для промежуточного синтеза более сложных химических соединений, которые также могут найти свое применение в качестве добавок к моторному топливу с целью повышения октанового числа.

На данный момент в литературе представлены высокоэффективные гомогенные системы [1] для реализации таких реакций, однако, гомогенный катализ имеет более сложное технологическое решение, так как требуется дополнительное очищение продуктов [2]. В данном исследовании изучена возможность применения гетерогенного катализа. Исследована возможность гомо-конденсации метилэтилкетона и пропионового альдегида.

В ходе работы для альдольной конденсации пропаналя в качестве катализаторов были проверены следующие системы: АК на TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, акти-

вированным угле (АУ-СКТ). Исследование проводили в интервале температур 110–250 °С в проточном реакторе. Показано влияние носителя и количества аминокислоты на маршрут протекания реакции. Оптимальные условия процесса устанавливали с помощью физико-химических методов анализа. Идентификацию проводили при использовании ЯМР и хромато-масс-спектрометрии.

Показано, что процесс с максимальной селективностью по 2-метил-2-пентеналу (98 %) протекает с использованием 5 % АК/TiO₂ при температуре 125 °С, при этом конверсия пропионового альдегида составляет 40 %, увеличения конверсии можно добиться при использовании рецикла в системе. Установлена зависимость конверсии реагентов и селективности процесса от природы катализатора и температуры.

Литература

- [1] Дашко Л.В., Дмитриев Д.В., Флид В.Р. Кросс-альдольная конденсация ацетальдегида и формальдегида в присутствии бифункциональных систем // Вестник МИТХТ, 2009, Т. 4, №4. С. 49.
- [2] Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г., Дашко Л.В., Афаунов А.А., Флид В.Р., Седов И.В. Каталитические реакции гомо- и кросс-конденсации этанала и пропаналя // Нефтехимия, 2018, Т. 58, №6, с. 686–689.

СИНТЕЗ ОКСИДА НИКЕЛЯ С ВЫСОКОЙ ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ

Меледин А.Ю., Никитин К.А., Афинеевский А.В., Брусов В.В.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново. E-mail: meledin.artem14@gmail.com.

В настоящее время современная крупнотоннажная химическая промышленность базируется на каталитических процессах, которые позволяют не только ускорить ход реакции, но и увеличить выход продукта. Современная наука и производство предъявляет ряд требований для качественных катализаторов, основными из которых являются, большая удельная площадь поверхности, селективность и устойчивость катализатора. Целью данной работы был синтез оксида никеля с увеличенной удельной площадью поверхности, чтобы в последствии получить массивный никелевый катализатор с заданными характеристиками.

Для синтеза использовался 10 % водный раствор нашатырного спирта, в котором растворяли 6-ти водную соль гексагидрата нитрата никеля в раз-

личных молярных соотношениях. Полученный раствор выстаивали в течение 24 ч, далее выпаривали при 200 °С, затем прокаливания при 470 °С.

Исследования удельной поверхности образцов проводилась при помощи низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ на приборе «Sorbi-MS».

Таблица. Сравнение удельной поверхности образцов

| Образец | Удельная поверхность, м ² /г |
|---|---|
| 5 моль NH ₃ +Ni(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O | 52,3 ± 0,5 |
| 6 моль NH ₃ +Ni(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O | 41,3 ± 0,4 |
| 12 моль NH ₃ +Ni(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O | 40,3 ± 0,4 |
| Чистый оксид никеля | 19,4 ± 0,5 |

Из данной таблицы можно сделать вывод, о том, что прекурсоры с NH₄OH·H₂O имеют большую удельную поверхность по сравнению с чистым оксидом никеля.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретическая часть выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных – кандидатов наук (проект МК-771.2020.3). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2020 (№ 20-03-460-28).

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ЭТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ЦИКЛОГЕКСЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Нагиева М.В., Гейдарли Г.З., Расулов Ч.К.

Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамада-лиева НАНА, Азербайджанская Республика, г. Баку.

E-mail: mehri.nagieva@mail.ru.

Химия фенольных соединений является одной из быстроразвивающихся областей современной науки. На сегодняшний день большой интерес направлен на изучение химии алкилфенолов и их производных. При-

сутствие в их структуре алкилфенольных функциональных групп позволяет проводить реакции ацилирования, олигомеризации, полимеризации, сополимеризации и конденсации с получением технически ценных продуктов [1, 2].

Алкилфенолы считаются наиболее важными классами антиоксидантов. Аминосодержащие антиоксиданты по сравнению с алкилфенолами применяются более широкомасштабно, но также стоит подчеркнуть и незаменимую роль алкилфенолов в процессе получения светлых и бесцветных полимерных материалов и каучуков [3].

Для реакций алкилирования применяются кислотные катализаторы. Традиционными катализаторами для процесса алкилирования являются AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 и другие кислоты Льюиса; H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF и другие кислоты Бренстена; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -содержащие катализаторы.

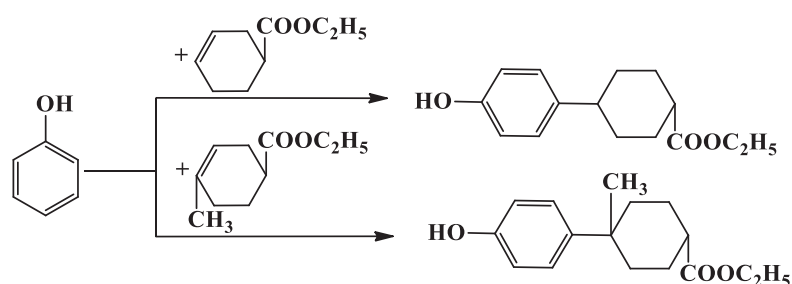
Представленная работа посвящена поиску новых каталитических систем, которые позволяют проводить синтез в более мягких условиях, обеспечивая наибольший выход и селективность целевого продукта, образующегося в процессе циклоалкилирования фенола этиловыми эфирами циклогексенкарбоновых кислот.

В процессе алкилирования в качестве исходного сырья были использованы фенол, этиловые эфиры циклогексен- и 4-метилциклогексенкарбоновых кислот, а в качестве катализатора применяли катионит КУ-23 и цеолит-У, пропитанный ортофосфорной кислотой.

Катионит КУ-23 (модификация 10/60 (ГОСТ 20298)) радиус пор – 250–600 Å, этот размер пор обеспечивает высокую эффективность диффузии реагентов (фенол, эфир), этот фактор в свою очередь позволяет достигать высокую скорость превращения исходных компонентов в целевой продукт; катализатор термически стабилен до 170 °С.

Катализатор цеолит-У, пропитанный ортофосфорной кислотой был приготовлен по следующей методике: алюмогель и промышленный катализатор крекинга ДА-250 (фирма “Grace Davison”) ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$, степень ионного обмена 97 %) тщательно перемешиваются. Полученная масса просеивается через сито диаметром 1,6 мм, затем полученные частицы прокаливают. Далее катализатор промывают 10 %-ой (по P_2O_5) ортофосфорной кислотой и выпаривают; после сушки при 100 °С температуру поднимают непрерывно от 200 до 600 °С, продолжают прокалику. Полученный катализатор далее применяют в процессе алкилирования.

Взаимодействие фенола этиловыми эфирами циклогексен- и 4-метилциклогексенкарбоновыми кислотами в присутствии КУ-23, или цеолит-У, пропитанного ортофосфорной кислотой осуществлялись по ниже приведенной схеме, в результате реакции образуются пара-замещенные фенолы.



Физико-химические показатели и результаты элементного анализа синтезированных этиловых эфиров 4-гидроксифенилциклогексан- и 4(4-гидроксифенил)-4'-метилциклогексанкарбоновых кислот приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики этиловых эфиров 4-гидроксифенилциклогексан- и 4(4-гидроксифенил)-4'-метилциклогексанкарбоновых кислот

| Структурная формула | Ткип. 5 мм рт.ст., °C | η_D^{20} | ρ_4^{40} | Мол. масса | Вычислено, % Найдено, % | |
|---------------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------------------|------------|
| | | | | | С | Н |
| | 173–176 | 1,4976 | 1,0365 | 248 | 72,5 71,8 | 8,0 7,7 |
| | 183–187 | 1,5030 | 1,0426 | 262 | 73,3 72,8 | 8,4 8,1 |

В таблице 2 приведены выходы, селективности и состав продуктов при оптимальных условиях для процесса циклоалкилирования фенола этиловым эфиром 4-метилциклогексанкарбоновой кислоты в присутствии известных и предложенных нами катализаторами.

Из таблицы видно, что применение предложенных (КУ-23, или цеолит-У, пропитанный ортофосфорной кислотой) в отличие от известных катализаторов, позволяет осуществлять реакции в более «мягких» условиях (110–115 °C, 4–4,5 часов, фенол:эфир 1:1 моль/моль, количество катализатора 7–10 %) с достижением наибольшего выхода целевого продукта (76,1–78,3 %) и селективности (91,9–95,7 %).

Таблица 2. Сравнительные показатели реакций циклоалкилирования фенола этиловым эфиром 4-метилциклогексенкарбоновой кислоты в присутствии разных кислотных катализаторов

| Условия | NaHSO ₄ (изв.) | КУ-2 (изв.) | КУ-23 | Seolit-Y +H ₃ PO ₄ |
|--|------------------------------|----------------|-------|---|
| Температура, °С | 110 | 120 | 115 | 110 |
| Продолжительность, ч | 5 | 6 | 4,5 | 4 |
| Фенол:эфир, моль/моль | 2:1 | 1:1 | 1:1 | 1:1 |
| Количество катализатора, % | 12 | 10 | 10 | 7 |
| Состав продуктов реакций циклоалкилирования, % масс. | | | | |
| Циклоалкилфениловый эфир | 2,1 | 2,3 | 1,3 | — |
| 2-Моноциклоалкилфенол | 1,9 | 2,5 | 1,6 | 1,4 |
| 4-Циклоалкилфенол | 86,7 | 85,8 | 91,0 | 94,4 |
| 2,4-Ди-циклоалкилфенол | 2,6 | 2,2 | 1,2 | 0,8 |
| 2,6-Ди-циклоалкилфенол | 1,8 | 2,0 | 0,9 | 0,7 |
| 2,4,6-Три-циклоалкилфенол | 3,3 | 3,1 | 2,7 | 1,9 |
| Остаток | 1,6 | 2,1 | 1,3 | 0,8 |
| Выход, % | 63,3 | 66,2 | 71,6 | 78,3 |
| Селективность, % | 87,3 | 85,4 | 91,9 | 95,7 |

Литература

- [1] Belyaev V.N., Shchukina O.V., Yashin A.Ya. // Russian Chemical Bulletin. **2019**. V. 68. N 12. P. 2325–2330.
- [2] Amirfirouzkhani H., Kharat A.N. // Separation and purification technology. **2018**. V. 196. P. 132–139.
- [3] Zhan W., Jia D., Jin Y.L. // Industrial Lubrication and Tribology. **2020**. V. 72. N 1. P. 46–53.

ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОЛОНН СИНТЕЗА АММИАКА С РАДИАЛЬНЫМ ХОДОМ ГАЗА

Нефедова Н.В., Попов И.О., Сурманов И.В.

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

Производство синтетического аммиака является многотоннажным производством, поэтому даже небольшие усовершенствования процесса дают

большой экономический эффект. Одним из наиболее рациональных путей интенсификации химических производств, не требующих больших капитальных затрат, является совершенствование существующих и разработка новых, более оптимальных катализаторов. Интенсивные исследования по разработке эффективных катализаторов синтеза аммиака как для условий, применяемых в настоящее время, так и для более низких температур и давлений, проводятся в нашей стране и за рубежом. В связи с реконструкцией колонн синтеза и переходом с насадок аксиального на насадки радиального типа отпала необходимость в катализаторах, обладающих высокой механической прочностью, таких как отечественный стандартный железный катализатор СА-1. В настоящее время в промышленности используют схему среднего давления (30 МПа) для синтеза аммиака и плавеный четырежды промотированный (оксидами алюминия, калия, кальция, кремния или магния) железный катализатор, однако в связи с переходом на насадки с радиальным ходом газа появилась возможность перехода к схеме низкого давления (10 МПа), что позволит применять менее прочный и низкотемпературный катализатор. Лачиновым С.С. с сотрудниками предложено модифицировать стандартный катализатор с классическим элементом железом оксидами молибдена и вольфрама. Катализатору присвоена марка МВ-5. Использование этих добавок дает возможность увеличить как производительность, так и удельную активность. Содержание аммиака в потоке газа после катализатора при 350 °С для железомолибденовольфрамового образца на 60 % относительных выше, чем имеет место для стандартного СА-1. При температурах синтеза 400–450 °С катализатор МВ-5 превосходит стандартный катализатор на 10–20 % относительных по содержанию аммиака.

Наряду с традиционно дробленным оксидным катализатором, выпускаемым в виде зерен неправильной формы, отечественной промышленностью производится гранулированный оксидный катализатор СА-КЖ округлой формы и предварительно восстановленный катализатор СА-1В. Среди зарубежных фирм производителей катализаторов синтеза аммиака ведущими являются фирмы ICI, M.W. Kellogg Co., Halder Topsoe A/S и Ammonica Casale SA. Фирма Halder Topsoe A/S уже в течение 60 лет изготавливает два типа катализаторов: оксидный КМ и предварительно восстановленный КМР. При использовании катализатора КМР процесс выходит на стабильный режим работы через 1,5 суток. Срок службы этого катализатора, как правило, превышает 10 лет.

Китайскими учеными разработаны катализаторы типа А-110, А-301 на основе FeI-хО, которые выпускаются в оксидной и предварительно восстановленной форме и отличаются низкой себестоимостью. По техническим характеристикам снижение содержания оксида алюминия с 2,4–

3,8 % до 1,9–2,4 % в китайских образцах позволяет увеличить первоначальную активность и ускорить восстановление катализатора при пуске колонны синтеза аммиака. Опыт эксплуатации колонн синтеза аммиака (КС) с радиальной насадкой и оксидным катализатором китайского производства показал, что сопротивление в конце срока использования увеличилось в КС практически в 2 раза, а производительность снизилась на 35–40 %.

Одной из важных характеристик качества внедряемого в промышленность катализатора является срок его службы, в значительной мере определяемый его устойчивостью к действию кислородосодержащих ядов и перегревам.

С учетом возможных условий эксплуатации различных марок катализаторов по специально разработанной методике РХТУ им. Д.И. Менделеева на установке высокого давления определялась устойчивость образцов к воздействию кислородосодержащих соединений и перегревам. Функцией отклика устойчивости катализатора выбрана активность – содержание аммиака в отходящем из колонны синтеза газе. Исследования проводились на используемых в настоящее время катализаторах производства России – СА-КЖ, Дании – КМ, Украины – СА-С, Китая – А-110(1), А-110(2), А-310-2 и разработанном в РХТУ – МВ-5. Устойчивость к действию кислородосодержащих соединений определялась путем отключения очистки высокого давления азотоводородной смеси (АВС) в течение 20 часов при температуре 475 °С. После чего, не переходя на чистую АВС, устанавливалась активность катализатора в интервале от 400 до 500 °С при давлениях 10 и 20 МПа. По отношению полученных значений к исходным (чистая АВС) оценивали степень отравления. Для образцов СА-КЖ, КМ, СА-С и МВ-5 снижение активности от действия ядов составило от 5 до 7 %, а для китайских – 9–10 %. Активация отравленных образцов осуществлялась в потоке чистого газа в течении 4-х часов. Достичь первоначальной активности не удалось для всех изученных образцов: снижение для образцов СА-КЖ, КМ и МВ-5 составило 2–3 %, а для китайских катализаторов – 4–6 %.

Влияние перегрева на устойчивость катализаторов устанавливалось путем сравнения активности катализаторов при температурах от 400 до 500 °С до и после повышения температуры в слое катализатора до 5750 С с последующей выдержкой в течение 2-х часов. Потеря активности у образцов СА-КЖ, КМ, МВ-5 составила 4–5 %, СА-С – 6 %, у китайских от 8 до 12 %. После возвращения к нормальному режиму образцы СА-КЖ, КМ и МВ-5 восстановили практически свою активность, а у СА-С и китайских потеря активности составляла 4–6 %.

Зависимости активности китайских образцов после воздействия кислородосодержащих соединений показала, что их нельзя восстанавливать в условиях повышенного содержания CO , CO_2 , H_2O , даже небольших, таких как 15–20 ppm. Образец катализатора А-101(1) – лучший из исследованных, снижает активность под воздействием кислородсодержащих веществ при температуре 400 °С в 2 раза больше, по сравнению с отечественным аналогом и не восстанавливает активность после отравления при 500 °С. После перегрева при 575 °С первоначальная активность образца А-101 не восстанавливается во всем диапазоне исследований в отличие от отечественного катализатора СА-КЖ.

Перспективный катализатор МВ-5 сравнили со стандартным СА-1, перегрев проводился при температуре 700 °С в течение 5 часов при давлении 3 МПа и объемной скорости азотоводородной смеси 15000 ч⁻¹. После перегрева вновь проводили определение активности при стандартных условиях: давлении 30 МПа, в интервале температур 500–350 °С и объемной скорости 15000 ч⁻¹. Активность обоих сравниваемых образцов снизилась, однако и после перегрева активность образца МВ-5 оставалась выше активности катализатора СА-1, что свидетельствует о большей термической устойчивости железомолибденовольфрамового образца.

Кроме того, изучение процесса восстановления катализатора, модифицированного молибденом и вольфрамом показало, что процесс восстановления начинается на 50–70 градусов ниже начала восстановления катализатора СА-1 и заканчивается уже при 475 °С, в то время как у СА-1 при 525 °С, т.е. восстановление МВ-5 проходит легче и при более низкой температуре [1].

Литература

- [1] Нефедова Н.В., Михайличенко А.И. Катализаторы синтеза аммиака на основе железа, модифицированного молибденом и вольфрамом. Международная научно-практическая конференция. Рений, вольфрам, Сб.тез. докладов 2016 г., Москва, с. 105–108.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Никитин К.А., Афинеевский А.В., Меледин А.Ю., Брусов В.В.

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

E-mail: kirillnikitin09@gmail.com.

На сегодняшний день катализ и катализаторы очень плотно вошли не только в промышленную химию, но и в жизнь человека. Производство катализаторов весьма дорогой и высокоотходный процесс, требующий большого количества времени. Именно по этим причинам, современная наука старается найти новые подходы для синтеза не только катализаторов, но и их прекурсоров. Одним из таких методов является механоактивация (МА).

Одним из стандартных методов исследования морфологии поверхности твердотельных объектов является растровая электронная микроскопия, которая признана во всем мире. С помощью этого метода было исследовано влияние МА на морфологию поверхности прекурсоров нанесенных на силикагель никелевых катализаторов для процессов жидкофазной гидрогенизации непредельных углеводородов и нитросоединений.

Сами прекурсоры были синтезированы при различных режимах МА, что по разному влияло на их каталитическую активность, поверхность и размер частиц. МА производилась на мельнице планетарного типа, что является стандартом для такого рода разработок. Так же для сравнения были синтезированы перкурсоры при помощи обычного просеивания реагентов сквозь сито и смешенные при помощи ступки и пестика.

По данным растровой электронной микроскопии можно сделать вывод об увеличении микродефектов на поверхности катализатора и уменьшении размера частиц с увеличением времени обработки. Что в свою очередь может привести к увеличению не только удельной поверхности катализатора, но и его каталитической активности.

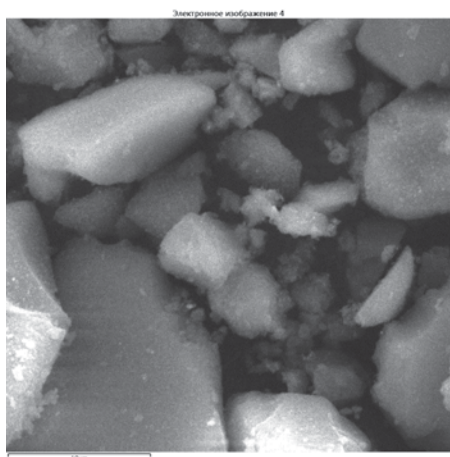


Рис. 1. Микрофотография просеянного никелевого катализатора с массовой долей никеля 25 % растрового электронного микроскопа VEGA 3 SCAN

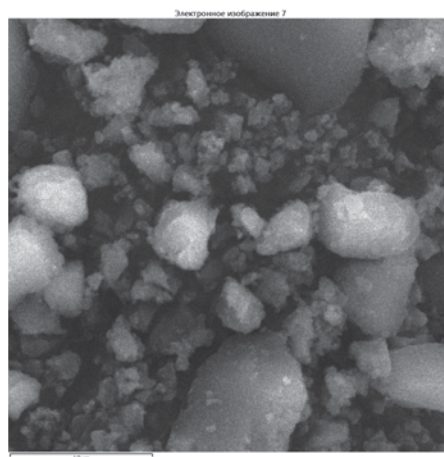


Рис. 3. Микрофотография никелевого катализатора с режимом МА 60 с/40 Гц с массовой долей никеля 25 % растрового электронного микроскопа VEGA 3 SCAN

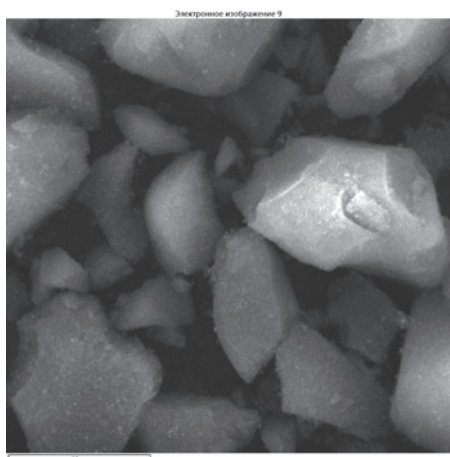


Рис. 2. Микрофотография смешенного в ступке никелевого катализатора с массовой долей никеля 25 % растрового электронного микроскопа VEGA 3 SCAN

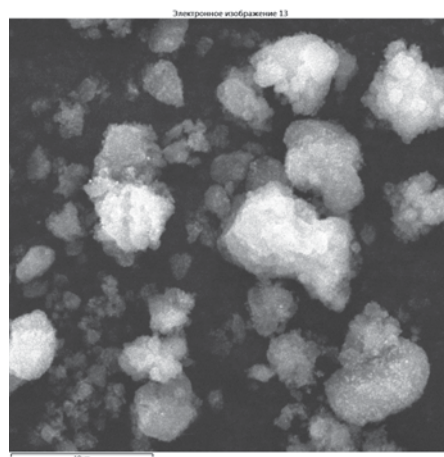


Рис. 4. Микрофотография никелевого катализатора с режимом помола 120 с/40 Гц с массовой долей никеля 25% растрового электронного микроскопа VEGA 3 SCAN

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретическая часть выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных – кандидатов наук (проект МК-771.2020.3). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2020 (№ 20-03-460-28).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО КРАСИТЕЛЯ НА КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ МЕМБРАНАХ С НАНЕСЕННЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА

Ньян Хтет Лин., Яровая О.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, г. Москва.

E-mail: nyanhtetlinmuctr.1990@gmail.com, ovyarovaya@gmail.com.

В современном мире катализ играет решающую роль во многих отраслях промышленности: химической, металлургической, пищевой и др. Он включает в себя понимание термодинамики, кинетики, электронного взаимодействия, кристаллической структуры, конструкции реактора и пути развития каталитического процесса. Это междисциплинарная область, в которой инженеры, химики и материаловеды трудятся для успешной реализации всего процесса, начиная с подготовки катализатора до конечного использования в химической реакции [1]. На сегодняшний день внимание исследователей привлекает синтез дешевых и эффективных катализаторов на основе смеси оксидов марганца и кобальта для их дальнейшего использования во многих каталитических реакций, в частности реакций окисления органических соединений в разбавленных водных растворах [2–3]. Однако представляет интерес получение на их основе покрытия, в частности нанесенных слоев, на поверхности микропористых керамических мембран [4]. Для этого необходимо установить взаимосвязь между основными коллоидно-химическими свойствами золь, условиями нанесения и свойствами конечных слоев. Таким образом, целью данной работы являлось получение каталитически активных слоев на поверхности керамических трубчатых мембран с использованием смеси агрегативно устойчивых золь оксида кобальта и диоксида марганца, и оценка их применимости для очистки сточных вод от органических загрязнителей на примере красителя метиленового синего.

Золи оксида кобальта и диоксида марганца были синтезированы по методикам, описанным в работах [5, 6]. Для получения золь диоксида марганца были выбраны два реагента, которые добавлялись в раствор перманганата калия при быстром перемешивании: хлорид марганца

и пероксида водорода. Для получения нанесенных слоев использовали золь, полученный путем смешивания свежесинтезированных золь Co_3O_4 и MnO_2 , синтезированных по разным методикам (в дальнейшем индекс «М» обозначает, что при получении слоев использовали золь MnO_2 , синтезированный в присутствии хлорида марганца, а индекс «Н» – при получении слоев использовали золь MnO_2 , синтезированный в присутствии пероксида водорода). Было подобрано объемное соотношение золь, при котором система сохраняет свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель. Полученные золи представляли собой темно-коричневые опалесцирующие жидкости. Было установлено, что частицы заряжены отрицательно, а ζ -потенциал, рассчитанный по уравнению Гельмгольца-Смолуховского составил $-(13-14 \text{ мВ})$. Измерения проводили на анализаторе «PhotocorCompact Z» (Россия).

Таблица 1. Свойства смесей золь, полученных по различным методикам

| Образец | Состав смеси золь | Массовое соотношение $[\text{Co}_3\text{O}_4]:[\text{MnO}_2]$ | | pH золь | ζ -потенциал частиц, мВ | Средний гидродинамический радиус частиц, нм |
|---------|--|---|---|---------|-------------------------------|---|
| М | $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{М})$ | 4 | 1 | 4,49 | – 14 | 273 |
| Н | $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2(\text{Н})$ | 4 | 1 | 9,14 | – 13 | 81 |

Для получения функциональных слоев на поверхности керамических трубчатых мембран из оксида алюминия был выбран аналог метода нафилтрования, описанного подробно в работе [5]. Объем золя, пропускаемого через подложку, подбирали на основании теоретических расчетов, затем корректировали на основании полученных экспериментальных результатов. Мембраны с нанесенными слоями сушили при комнатной температуре. Морфологию подложек и нанесенных слоев оценивали по микрофотографиям, полученным с помощью сканирующего микроскопа JSM 6510 LV SSD X-MAX (JEOL Oxford Instruments, Великобритания) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Анализ микрофотографий показал, что частицы оксида алюминия, из которого сформирован носитель, покрыты равномерным слоем нанесенных компонентов толщиной около 2 мкм, трещин на поверхности не наблюдается. Рентгено-флуоресцентный анализ поверхности мембраны подтвердил наличие в нанесенном слое как марганца, так и кобальта.

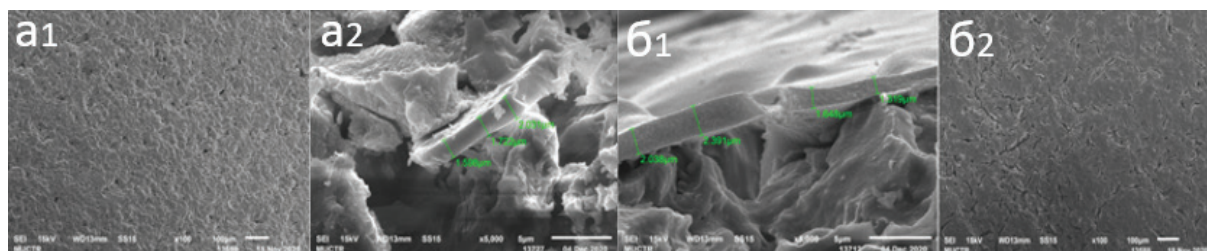


Рис. 1. Микрофотография поверхности (слева $\times 100$) и скола (справа $\times 5000$) нанесенного слоя $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$, а₁ и а₂) Образец «М»; б₁ и б₂) Образец «Н»

Таблица 2. Данные результатов РФЛА о содержании химических элементов нанесенных компонентов на поверхности мембран

| Образец | Элемент, вес % | | | | | |
|---------|----------------|-------|------|------|-------|-------|
| | Mn | Co | Al | Si | O | C |
| М | 7,54 | 35,67 | 2,44 | 0,75 | 41,80 | 11,39 |
| Н | 2,19 | 43,03 | 2,38 | 0,72 | 38,48 | 13,08 |

Полученные мембраны с массой нанесенного слоя 10 мг были испытаны в реакции разложения органических красителей в реакторе периодического действия с рабочим объемом 250 мл. В качестве модельной системы был выбран раствор метиленового голубого с начальной концентрацией 1,2 мг/л. Реакцию проводили в присутствии H_2O_2 с концентрацией 0,4 М при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве контроля была выбрана оптическая плотность раствора. Результаты экспериментов показали, что при использовании образцов мембран «М, Н» полное обесцвечивание раствора происходит через 210 минут. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии «Квант Z.ЭТА» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева было показано, что содержание каждого из металлов в реакционной смеси после проведения реакции для обоих опытов не превышает 3 мг/л. Полученные результаты показали, что данные мембраны могут быть использованы многократно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 046-2018.

Литература

- [1] Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // Каталитическая химия (Часть-1, основной катализ). **2014**. 112 с.
- [2] Han W.L., Hong Q.S., Archana Patel. et al. // Excellent performance of mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanoparticles in heterogeneous activation of peroxydisulfate for phenol degradation in aqueous solutions. *Applied Catalysts B: Environmental*. **2012**. V. 127. P. 330–335.
- [3] Alwin D.S., Vedhi C. // Synthesis of nano Co_3O_4 - MnO_2 - ZrO_2 mixed oxides for visible-light photocatalytic activity. *International journal of advance research in science and engineering*. **2017**. Volume №. (06). Issue №. (01). pp. 613–623.
- [4] Yang Guo., Bing B.X., Fei Qi. A Novel Ceramic Membrane Coated with MnO_2 - Co_3O_4 Nanoparticles Catalytic Ozonation for Benzophenone-3 Degradation in Aqueous Solution: Fabrication, Characterization and Performance. // *Chemical Engineering Journal*. **2016**. V. 287. P. 381–389.
- [5] Афанасьев А.М., Яровая О.В. Применение водных дисперсий наночастиц Co_3O_4 для получения каталитических активных мембран. 04.04.01: Дип... работа: Российский химико-технологический университет имени Менделеева (РХТУ). Москва, **2020**. 98 с.
- [6] Дони́на М.В., Дони́на М.В., Яремчук М.С., Мотузенко Н.Д., Буйнова Е.В., Яровая О.В., Аунг Ко Зо. Получение агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц диоксида марганца и исследование их агрегативной устойчивости // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. **2019**. Т. 2а. С. 169–169.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОМОРФНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ Ti/Se ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАСТВОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Овчинников Н.Л.¹, Кочкина Н.Е.², Виноградов Н.М.¹, Бутман М.Ф.¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново.

E-mail: ovchinnikovnl_1972@mail.ru.

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Россия, г. Иваново.

Оксид титана (TiO_2) представляет собой интенсивно изучаемый высокоэффективный фотоактивный материал и фотокатализатор [1]. Для улучше-

ния фотоактивности TiO_2 в литературе предложены методы синтеза, основанные как на модификации морфологии материала, так и на допировании TiO_2 различными элементами. Например, в биомиметическом методе используются природные темплаты, в частности целлюлоза, которые позволяют формировать фотокаталитические частицы с иерархической структурой. Допирование TiO_2 ионами металлов снижает вероятность рекомбинации электрон-дырка и улучшает межфазный перенос заряда, тем самым увеличивая эффективность фотокатализатора. Среди ряда фотокаталитических систем, представляющих собой смеси TiO_2 с различными оксидами, CeO_2 является особенно привлекательной допирующей добавкой благодаря его стабильности при высоких температурах, высокому УФ-поглощению, оптической прозрачности в видимом спектральном диапазоне, химической стабильности и окислительно-восстановительной способности. Известно, что наиболее распространенным методом получения Ti/Ce оксидов является золь-гель синтез. В литературе существует крайне ограниченное число работ, посвященных биотемплатному синтезу Ti/Ce оксидов.

Цель настоящей работы состояла в получении высокоэффективных фотокатализаторов биотемплатным методом с использованием гидроксокомплексов титана и церия в качестве раствора прекурсора для насыщения коротких льняных волокон, а также оценке влияния малых добавок соли церия в раствор прекурсора на морфологию, фазовый состав, текстурные характеристики и фотокаталитическую активность синтезированных биоморфных систем.

В данном исследовании биотемплат – короткое льняное волокно – был пропитан растворами прекурсора (смешанный раствор гидроксокомплексов титана с концентрацией по Ti^{4+} 0,56 М и раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствующей концентрации, позволяющей получить 3 и 5 мас.% CeO_2 в конечных катализаторах) в автоклаве в течение 5 часов при 115 °С и давлении 170 кПа. За пропиткой следовало центрифугирование и сушка. Прокаливание пропитанных биотемплатов в печи при температуре 600 °С на воздухе завершало синтез волокнистых фотокатализаторов. Оксиды Ti/Ce обозначены как $\text{TiO}_2 - 3\% \text{ Ce}$ и $\text{TiO}_2 - 5\% \text{ Ce}$, где 3 и 5 мас.% составляли концентрации $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворах прекурсора.

С целью выявления влияния малой добавки церия в составе гидроксокомплексов титана на морфологию, текстуру и структуру всех фотокатализаторов полученные системы исследованы методами СЭМ и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Результаты изучения методом СЭМ морфологии биоморфных TiO_2 , $\text{TiO}_2 - 3\% \text{ Ce}$ и $\text{TiO}_2 - 5\% \text{ Ce}$ представлены на рис. 1.

Частицы всех фотокатализаторов имеют сходную волокнистую структуру, повторяющую текстуру льняного темплата. Образцы состоят

из агломерированных в продольном направлении кристаллитов с порами разного размера между ними.

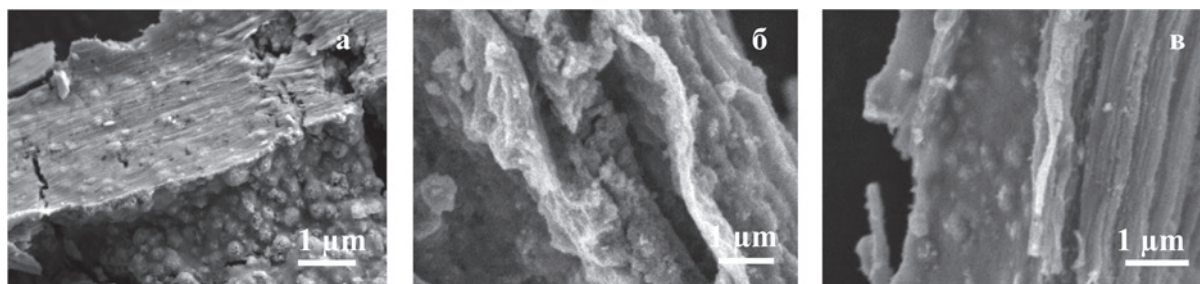


Рис. 1. СЭМ изображения волокнистого TiO_2 (а), TiO_2 – 3 % Ce (б), TiO_2 – 5 % Ce(в)

Результаты исследования пористости фотокатализаторов методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота приведены на рис. 2 и в таблице 1.

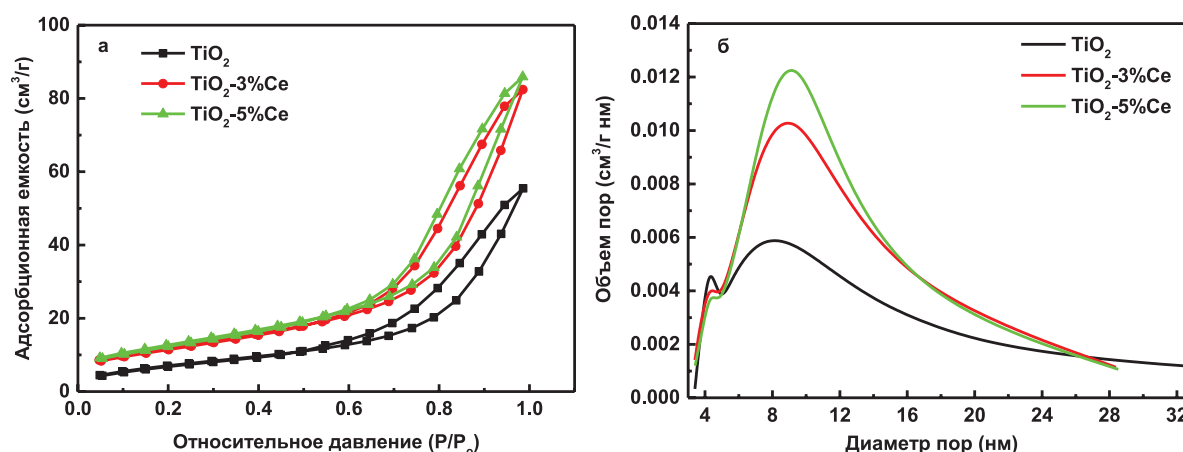


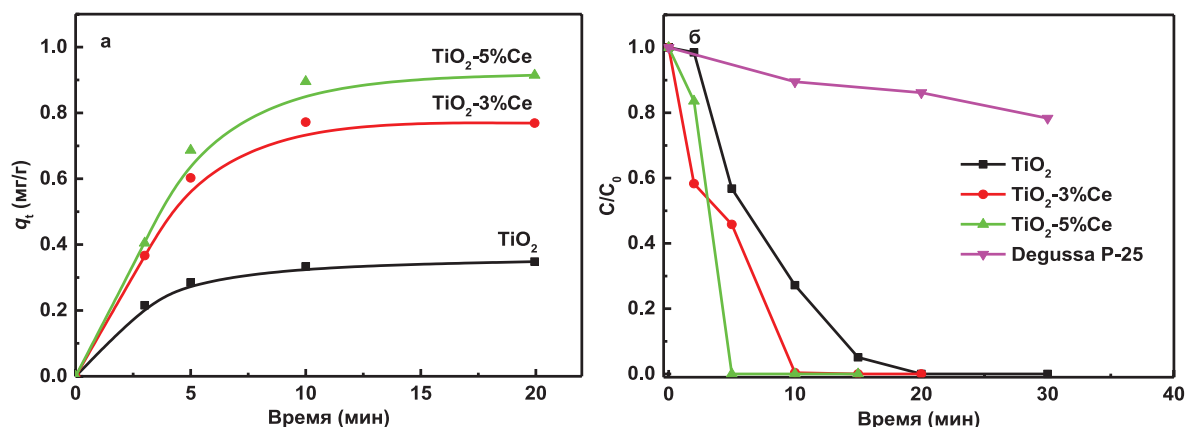
Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и распределение пор по размерам для волокнистых образцов чистого TiO_2 и TiO_2 -хCe

Как видно, все представленные изотермы адсорбции азота относятся к IV типу и обладают петлей гистерезиса типа H3 (согласно классификации IUPAC), типичной для мезопористых материалов. Применение смешанного Ti-Ce раствора гидроксокомплексов в синтезе биоморфных фотокатализаторов приводит к увеличению удельной площади их поверхности и пористости. Значения всех параметров, характеризующих текстурные свойства изученных материалов (табл.1), возрастают с повышением концентрации Ce.

На рис. 3 представлены кинетические кривые адсорбции (а) и фотокаталитического разложения (б) красителя Родамина Б полученными

Таблица 1. Данные порометрии для волокнистых TiO_2 и TiO_2 -хСе образцов

| Образец | $S_{\text{ВЕТ}}$ (Мезо)($\text{м}^2/\text{г}$) | $V_{\text{ВЛН}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) | V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$) | D_p (нм) |
|---------------------------------|--|---|---|------------|
| TiO_2 | 27,09 | 0,088 | 0,086 | 7,69 |
| $\text{TiO}_2 - 3\% \text{ Ce}$ | 42,92 | 0,122 | 0,128 | 9,42 |
| $\text{TiO}_2 - 5\% \text{ Ce}$ | 45,95 | 0,127 | 0,133 | 9,39 |

**Рис. 3.** Кинетические кривые адсорбции при 25 °С красителя Родамина Б волокнистыми фотокатализаторами (а) и фотокаталитического разложения красителя под действием УФ-излучения (б)

биоморфными образцами TiO_2 , $\text{TiO}_2 - 3\% \text{ Ce}$ и $\text{TiO}_2 - 5\% \text{ Ce}$. Количество Родамина Б, адсорбированного образцами $\text{TiO}_2 - 3\% \text{ Ce}$ и $\text{TiO}_2 - 5\% \text{ Ce}$, существенно выше, чем чистым TiO_2 (рис. 1а). Насыщение достигается примерно через 10 минут, а максимальные значения адсорбции увеличиваются от 0,34 до 0,77 и 0,91 мг/г для TiO_2 , $\text{TiO}_2 - 3\% \text{ Ce}$ и $\text{TiO}_2 - 5\% \text{ Ce}$, соответственно. Разложение красителя под действием УФ-облучения занимает на 50 и 75 % меньше времени в присутствии катализаторов $\text{TiO}_2 - 3\% \text{ Ce}$ и $\text{TiO}_2 - 5\% \text{ Ce}$ по сравнению с чистым TiO_2 , (рис. 1б). Отметим, что все материалы, синтезированные в данной работе, демонстрируют более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с коммерческим фотокатализатором Degussa P-25.

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

Литература

- [1] Liu Y., Li Z., Green M., Just M., Li Y.Y., Chen X. Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis. J. Phys. D: Appl. Phys. **2017**. V. 50. P. 193003.

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ С УЧЕТОМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН

Осадчий Ю.П.¹, Федосов С.В.¹, Маркелов А.В.¹, Осадчая Т.Ю.²

¹ФГБОУ ВО Ивановский государственный политехнический университет, Россия, г. Иваново. E-mail: osadchaiy-y@mail.ru.

²ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново.

В предлагаемой работе рассматриваются особенности обменных процессов в турбулентном пограничном слое у проницаемой поверхности и возможность и влияние катализатора на их интегральные коэффициенты переноса импульса, массы.

Массопередача в промышленных баромембранных аппаратах аппаратах, как правило, являются нестационарными процессами. При этом градиент скорости и поперечный поток вещества могут оказывать существенное влияние на значение коэффициентов переноса. Проникание очищаемого раствора через поры мембраны и диффузия частиц в ядро потока с поверхности раздела фаз существенно влияют на интенсивность массопередачи и, следовательно, на параметры пограничного слоя, который формируется с применением катализатора (например, ионов меди, цинка, кадмия) на межфазной поверхности [1–3]. Очевидно, что процессы ультрафильтрации растворов с высокой относительной проницаемостью компонентов при значительной степени их извлечения должны рассчитываться с привлечением моделей пограничного слоя, учитывающих вышеназванные возмущающие факторы.

Цель работы – разработать физико-математическую модель процесса разделения с учетом влияния пограничного слоя при турбулентном режиме течения на осадкообразование в ультраfiltре трубчатых мембранных модулей, адекватно описывающую имеющиеся экспериментальные данные и позволяющую сформулировать требования к режимам разделения и параметрам подобных аппаратов для повышения эффективности очистки стоков отделочных производств текстильных предприятий.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– проведены теоретическое исследование образования слоя осадка и его влияние на процесс разделения, методом микропроцессов [4], используя уравнения материального и энергетического балансов;

– проведены экспериментальные исследования закономерности изменения пограничного слоя в турбулентном потоке от скорости течения, температуры и длины мембранного модуля, а также его влияние на селективность и проницаемость.

За основу предлагаемой математической модели были приняты теоретические выкладки Ю.И. Дытнерского для процессов обратного осмоса и ультрафильтрации в полуволоконных и плоскостных аппаратах [2]. Как уже было сказано ранее, процесс образования осадка является нестационарным. Массоперенос через мембрану во многом зависит от распределения концентрации примесей в основном потоке жидкости, пограничном слое и пермеате. Концентрационное поле, в свою очередь, зависит от гидродинамической обстановки в потоке жидкости, которая сложилась к заданному моменту времени или пространства (например, длине мембранного трубчатого модуля). Следовательно, для решения задачи массопереноса необходимо найти распределение скоростей и определить величину пограничного слоя. В нашем случае, пограничный слой будет динамический, т.к. он характеризуется большим поперечным градиентом продольной составляющей скорости, под действием которого осуществляется поперечный перенос массы. Для описания указанного явления был использован метод микропроцессов, который позволяет разбить мембрану на элементарные участки. При этом граничные условия одного участка являются начальными для последующего.

Математическая модель процесса ультрафильтрации жидких высокомолекулярных водных растворов включает уравнение материального баланса раствора, пермеата и одного из компонентов смеси, а также уравнения сохранения энергии исходной смеси и пермеата. Математическая модель также включает: зависимости коэффициентов вязкости μ и диффузии D от температуры и состава смеси; уравнения регрессии проницаемости G и селективности ϕ мембран в зависимости от толщины слоя осадка, полученные путем математической обработки экспериментальных данных; уравнения состояния исходной смеси и пермеата; граничные и начальные условия [2, 3, 4].

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература

- [1] Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Процессы и аппараты химической технологии, учебное пособие для вузов. М.: Химия, **2011**. 1230 с.
- [2] Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, **1978**. 352 с.
- [3] Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, **1981**. 464 с.
- [4] Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В. Влияние потери давления на процесс ультрафильтрации отработанного моторного масла строительных машин // Вестник гражданских инженеров. **2013**. С. 73–77.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОБАЛЬТ-ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОДНОСТАДИЙНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА ИЗ СО И Н₂

Папета О.П., Зубков И.Н., Денисов О.Д., Лавренов С.А., 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: olga.papeta1996@gmail.com.

Ограниченность запасов и постоянные повышения цен на нефть, ведет к поиску альтернативных методов получения углеводородов топливного ряда. Промышленная технология ХТЛ позволяет получать синтетическое топливо высокого качества. Она включает в себя три стадии: получение синтез газа, оргсинтез углеводородов из СО и Н₂, вторичная переработка (крекинг, гидрокрекинг, изомеризация, алкилирование) продуктов, полученных на второй стадии [1].

Удешевить технологию возможно, за счет объединения второй и третьей стадии синтеза, используя бифункциональный катализатор, где помимо металлосодержащего компонента есть еще и кислотный компонент – цеолит. В порах цеолита углеводороды подвергаются вторичным превращениям с образованием бензиновой и дизельной фракций. Однако существенным недостатком цеолитов, является диффузионные ограничения транспорта крупных молекул в пористой системе. Это в свою очередь ведет к образованию большого количества углеводородов С₂-С₄. Решить сложившуюся проблему возможно за счет частичной деструкции цеолита, приводящей к образованию мезопор [2, 3].

Цель работы – исследование влияния щелочной обработки цеолитов Beta и ZSM-5 на каталитическую активность и состав продуктов бифункционального катализатора одnoreакторного получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша

Исходные цеолиты Beta (Si/Al=40,5, «Zeolyst International») и ZSM-5 (Si/Al = 40) производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» подвергали щелочной обработке 0,25М раствором NaOH для модифицирования пористой структуры. Катализаторы готовили методом механического смешивания, методика приготовления подробно описана в работе [4]. Для сравнения были приготовлены катализаторы на основе цеолитов Beta и ZSM-5 без обработки щелочью.

Активность полученных катализаторов определяли на лабораторной установке в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (10 см³) разбавленного кварцевой крошкой (30 см³) при температуре 240 °С, давлении 2,0 МПа и объемной скорости газа 1000 ч⁻¹, в течении 70–80 ч непрерывной работы. Активность катализаторов представлена в таблице 1.

Таблица. Каталитическая активность бифункциональных катализаторов (ОСГ = 1000 ч⁻¹, P = 2 МПа, t = 240 °С, H₂/CO = 2)

| Образец | Степень превращения CO, % | Селективность, % | | | | Производительность по углеводородам кг/(м ³ _{кат} ·ч) |
|---------|---------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|---|
| | | CH ₄ | C ₂ -C ₄ | C ₅₊ | CO ₂ | |
| 1 | 81,7 | 16,0 | 8,2 | 73,2 | 2,6 | 135,6 |
| 2 | 81,7 | 19,2 | 9,6 | 68,6 | 2,7 | 117,3 |
| 3 | 77,0 | 18,5 | 11,8 | 67,3 | 2,4 | 109,0 |
| 4 | 76,3 | 16,2 | 9,8 | 72,3 | 1,7 | 118,0 |

(1- катализатор с исходным цеолитом Beta, 2 – катализатор с обработанным цеолитом Beta 0,25 NaOH, 3– катализатор с исходным цеолитом ZSM-5, 4 - катализатор с обработанным цеолитом ZSM-5 0,25 NaOH)

Как видно из таблицы, для катализаторов на основе цеолита Beta, после обработки щелочью, отмечается повышение селективности по метану. Противоположный эффект наблюдается для катализатора на цеолите ZSM-5. Модифицирование щелочью привело не только к снижению селективности по метану, но и увеличило производительность по углеводородам C₅₊. Было отмечено, что обработка щелочью на цеолите Beta, увеличила содержание изо/н на 26 %, но на цеолите ZSM-5, снизила соотношение изо/н на 25 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, шифр заявки 2019-0990, с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Литература

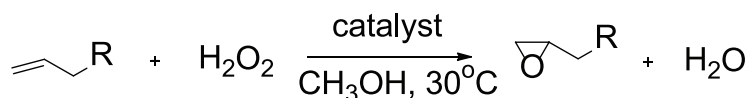
- [1] Jeske K., Kizilkaya A.C., Lopez-Luque I., Pfander N., Bartsch M., Concepcion P., Prieto G. // ACS Catalysis. **2021**. V. 11. № 8. P. 4372–4928.
- [2] Yang G., Wang L., Jiang H. // Microporous and Mesoporous Materials. **2021**. V. 316. P. 1–9.
- [3] Zhu C., Gamliel D.P., Valla J.A., Bollas G.M. // Applied Catalysis B: Environmental. **2021**. V. 284. P. 1–12.
- [4] Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochniy G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. // Catalysis science and technology. **2020**. V. 10. P. 7613–7629.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО И-РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ТИТАНСИЛИКАЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г.

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
Россия, г. Москва. E-mail: pastuhowa@mitht.ru.

Процесс эпексидирования алкенов пероксидом водорода с образованием эпексидов представляет большой практический интерес [1–6].



Эпексиды являются важными интермедиатами основного и тонкого органического синтеза: это ценные промежуточные продукты в производстве поверхностно-активных веществ, пластификаторов, текстильных красителей, фотохимических веществ, лекарств, пестицидов, ряда каучуков, лаков, терморективных смол и пластмасс. На сегодняшний день потребности российского рынка в эпексидах крайне велики: в качестве примера, только потребности в эпексидной смоле (на основе эпихлоргидрина) оценива-

ются в 40–60 тыс.т/год. В России эпихлоргидрин не выпускается, хотя потребность в смоле могло бы практически полностью закрыть производство эпихлоргидрина мощностью в 20–30 тыс. т/год.

Основные усилия исследователей за последние два десятилетия направлены на совершенствование процессов получения эпоксидов, в частности, на совершенствование гетерогенных катализаторов эпоксидирования алкенов, используемых в жидкой фазе и позволяющих достичь высоких технологических показателей в очень мягких условиях [7]. Этим требованиям удовлетворяют цеолиты. Среди многочисленных цеолитов материалы структуры ZSM-5, содержащие титан и выпускаемые под коммерческим названием TS-1, в настоящее время считаются наиболее эффективными в данном процессе.

В настоящей работе было проведено исследование, в рамках которого для различных образцов титансодержащих цеолитных катализаторов были получены уникальные детальные характеристики структуры (с использованием полнопрофильного метода Ритвельда, ИК-спектроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии). Установлены эффективно работающие позиции активных центров в катализаторе. Для оценки эффективности каждой позиции, занимаемой титаном в кристаллической структуре цеолита, необходимо продолжить исследование и определить связь «структура катализатора – каталитические свойства».

Также нами была изучена кинетика процесса эпоксидирования аллилового спирта и аллилхлорида пероксидом водорода в присутствии TS-1. Проведено выдвижение гипотетических механизмов разной степени сложности с последующей их многоступенчатой дискриминацией. Установлено, что как механизм типа Или-Ридила, так и механизм Ленгмюра-Хиншельвуда позволяют описать кинетические закономерности в пределах погрешности эксперимента. Для дальнейшей дискриминации механизмов необходимо дополнительное исследование, в рамках которого планируется выяснить влияние природы алкена на закономерности и показатели процесса эпоксидирования, катализируемого титансиликалитами.

Литература

- [1] Gus'kov A.K., Makarov M.G., Shvets V.F. // *Kinetics and catalysis*. **1997**. № 38. P. 660.
- [2] Notary B. // *Adv. Catal.* **1996**. V. 41. P. 253.
- [3] Clerici M.G., Bellussi G., Romano U. // *J. Catal.* **1991**. V. 129. P. 159.
- [4] Mantegazza M.A., Leofanti G., Petrini G., Padovan M., Zecchina A., Bordiga S. // *Stad. Surf. Sci. Catal.* **1994**. V. 82. P. 541.
- [5] Lane B.S., Burgess K. // *Chem. Rev.* **2003**. V. 103. P. 2457.
- [6] Clerici M.G., Ingallina P. // *J. Catal.* **1993**. V. 140. P. 71.
- [7] Centi G., Cavani F., Trifiro F. // *Fundam. Appl. Catal.* **2001**. P. 285.

КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ

**Потемкин Д.И.^{1,2}, Рогожников В.Н.¹, Бадмаев С.Д.¹, Пинигина А.Е.¹,
Урлуков А.С.¹, Шилов В.А.¹, Рубан Н.В.¹, Федорова З.А.¹, Усков С.И.¹,
Горлова А.М.¹, Беляев В.Д.¹, Печенкин А.А.¹, Куликов А.В.¹,
Снытников П.В.¹, Собянин В.А.¹**

¹*Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия.*

E-mail: potema@catalysis.ru.

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.*

В настоящее время наблюдается мировой тренд на начало активного внедрения водородной энергетики. При этом водород не очень удобен для хранения, так как имеет низкую объемную плотность энергии. Поэтому для хранения его или сжимают до высоких давлений (700 атм), или сжижают при очень низких температурах (–252 °С). Оба подхода неудобны для длительного хранения, поэтому ученые всего мира работают над разработкой альтернативных способов хранения водорода, предлагается использовать так называемые жидкие органические носители водорода (ЛОНС), синтетические топлива, аммиак, алюминий и другие.

Один из наиболее перспективных подходов – синтетические топлива. При избыточной выработке электроэнергии ветрогенераторами или солнечными батареями, 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 хранения и транспортировки традиционных топлив. Кроме того, это позволяет комбинировать ископаемые и синтетические топлива и обеспечить постепенный переход от первых ко вторым.

Углеводородные (УВ) топлива, особенно жидкие, обладают высокой энергетической плотностью. Поэтому разработка катализаторов и реакторов конверсии УВ топлив в водородсодержащие смеси является весьма актуальной задачей. Процессы получения водорода из различных УВ топлив являются энергонапряженными многомаршрутными химическими реакциями, для эффективного проведения которых необходимо применение селективных и высокопроизводительных катализаторов, которые бы совме-

щали высокие активность, теплопроводность, коррозионную и термическую стойкость (Рис. 1А).

В работе изложена общая стратегия дизайна каталитических систем для процессов получения водорода, которая заключается в использовании композитных катализаторов типа «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.

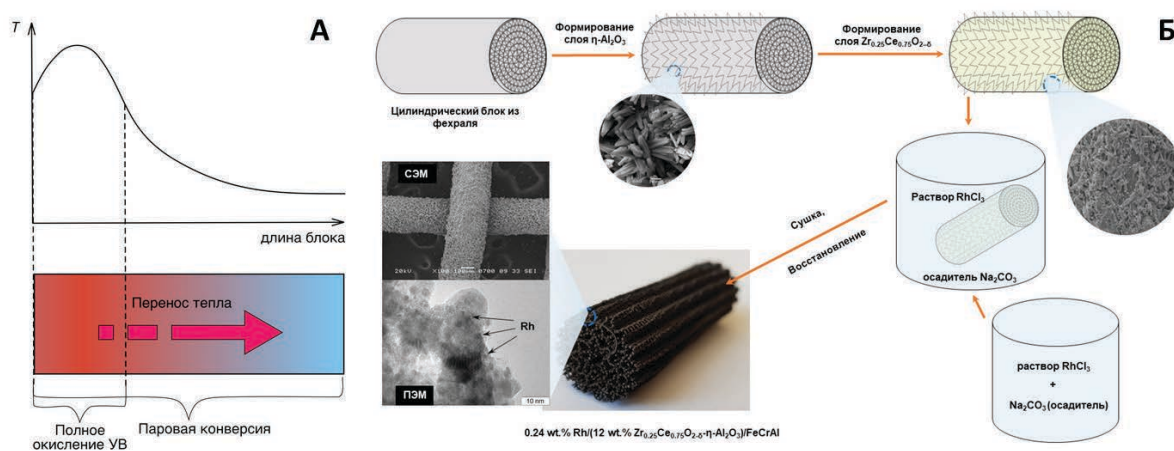


Рис. 1. Типичный температурный профиль в слое катализатора для реакций парциального окисления и автотермической конверсии УВ (А). Схема приготовления композитного $\text{Rh/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2.8}\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализатора конверсии УВ (Б)

В качестве теплопроводящей подложки использованы фехралевые (FeCrAl) сетки, сформованные в цилиндрические блоки заданных размеров. Путем контролируемого отжига с формированием микронного слоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и последующего нанесения слоя $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ по методу Байера (через гидроксид алюминия) на поверхность фехрали нанесен структурный слой

η - Al_2O_3 с «дышащей» игольчатой морфологией, на который далее методами пропитки и/или осаждения был нанесен оксид церия-циркония. Наночастицы Pt, Rh и других металлов были нанесены методом сорбционно-гидролитического осаждения [1].

Полученные Pt- и Rh/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-8}$ - η - Al_2O_3 /FeCrAl катализаторы показали высокие активность и стабильность в процессах парциального окисления природного газа и сжиженного углеводородного газа и автотермической конверсии бензинового и дизельного топлива [2, 3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 18-29-24015 и 19-33-60008, и РНФ, проект 19-19-00257.

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.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

Прудченко А.П., Савоськин М.В., Полякова О.Ю., Протасевич Ю.С.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк. E-mail: prudchenko.a@yandex.ru.

Введение. Развитие теоретических представлений о механизмах процессов гетерогенного катализа, синтез эффективных и высокоселективных катализаторов, а также их практическое использование в промышленном производстве является актуальной задачей [1]. Особенно остро эта проблема стоит в такой области нанотехнологии, как получение углеродных наноматериалов (УНМ), в частности, углеродных нанотрубок (УНТ), обладающих уникальными механическими и физико-химическими свойствами. Основным, масштабируемым методом в этих процессах является

осаждение углерода из газовой фазы (CVD) с использованием нанесенных металлооксидных катализаторов (МОК), предварительно или в среде процесса восстанавливающихся до металла, а прекурсором углерода являются алифатические и ароматические углеводороды, спирты и т.д., находящиеся в паро-газовом состоянии, которые при относительно низких (600–1100 °С) температурах подвергаются пиролизу, дегидрогенизации и поликонденсации. Наиболее эффективно рост УНТ происходит на гомо – или гетерогенных кластерах металлов нанометровых размеров (5–25 нм), поэтому определяющей в процессе получения катализатора является стадия его предорганизации. Самым распространенным способом получения МОК в настоящее время является термическое разложение прекурсоров МОК (нитратов Fe, Co, Ni, Ca, Mg, Al) [2]. Основными стадиями процесса получения катализатора методом термического разложения являются: подбор исходных компонентов и приготовление из них раствора, термическая обработка предкатализатора (разложение / разложение и прокаливание) и механоактивация. Однако в этом методе термическая диссоциация солей происходит одновременно с очень быстрым испарением воды и, фактически, мгновенным формированием пористого оксидного каркаса, что затрудняет управление процессом на этой стадии, а результат, в большей мере, зависит от температуры и продолжительности процедуры прокаливания.

Экспериментальная часть. Целью настоящей работы является разработка методики получения МОК роста УНТ, предполагающую стадию предорганизации системы с формированием 3d-матрицы предкатализатора в твердом виде, определяющей морфологию, пористость и дисперсность катализатора. В основе методики лежит метод полимеризованных комплексных предшественников (ПКП), являющийся, по сути, разновидностью хелатного метода золь–гель технологии. Суть данного метода заключается в использовании способности катионов металлов 3d-группы образовывать с углеводами (моно-, ди- и полисахаридами), спиртами и т.д. комплексы состава $Me(NO_3)_x L$, где L – органический лиганд [3]. При нагревании такого комплекса до 100–130 °С происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция с образованием в структуре лиганда карбоксильных групп. Термолиз такого комплекса выше 130 °С приводит в результате реакции полиэтерификации к образованию трёхмерной полимерной органической матрицы, в которой ионы металлов, входящих в состав катализатора, равномерно распределены по всему её объёму. Последующее контролируемое выжигание органической части приводит к образованию нанодисперсной системы смешанных оксидных структур, являющихся прекурсорами катализаторов роста МУНТ.

В общем виде методика синтеза МОК состоит из нескольких последовательных стадий:

- 1) растворение компонентов, гомогенизация, нагрев до 70–80 °С (образование комплекса углеводов – $\text{Me}^{\text{n+}}$, окислительно – восстановительная реакция);
- 2) дегидратация, получение вязких сиропов при 100–115 °С;
- 3) термоокисление в щадящих условиях при 130–200 °С (формирование твердой матрицы предкатализатора);
- 4) термоокисление углеродной матрицы и разложение предкатализатора (250–450 °С);
- 5) отжиг, удаление остатков органической углеродной матрицы при 550–650 °С;
- 6) механоактивация.

Металлоксидные катализаторы (МОК – ПКП) общего состава $\text{Me}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}$) с мольным соотношением $\text{Me}, \text{Co} / \text{CaCO}_3$ равным 0,12 : 1 были получены методом ПКП с использованием $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, ч, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, ч, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, чда, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, ч, сахара (САХ), ч, этиленгликоль (ЭГ), ч, диэтиленгликоль (ДЭГ), ч, глицерин (ГЛИ), ч, поливиниловый спирт (ПВС), ч, пентаэритрит (ПЭТ), ч, лимонная кислота (Л), ч, дистиллированная вода. Были также получены МОК – ПКП с использованием двух хелатных агентов (обозначаются ЭГ+Л, ДЭГ+Л, ГЛИ+Л, ПВС+Л, ПЭТ+Л). CCVD – синтез УНМ проводили в трубчатом кварцевом реакторе при 500 °С и 800 °С и величинах потоков газа–носителя (Ar) и газа – прекурсора углерода (пропан – бутановая смесь) 60 см³/мин и 30 см³/мин соответственно. Время протекания процесса – 60 минут. Данные зависимости эффективности процесса CVD–синтеза УНТ от природы хелатного агента представлены на рис. 1.

Сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что, при прочих равных условиях, МОК, полученные методом ПКП с использованием одного хелатного агента по своей эффективности не уступают МОК, полученным методом термического разложения (ЗОЛЬ), а полученные с использованием двух агентов на порядок более эффективны (рис. 1, кривая 1). МОК состава $\text{Ni}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$ превышают по своей эффективности железосодержащие катализаторы (рис. 1, кривая 2). На основе анализа состава углеродных продуктов методами ПЭМ, СЭМ, РФА установлено, что наиболее качественные УНТ были получены на катализаторах, полученных методом ПКП с использованием сахарозы и смесей многоосновного спирта и лимонной кислоты. Рост эффективности МОК и качества УНТ, в этом случае, связан, по нашему мнению, с образованием мезопористой структуры 3d-матрицы катализатора, увеличением удельной пло-

щади поверхности носителя и более высокой степенью распределения оксидов активных металлов по поверхности пор.

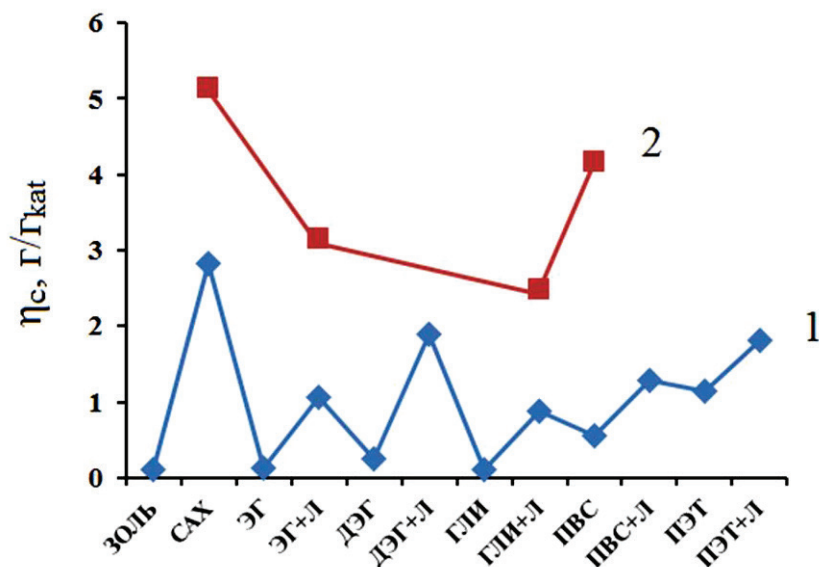


Рис. 1. Зависимость эффективности МОК – ПКП общего состава $Me_2Co / CaCO_3$ (Me – Fe, кривая 1, Me – Ni, кривая 2) от природы хелатных агентов

Таким образом, синтез катализаторов роста УНТ методом ПКП с предорганизацией структуры предкатализатора в твердом виде является весьма эффективным и масштабируемым процессом.

Литература

- [1] Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К. // Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. Киев, Наукова Думка, **2002**. 541 С.
- [2] Rukhov A.V., Bakunin E.S., Burakova E.A., Besperstova G.S., Tugolukov E.N, Han Yu.A. // Inorganic Materials: Applied Research. **2017**. Vol. 8. P. 802–807.
- [3] Stefanescu M., Stefanescu O., Stoia M., Larau C. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. **2007**. Vol. 8. № 1. P. 27–32.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА

Сейткасымова А.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Российская Федерация, г. Москва.

E-mail: seitkassymova@gmail.com.

Текстильная промышленность считается одним из основных источников загрязнения сточных вод. Образующиеся загрязнители не поддаются биологическому разложению, имеют высокий рН и окрашиваются. Красящие компоненты вызывают сильное загрязнение окружающей среды, поскольку они отражают и препятствуют проникновению солнечного света в воду, что увеличивает химическую потребность в кислороде и влияет на фотосинтез водных растений и рост бактерий [1].

Использование катализаторов типа Фентона позволяет осуществлять деструкцию органических красителей в жидкой фазе. В качестве данного катализатора может выступать оксид железа, содержащийся в красном шламе. Красный шлам является дешевым материалом, отходом в промышленном процессе обработки боксита для получения оксида алюминия, в основном состоящий из оксида железа. Целью настоящей работы было получение катализаторов из красного шлама для окислительной деструкции органических загрязнителей в сточных водах, а также сравнение каталитической активности красного шлама и оксида железа, полученного из шлама.

Оксид железа (II) из красного шлама получили методом переосаждения из раствора. Красный шлам перемешивали в разбавленной 20 % соляной кислоте в течение 2 часов. Образовавшийся раствор FeCl_3 отделили центрифугированием от нерастворившегося остатка и добавили к нему осадитель гидроксид аммония. В результате выпал осадок гидроксида железа, который высушили при 80 °С, а затем прокаливали при температуре 500 °С в течение 4 часов. Второй образец – красный шлам прокаливали при 500 °С в течение 4 часов.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ образцов рассчитывали методом БЭТ. Суммарный сорбционный объем пор V_{Σ} определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,99. Средний диаметр мезопор $D_{\text{ме}}$ –

методом ВЈН по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при 300 °С и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 часов.

Каталитическую активность образцов исследовали в реакции окисления органического моноазокрасителя кармуазина пероксидом водорода в водном растворе. Об активности катализаторов судили по обесцвечиванию раствора красителя (конверсия кармуазина) за счет разрушения хромофорной азогруппы и уменьшению оптической плотности раствора при длине волны 517 нм с помощью спектрофотометра Spekol 1500 UV-VIS (Analytik Jena AJ, Германия). Начальная концентрация кармуазина в растворе составляла 18,3 мг/л, содержание катализатора – 2 г/л, количество пероксида водорода с концентрацией 3 мас.% было трехкратным по сравнению со стехиометрическим для полного окисления кармуазина. Температура опыта – 60 °С, значение рН раствора равно 3. Стабильность катализаторов оценивали по степени вымывания активного компонента в раствор. Анализ содержания ионов железа в растворе после проведения каталитического окисления проводили атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (Кортэк, Россия) в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Представленные в таблице 1 данные свидетельствуют, что красный шлам и оксид железа обладают нанопористой структурой, причем преобладают преимущественно мезопоры. Средний диаметр пор красного шлама составляет 3,65 нм. Средний диаметр пор оксида железа находится в узком интервале 3–8 нм (рисунок 1).

Таблица 1. Текстуальные характеристики катализаторов

| Образец | $S_{уд}$, м ² /г | V_{Σ} , см ³ /г | $D_{ме}$, нм |
|--------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| Красный шлам | 18,0 | 0,114 | 3,65 |
| Оксид железа | 154,8 | 0,273 | 5,07 |

Результаты свидетельствуют, что очистка раствора от красителя происходит в случае применения в качестве катализатора оксида железа, полученного из красного шлама (таблица 2). Степень очистки раствора составила 90 %. Неактивированный красный шлам не подходит для использования в процессе Фентона ввиду отсутствия каталитической или адсорбционной активности.

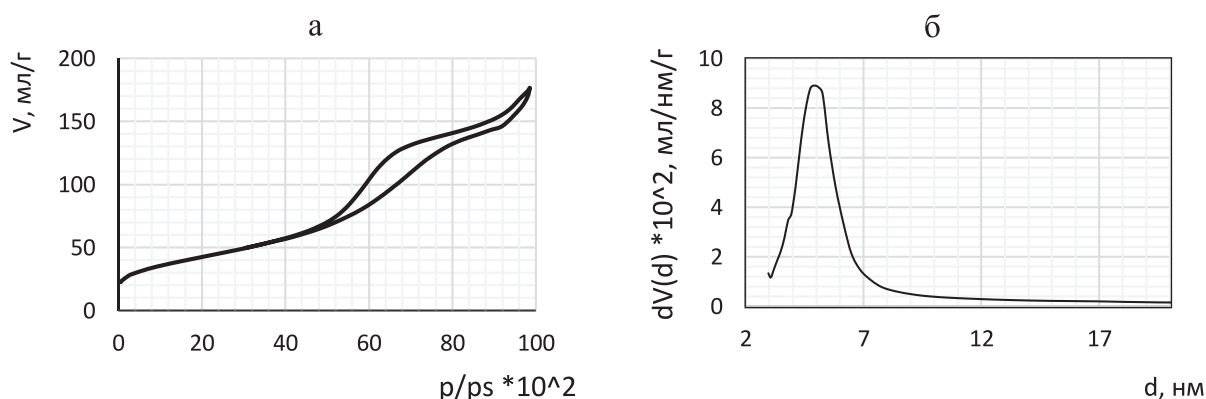


Рис. 1. а – изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 K на оксиде железа;
б – дифференциальная кривая распределения пор по диаметрам оксида железа

Стабильность систем в отношении вымывания активного компонента в раствор была на высоком уровне. Концентрация ионов железа в водной фазе после реакции окисления красителя в обоих случаях не превысила нормы ПДК.

Табл. 2. Адсорбционные и каталитические свойства катализаторов

| Образец | Степень очистки раствора в результате адсорбции и катализа, % | Степень вымывания ионов железа, % |
|--------------|---|-----------------------------------|
| Красный шлам | 5 | 0,18 |
| Оксид железа | 90 | 0,13 |

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, оксид железа, полученный из красного шлама, проявляет большую каталитическую активность из-за уменьшения количества примесей и увеличения удельной площади поверхности.

Литература

- [1] Babu A.N., Reddy D.S., Sharma P., Kumar G.S., Ravindhranath K., Mohan G.K. Removal of hazardous indigo carmine dye from waste water using treated red mud // Materials Today: Proceedings. **2019**. V. 17. P. 198–208.

ЭФФЕКТ ОТ СОВМЕСТНОГО ВВЕДЕНИЯ ЦЕОЛИТА И ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕЙ ДОБАВКИ В СО КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

Синева Л.В., Мордкович В.З.

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Россия, г. Троицк, г. Москва. E-mail: sinevalv@tisnum.ru.

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) – это стадия технологий переработки природного газа в жидкие углеводороды, определяющая длину технологической цепочки, а именно количество итераций для получения товарных продуктов. Хотя СФТ является хорошо отработанным процессом, многие фундаментальные вопросы остаются неясными из-за его сложности [1]. Во-первых, он является сильно экзотермическим процессом, что повышает требования к управлению процессом и контролю за температурой, а, следовательно, к организации тепломассообмена в каталитическом слое, в частности, в гранулах катализатора [2]. Реализованные в промышленности технологии направлены на получение высокомолекулярных углеводородов для их последующего гидрокрекинга. При этом СФТ во избежание перегревов проводят при низких нагрузках по синтез-газу, что приводит к ограничениям по производительности – не более $100 \text{ г C}_{5+}/(\text{л}_{\text{кт}} \cdot \text{ч})$.

Во-вторых, распределение продуктов СФТ отличается от оцениваемого термодинамически из-за значительного влияния состава катализатора и условий синтеза [1], поскольку образование продуктов протекает через большое количество последовательных и параллельных реакций и вероятность образования тех или иных продуктов можно оценить только приблизительно, исходя из их одновременного равновесия.

Механизм СФТ описывают как полимеризационный, подчиняющийся распределению Шульца–Флори–Андерсона (ШФА) [1], которое не позволяет повысить селективность образования узких фракций продуктов. Поэтому особое внимание научных исследований посвящено возможности управления селективностью, для чего разрабатываются новые подходы и стратегии для превращения синтез-газа в узкие фракции углеводородов [3]. Вторичные реакции, зависящие от длины цепи, вызывают отклонения от распределения типа ШФА и могут быть использованы для улучшения селективности в отношении желаемого диапазона продуктов. Одним из способов вовлечь углеводороды, образовавшиеся из СО и Н₂, во вторичные превращения является использование цеолитов.

Цеолиты широко используются в промышленных процессах переработки углеводородов, поэтому существует много литературы [4], посвященной изучению их активности в превращениях углеводородов при температурах, значительно превышающих характерные для СФТ в присутствии Со катализаторов. Тем не менее известно [5], что состав углеводородов, полученных из СО и Н₂ в присутствии Со-цеолитных катализаторов, во многом зависит от свойств цеолита.

Кроме того, нельзя пренебрегать ролью цеолита в интенсификации массообмена на поверхности гранул катализатора [6], поскольку одна из причин быстрой дезактивации гранулированных катализаторов — блокировка активных центров высокомолекулярными продуктами СФТ. В качестве инструмента для «очищения» поверхности *in situ* можно использовать цеолиты, активные в крекинге высокомолекулярных углеводородов. Причем важно так сформировать каталитическую систему, чтобы крекинг не был чересчур глубоким и позволял получать жидкие углеводороды, а не газообразные [7, 8].

Очевидно, что разработка бифункциональных катализаторов СФТ — актуальная область исследований, одной из целей которой является оптимизация соотношения разных типов активных центров. В литературе обсуждаются различные варианты таких катализаторов: физически смешивать катализаторы СФТ с цеолитами [9], капсулировать активный в СФТ металл в цеолитную оболочку или наносить его на цеолит с иерархической системой пор [10]. Мы предлагаем формировать носитель, содержащий теплопроводящую добавку и цеолит, в композит [11]. Теплопроводность является одним из ключевых моментов для повышения производительности гранулированного катализатора СФТ за счет создания благоприятных условий для повышения нагрузки по сырью. Активный металл можно вводить в композит на стадии замешивания массы для формования, например, в виде скелетного Со, или наносить пропиткой.

Таким образом, целью работы являлось создание высокопроизводительных гранулированных кобальтовых катализаторов СФТ, обладающих улучшенными свойствами для интенсификации тепло- и массообмена благодаря присутствию в их составе теплопроводящей добавки и цеолита.

Катализаторы были приготовлены пропиткой носителя, полученного экструзией с последующей термообработкой, водным раствором нитрата Со. Носитель катализатора S содержал цеолит HBeta, теплопроводящую добавку — терморасширенный графит и связующее, в катализаторе D цеолит отсутствовал.

Каталитические свойства исследовались в синтезе Фишера–Тропша (2 МПа, 170–260 °С, Н₂/СО = 2, скорость синтез-газа — 1000–6000 ч⁻¹). Со-

став исходных веществ и продуктов синтеза определяли хроматографически.

Из данных, приведенных на рис. 1б, видно, что увеличение нагрузки по синтез-газу приводит к повышению производительности обоих катализаторов благодаря их устойчивости к перегревам, но цеолитного – в большей степени благодаря интенсификации массообмена, причем в этом случае возрастает и селективность образования углеводородов C_{5+} (рис. 1в), особенно в условиях коротких времен контакта. В присутствии бесцеолитного катализатора D наибольшая производительность была получена при 4000–5000 $ч^{-1}$ и составляла 250 $г/(л_{КТ} \cdot ч)$, а цеолитного S — 435 $г/(л_{КТ} \cdot ч)$ при 6000 $ч^{-1}$.

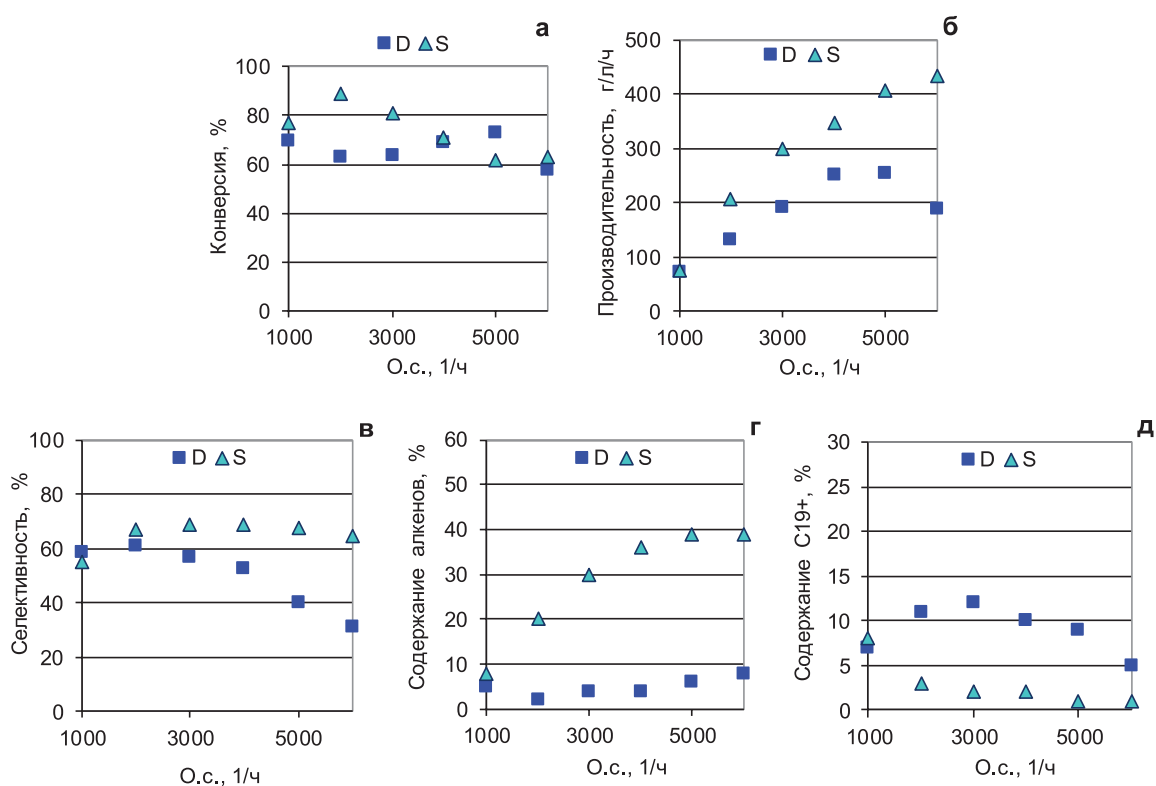


Рис. 1. Зависимость показателей СФТ и состава углеводородов C_{5+} от введения в состав катализатора цеолита HBeta

При этом в углеводородах C_{5+} увеличивается содержание алкенов (рис. 1г) – продуктов бимолекулярных превращений по карбкатионному механизму – и снижается содержание высокомолекулярных продуктов (рис. 1д) за счет крекинга на кислотных центрах цеолита. В результате средний молекулярный вес жидких углеводородов снижается, способствуя интенсификации не только массообмена, но и отводу тепла с жидкими продуктами синтеза.

Таким образом, показано, что введение в состав Со катализатора цеолита HBeta в дополнение к теплопроводящей добавке приводит к интенсификации тепло- и массообмена на поверхности катализатора, способствуя увеличению производительности и селективности катализатора.

Литература

- [1] *Maitlis P.M., Klerk A. (Eds.) Greener Fischer–Tropsch Processes. Weinheim: Wiley–VCH, 2013. 372 pp.*
- [2] *Chabot G., Guilet R., Cognet P., Gourdon C. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 127. P. 72–83.*
- [3] *Cheng K., Kang J., King D.L., Subramanian V., Zhou C., Zhang Q., Wang Y. // Advances in Catal. 2017. V. 60. P. 125–208.*
- [4] *Busca G. Heterogeneous Catalytic Materials. Elsevier, 2014. 478 pp.*
- [5] *Zhu C., Bollas G.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 235. P. 92–102.*
- [6] *Sun C., Luo Z., Choudhary A., Pfeifer P., Dittmeyer R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. No 45, P. 13075–13085.*
- [7] *Lu P., Sun J., Shen D., Yang R., Xing C., Lu C., Tsubaki N., Shan S. // Appl. Energy. 2018. V. 209. P. 1–7.*
- [8] *Duyckaerts N., Trots I.-T., Swertz A.-C., Schüth F., Prieto G. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 4229–4238.*
- [9] *Baranak M., Gürünlü B., Sarioğlu A., et al. // Catal. Today. 2013. V. 207. P. 57–64.*
- [10] *Bao J., Tsubaki N. / Catalysis (Spivey J.J., Han Y.-F., Dooley K.M. Eds.). Cambridge: RSC Publishing, 2013. V. 25. P. 216–245.*
- [11] *Asaliev E., Sineva L., Solomonik I. et al. // Appl. Cat. A: Gen. 2020. V. 601. P. 117639.*

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Смирнова И.С., Конькова Т.В., Стоянова А.Д.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, Москва. E-mail: irrismir33@gmail.com.*

Монтмориллонит – природный минерал, входящий в состав природной бентонитовой глины, активно используется в качестве катализатора в окислительно-восстановительных реакциях [1]. Каталитическая способность минерала обусловлена тем, что монтмориллонит – слоистый алюмосиликат, содержащий в структуре О-сеток катионы трехвалентного железа, может быть использован в процессе Фентона [2, 3].

Недостатком данного сырья является содержание в структуре минерала трудноразложимых гуминовых соединений, из-за которых идет загрязнение реакционной среды и трудная отделенность катализатора от жидкой фазы. Модифицирование монтмориллонита проводили метасиликатом натрия, что позволило улучшить фильтрационные характеристики. Снижение влияния органических загрязнений может быть достигнуто путем термической обработки монтмориллонита исследования проводились в диапазоне температур от 100 до 600 °С. Суммарное содержание органических загрязнений, выделяемых в водную среду до и после обработки изучалось методом УФ-спектроскопии. Данные гуминовые соединения представлены смесью сложных органических соединений, которые содержат оптически активные химические группы в УФ-области. Данные группы поглощают электромагнитное излучение с длиной волны $\lambda < 300$ нм [4, 5].

Катализаторы проявили высокую активность в реакции окислительной деструкции азокрасителя синезола голубого, степень обесцвечивания раствора красителя за 30 мин контакта составила не менее 95 %.

После проведения каталитической окислительной деструкции органического красителя был проведен анализ водной фазы на содержание ионов железа атомно абсорбционным методом. Образец, обработанный при температуре 300 °С проявил наибольшую устойчивость к вымыванию железа, и его содержание не выходило за пределы ПДК = 0,3 мг/л.

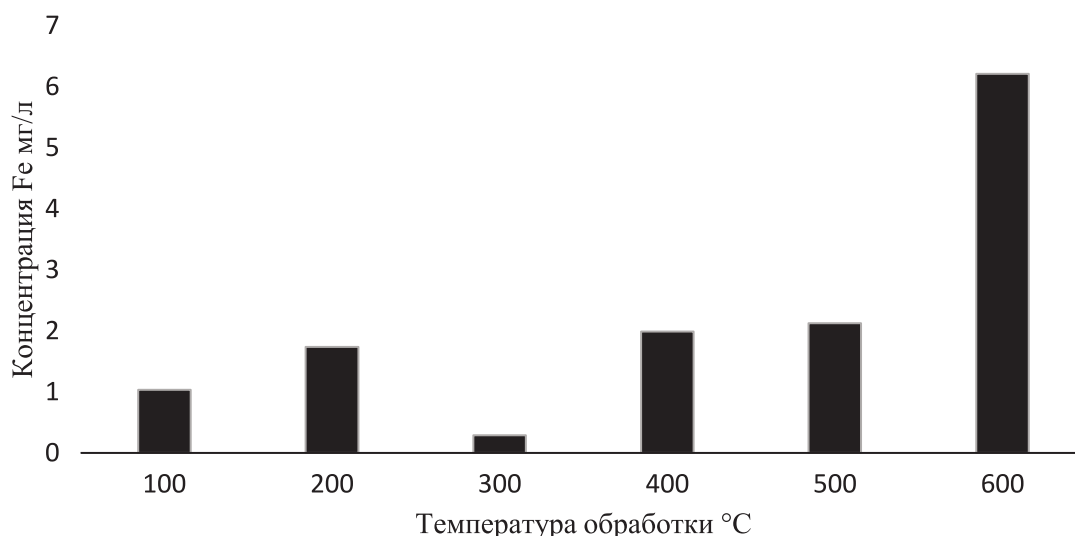


Рис. 1. Содержание железа в водной фазе после проведения каталитической реакции

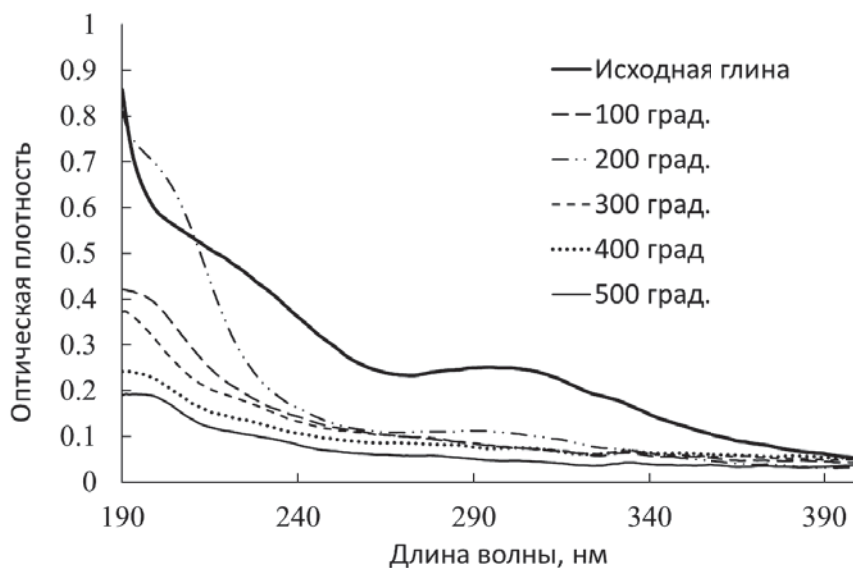


Рис 2. УФ спектры жидких фаз, полученных после разделения суспензий, термически обработанных образцов глины в воде

Кроме того, по полученным данным в образце, прокаленном при 300 °С присутствовало минимальное количество гуминовых соединений.

Таким образом, для достижение наилучших показателей катализатора в ходе его приготовления образец глины необходимо модифицировать метасиликатом натрия и прокалить при температуре 300 °С.

Литература

- [1] Конькова Т.В., Алехина М.Б., Рысев А.П., Садыков Т.Ф., Федорова С.Н. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод // Перспективные материалы – **2013**. №2. с. 58–63.
- [2] Scott M. Auerbach (ed.) Handbook of layered materials. New York: Marel. Dekker Inc., **2004**. P. 659.
- [3] Aric G. Newton, Jin-Yong Lee, Kideok D. Kwon. Na-montmorillonite edge structure and surface complexes: an atomistic perspective // Minerals – **2017**. №7 (78). doi:10.3390/min7050078.
- [4] Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошicheва Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. М.: Издательство МГУ, **1969**. 159 с.
- [5] Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985. 232 с.
- [6] Чухров Ф.В. Минералы. Справочник. М.: Наука, **1992**. Т. 4. В. 2. 663 с.

ПЛАЗМЕННО РАСТВОРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

**Смирнова К.В., Манукян А.С., Шутов Д.А., Иванов А.Н.,
Сейоум М.Б., Рыбкин В.В.**

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

В последние 20 лет опубликовано более 200 работ, посвященных исследованиям воздействия различных разрядов атмосферного давления, на свойства водных растворов, которые контактируют с разрядом. Привлекательность таких систем заключается в том, что при их действии на воду в ней появляется широкий набор химически активных частиц, которые обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами. Окислители представлены радикалами ОН (стандартный окислительный потенциал $E^0 = 2,85$ В), атомами О ($E^0 = 2,42$ В), пероксидом водорода ($E^0 = 1,68$ В), озоном ($E^0 = 1,51$ В), HO_2 ($E^0 = 1,70$ В), а восстановители – атомами ($E^0 = -2,3$ В) и молекулами водорода и сольватированными электронами ($E^0 = -2,68$ В). Эти частицы образуются без использования каких-либо химических реагентов, а плазмообразующим газом может являться окружающий воздух. Действие разряда приводит также к изменениям pH растворов. В зависимости от условий, можно получать, как кислую, так и щелочную среду.

В данной работе исследованы процессы, протекающие при действии тлеющего разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе на водные растворы солей Cr^{6+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} . Конструкция разрядного устройства (рис. 1) была такова, что раствор соли служил как катодом, так и анодом.

При действии разряда на водный катод, содержащий соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и FeSO_4 в нем начинают протекать окислительно-восстановительные процессы. Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+} , Mn^{7+} до Mn^{2+} , Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . Промежуточным продуктом восстановления Mn^{7+} является MnO_2 (по данным EDX), который образует коллоидный раствор черного цвета. Частицы коллоида являются аморфными (нет рефлексов в рентгеновском спектре) со средним размером частиц ~ 200 нм (по данным DLS). Конечным продуктом в случае раствора Fe^{2+} является смесь аморфных $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и гидроксосульфатов со средним размером частиц $\sim (200-300)$ нм. Прокалка этой смеси в воздухе приводит к образованию кристаллического γ - Fe_2O_3 . Размер агломератов сферической формы составлял $\sim 0,2$ мкм

(данные SEM). Анализ механизмов процессов показал, что основными частицами, ответственными за наблюдаемые превращения, являются H_2O_2 , OH и HO_2 .

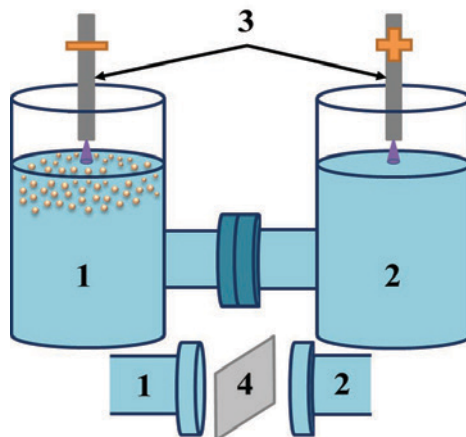


Рис. Схема разрядного устройства.

1 – жидкий анод, 2 – жидкий катод, 3 – титановые электроды. 4 – мембрана

Для растворов солей, содержащих катионы Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} химические превращения наблюдаются только в том случае, когда растворы являются анодами. Действие разряда приводило к образованию устойчивых коллоидных растворов кристаллических веществ. Для растворов соли меди это рутит ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$). Для кадмия – смесь $\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, β и γ $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Для соли цинка – смесь $\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnO . Прокалка всех полученных веществ приводила к образованию соответствующих кристаллических оксидов, то есть моноклинному CuO , кубическому CdO и гексагональному ZnO . Образование этих соединений в анодной области связано с тем, что анод подвергается бомбардировке электронами, которые термализуясь, образуют сольватированные электроны. Эти электроны, реагируя с молекулами воды ($\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$), образуют гидроксид-ионы, реакции которых с катионами приводят к образованию нерастворимых гидроксо соединений.

В работе также исследована кинетика образования коллоидных растворов турбодиметрическим методом. Получены эффективные константы скоростей процессов в зависимости от тока разряда и начальной концентрации исходных растворов. Типичные значения констант скоростей лежат в интервале $(0,1-10)^{-2} \text{ с}^{-1}$. Константы скоростей растут с увеличением тока разряда.

Работа выполнялась при поддержке Минобрнауки РФ (проект N_ FZZW-2020-0009).

ПРИЧИНЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КОБАЛЬТОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА ТРОПША ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Соромотин В.Н., Яковенко Р.Е., Драченко А.С., Митченко С.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Россия, г. Новочеркасск. E-mail: kilativ90@yandex.ru.

Гетерогенные катализаторы – это рабочие лошадки современной химической промышленности, позволяющие проводить самые разные превращения. В идеальном случае гетерогенные катализаторы не изменяются химическим процессом, однако в действительности их активность снижается вследствие различных механизмов. Для катализаторов синтеза Фишера–Тропша (СФТ) на основе кобальта можно выделить основные механизмы, приводящие к дезактивации: отравление, термическая агломерация частиц кобальта (спекание), осаждение углерода на поверхность (зауглероживание), окисление кобальта реакционной водой. Также, авторами [1] сообщалось, что заполнение пор катализатора тяжелыми восками приводит к уменьшению скорости реакции вследствие ограничения массопереноса и увеличивает селективность метанообразования.

В настоящей работе для исследования процесса дезактивации использовался ранее разработанный промышленный кобальтовый катализатор синтеза высокомолекулярных углеводородов [2, 3]. Оценка степени дезактивации велась в изотермических условиях при четырех температурах (205, 210, 215, 225), давлении 6 МПа, ОСГ – 1000 ч⁻¹ и рециркуляции синтез-газа – 2,2 (Н₂/СО = 1,85 для исходного состава). Синтетические углеводороды подвергались фракционированию и анализировались на газовом хроматографе Agilent 7890 А с квадрупольным масс селективным детектором Agilent 5975 С.

Для каждого испытания использовался свежий катализатор, восстановленный при одинаковых условиях. В качестве меры скорости дезактивации использовали наклон падения нормализованной активности за первые 50 часов работы после достижения заданной температуры синтеза (рисунок 1а). Нами обнаружено, что скорость дезактивации коррелирует с селективностью по тяжелым воскам (С₃₅₊) (рисунок 1б): с понижением температуры синтеза растет как селективность по тяжелым воскам, так и скорость дезактивации катализатора.

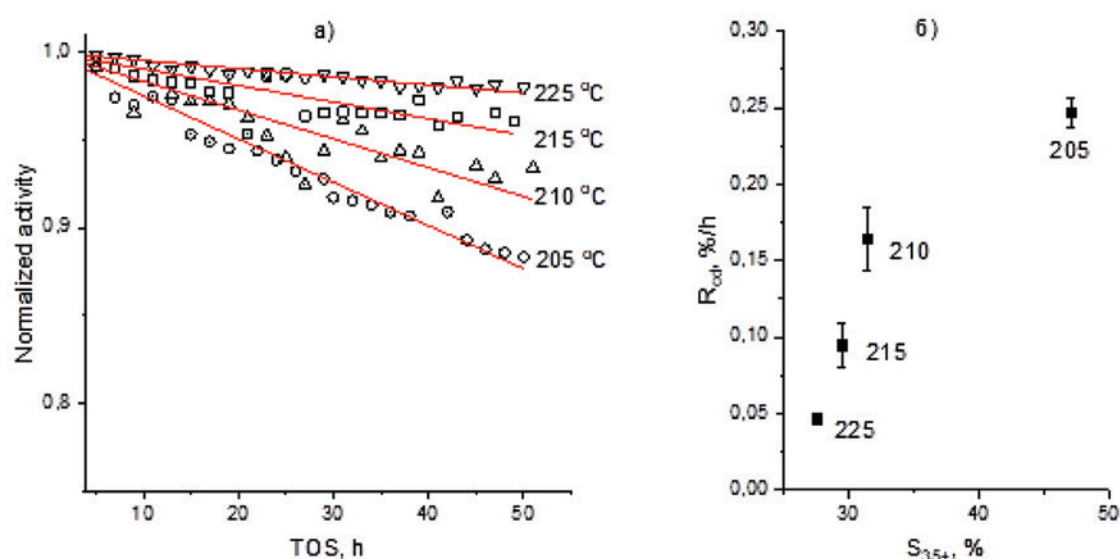


Рис. 1. а) Нормализованная активность от времени в потоке при четырёх температурах; б) зависимость степени дезактивации от селективности образования углеводородов C_{35+}

Полученные данные свидетельствует в пользу преимущественной дезактивация катализатора в указанных условиях за счет блокирования синтезированными восками центров роста цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90155 «Аспиранты».

Литература

- [1] Rößler S., Kern C., Jess A. // Catalysis Science & Technology. **2019**. Т. 9, № 15. С. 4047–4054.
- [2] Savost'yanov A. P., Eliseev O. L., Yakovenko R. E., Narochniy G. B., Maslakov K. I., Zubkov I. N., Soromotin V. N., Kozakov A. T., Nicolskii A. V., Mitchenko S. A. // Catalysis Letters. **2020**. Т. 150, № 7. С. 1932–1941.
- [3] Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. // Catalysis Communications. **2017**. V. 99. P. 25–29.

МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ

Сульман А.М.¹, Гребенникова О.В.¹, Тихонов Б.Б.¹, Молчанов В.П.¹,
Быков А.В.¹, Сидоров А.И.¹, Матвеева В.Г.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
Россия, г. Тверь, e-mail: matveeva@science.tver.ru.

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Россия, г. Тверь.

Иммобилизованные ферменты широко применяются в синтезе различных сложных лекарственных средств и их промежуточных соединений в мягких условиях без образования токсичных побочных продуктов. Иммобилизованным ферментом, используемым в промышленных масштабах, является глюкозооксидаза (GOx, К.Ф. 1.1.3.4, семейство оксигеназ, подкласс оксидоредуктаз). GOx используется в биосенсорах глюкозы для измерений в реальном времени и *in-situ* в пищевой промышленности и медицине. Создание носителей для иммобилизации GOx позволяет разрабатывать биосенсоры глюкозы с улучшенной прочностью, чувствительностью, расширенными диапазонами и пределами обнаружения. Другим важным применением иммобилизованной GOx является использование ее в качестве биокатализатора для получения D-глюконовой кислоты, которая сама и ее соли используются в качестве лекарственных средств, витаминов и пищевых добавок. Большое значение для иммобилизации ферментов имеет синтез магнитоотделяемых носителей, которые обеспечивают легкую магнитную сепарацию биокатализатора от реакционного раствора, экономию энергии, а также получение более дешевых и чистых целевых продуктов [1].

В данной работе синтезированы гетерогенные магнитоотделяемые биокатализаторы на основе глюкозооксидазы, иммобилизованной на оксиды кремния, алюминия и циркония, в порах которых предварительно сформированы наночастицы магнетита: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-GOx}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GOx}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-GOx}$. Каталитические системы исследованы такими физико-химическими методами, как метод низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофотозлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, метод вибрационного магнитометра, ИК-Фурье спектроскопия, рентгеновская дифракция, сканирующая энергодисперсионная спектроскопия.

Каталитические системы были исследованы в реакции окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты (рис. 1) при варьировании pH и температуры. Хорошо известно, что активность фермента сильно зависит от степени ионизации аминокислотных остатков в активном центре, что делает

pH ключевым фактором в каталитической реакции. Сравнительные эксперименты проводились с нативным и иммобилизованным ферментом. Относительная активность нативной GOx максимальна (~100 %) при pH 6 и резко снижается при изменении водородного показателя. Для гетерогенных биокатализаторов зависимость относительной активности от pH имеет пологий характер, оставаясь высокой в диапазоне от pH 4 до pH 8. Известно, что иммобилизация GOx приводит к сохранению относительной активности в широком диапазоне pH, что согласуется с нашими данными. Относительная активность для $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-GOx}$ составила 98 % при pH 6 и pH 7, тогда как у нативной GOx – 40 %.

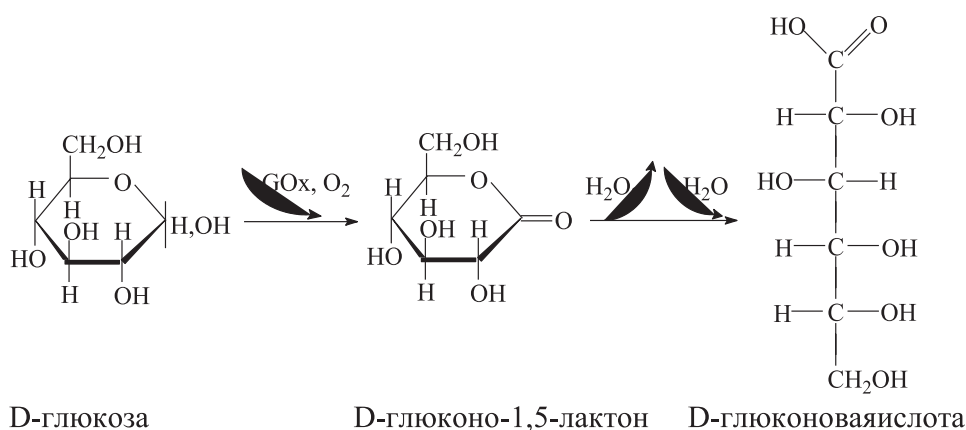


Рис. 1. Схема окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты в присутствии биокатализатора

Для магнитоотделяемых биокатализаторов выявлено, что включение наночастиц магнетита увеличивает относительную активность на 7–10 %, что связано с корреляцией между активностью глюкозооксидазы и ферментоподобной активностью Fe_3O_4 .

Магнитоотделяемые биокатализаторы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-GOx}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GOx}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-GOx}$ в процессе окисления D-глюкозы показали соответственно 95 %, 93 % и 98 % активности нативного фермента. Рассчитаны кинетические параметры и показано, что наибольшее сродство субстрата и фермента наблюдается для биокатализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-GOx}$.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 21-19-00192).

Литература

- [1] Jaquish R., Reilly A.K., Lawson B.P., Golikova E., Sulman A.M., Stein B.D., Lakina N.V., Tkachenko O.P., Sulman E.M., Matveeva V.G., Bronstein L.M. // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. № 120. P. 896–905.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМОВ

Тарасюк И.А., Марфин Ю.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, г. Иваново. E-mail: TarasyukIA@inbox.ru*

Каталитические свойства материала в целом определяются не только свойствами каталитических центров, но ещё и влиянием матрицы носителя, которая в свою очередь может вносить существенный вклад в процесс. В связи с этим в работе была поставлена цель выявить влияние матрицы носителя на два типа катализаторов – частицы фосфидов металлов и иммобилизованные кобальтовые комплексы фталоцианинов с различной периферией.

Методом золь-гель синтеза были получены различные матрицы кремнезема, по методу Штобера, а также методом эмульсии масло-в-воде. Для синтеза использовались следующие прекурсоры – тетраэтоксилан (ТЭОС), меркаптопропилтриметоксисилан (МПТМОС), хлорпропилтриметоксисилан (ХПТМОС) и аминопропилтриметоксисилан (АПТМОС). В качестве структурообразующего вещества использовали додецилдиметиламин N-оксид (ДДАО). Процесс получения не модифицированного кремнезема представляет из себя гидролиз и поликонденсацию ТЭОС'а в водно-этанольном растворе, подкисленном уксусной кислотой, в результате чего получается аморфный кремнезем с удельной площадью поверхности – 800 м²/г. В дальнейшем на поверхность кремнезема наносили фосфиды железа, кобальта и никеля, методами пропитки из раствора и методом избытка влагоемкости. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили получение структуры фосфидов никеля и кобальта состава – NiP₂ и CoP₂.

Для получения материалов на основе фталоцианинов кобальта, использовали методику получения кремнеземов в водно-этанольном растворе с добавлением триэтиламина из различных прекурсоров, а также использовали методику эмульсии масло-в-воде. Полученные кремнеземы обладают удельной площадью поверхности от 100 до 200 м²/г. Фталоцианиновые комплексы закрепляли на поверхности методом адсорбции из раствора и методом добавления ФЦ в процессе золь-гель синтеза. Было показано, что второй метод позволяет добиться гораздо большего закрепления комплекса в материале, а также показывает большую активность в реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия. Наилучшие результаты показала матрица кремнезема, полученная из АПТМОС.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-33-90190.

РАЦИОНАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ UiO-66 НАНОЧАСТИЦАМИ Pd: СИНТЕЗ И *in situ* МОНИТОРИНГ С ПОМОЩЬЮ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

**Терещенко А.А., Бутова В.В., Гуда А.А., Бурачевская О.А., Бугаев А.Л.,
Булгаков А.Н., Скорынина А.А., Русалев Ю.В., Солдатов А.В.**

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, Россия, Ростов-на-Дону. E-mail: nano@sfedu.ru.

В последнее десятилетие металлоорганические каркасные структуры (МОК), в частности UiO-66, привлекли особое внимание как многообещающие материалы подложек для наночастиц (НЧ) благородных металлов [1–3]. Однако обычные методы пропитки-восстановления могут приводить к локализации металлических НЧ на поверхности МОК. Это приводит к блокировке внутренних пор и вызывает затруднения при транспортировке масс [4].

Наше исследование открывает новые перспективы в области рационального синтеза малых НЧ благородных металлов, преимущественно локализованных в порах МОК. Мы предлагаем целевую функционализацию пор UiO-66 с помощью подхода дефектной инженерии [5, 6] и последующего постсинтетического обмена [7, 8]. Предлагаемая процедура включает (i) замену части линкеров UiO-66 модулятором бензойной кислоты (введение дефектов), (ii) постсинтетический обмен с аминокислотой, содержащей аминогруппы для привлечения молекул-прекурсора палладия (функционализация), (iii) пропитка прекурсором палладия и дальнейшее восстановление и рост нанокластеров в смеси H_2/Ar при 200 °C. В результате был получен композит Pd@UiO-66 с НЧ Pd в дефектных порах, в то время как свободные регулярные микропоры обеспечивают доступные пути для химических веществ.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), образец Pd@UiO-BA-NH₂, полученный вышеуказанным методом, имеет высокую дисперсию: средний размер НЧ Pd около 3 нм; для сравнения, у образца Pd@UiO-BA, для которого постсинтетический обмен, было более широкое распределение и средний размер 4–6 нм (рис. 1).

Используя спектроскопию рентгеновских лучей (EXAFS и XANES), мы построили модели начального состояния прекурсора, который был гидролизован из $PdCl_4^{2-}$ и представлял собой комплексы $PdCl_{4-x}(OH)_x^{2-}$,

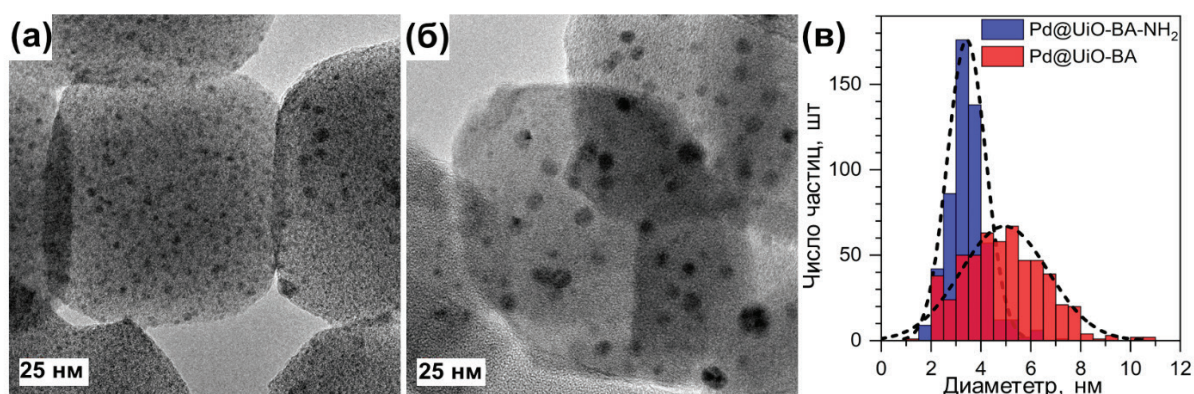


Рис. 1. Изображения ПЭМ для (а) Pd @UiO-BA-NH₂ и (б) Pd @ UiO-BA и (в) их распределения по размерам

где $x = 1$ в случае $UiO-BA-NH_2$ и $x = 2$ для $UiO-BA-NH_2$, что ранее не рассматривалось для систем Pd@UiO-NH₂ [9]. Также мы использовали инновационный подход *in situ* мониторинга образования НЧ Pd в UiO-66 с помощью ИК-Фурье спектроскопии адсорбированных молекул CO, о котором мы недавно сообщили [10]. Это позволило проследить рост НЧ палладия по образованию карбониллов на их поверхности. Одновременно мы наблюдали процессы, связанные с восстановлением Pd²⁺, такие как взаимодействие прекурсора с аминогруппами и выделение HCl (рис. 2).

В частности, было установлено, что присутствовало сильное взаимодействие PdCl_{4-x}(OH)_x²⁻ с NH₂-группами: полосы ок. 3400 и 3500 см⁻¹, относящиеся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям аминогрупп, блокировались после пропитки Pd-содержащими анионами и восстанавливались при восстановлении в течение ок. 1200 с (рис. 2а). При этом полное удаление HCl в процессе восстановления заняло прибрл. 1000 с – пики в диапазоне от 3100 до 2700 см⁻¹, относящиеся к HCl, возникали сразу после подачи восстановительной смеси и полностью исчезали в дальнейшем (рис. 2б). Скорость нуклеации и роста НЧ Pd была оценена по динамическим изменениям площадей под пиками мостиковых карбониллов (рис. 2в), и она была более чем в 3 раза ниже для образца функционализированного аминогруппами, чем для немодифицированного.

Мы полагаем, что предложенный подход целевой функционализации может быть использован для рационального проектирования перспективных композитов металл@МОК, а дальнейшее развитие лабораторных методов диагностики *in situ* станет альтернативой дорогостоящим синхротронным методам, традиционно используемым для изучения роста наночастиц.

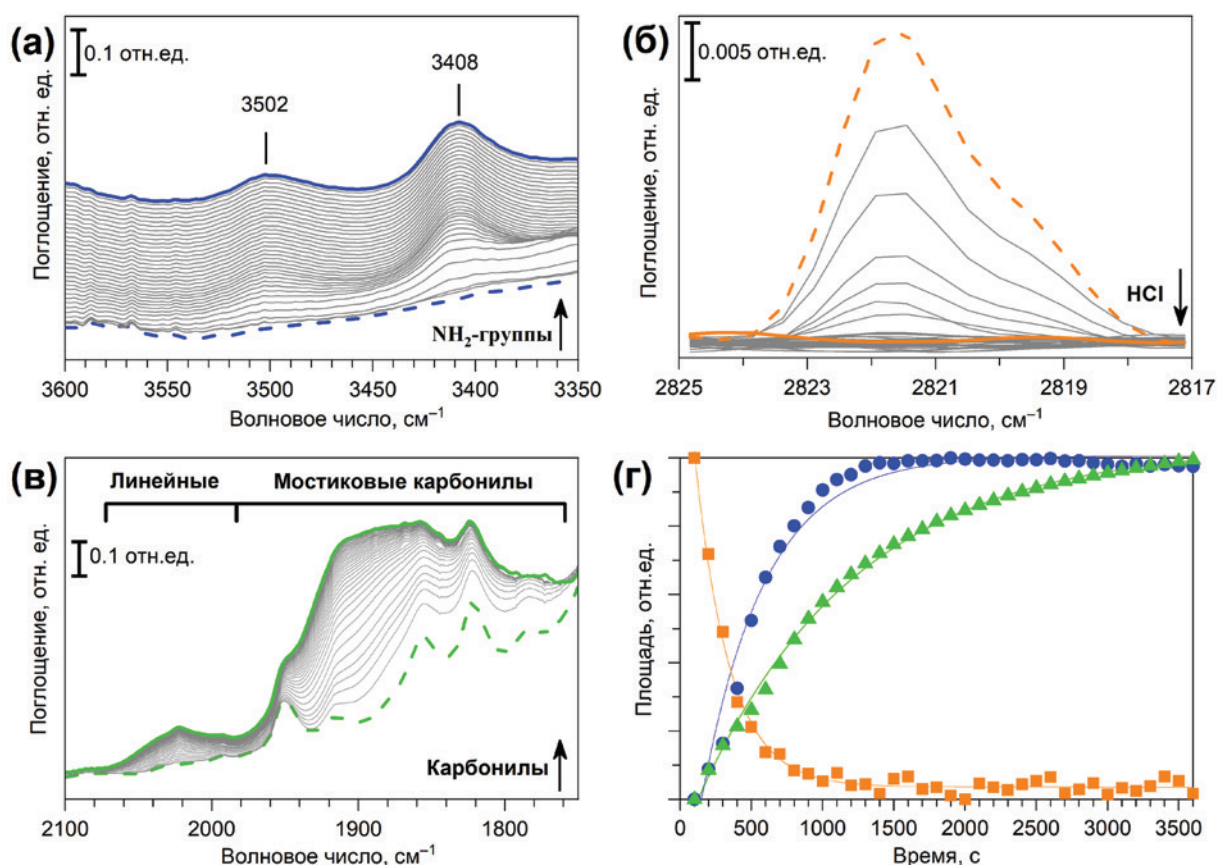


Рис. 2. Спектры DRIFT при восстановлении Pd@UiO-BA-NH₂ в области пиков, относящихся к (а) валентным колебаниям NH₂-групп и (б) колебаниям HCl; (в) образование карбонилы при восстановлении в смеси H₂/CO/Ar. (г) Изменение площадей под пиками при восстановлении (цвет кривых совпадает с цветом начального и конечного спектров на а–с)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-70227. Терещенко А. также выражает благодарность гранту РФФИ № 20-32-90048 за финансирование данного исследования.

Литература

- [1] Song Y., Feng X.Y., Chen J.S., Brzezinski C., Xu Z.W., Lin W.B. // Journal of the American Chemical Society. 2020. T. 142. №10. С. 4872–4882.
- [2] Gutterød E. S., Lazzarini A., Fjermestad T., Kaur G., Manzoli M., Bordiga S., Svelle S., Lillerud K. P., Skúlason E., Øien-Ødegaard S. // Journal of the American Chemical Society. 2019. T. 142. №2. С. 999–1009.
- [3] Guo Z., Xiao C., Maligal-Ganesh R. V., Zhou L., Goh T. W., Li X., Tesfagaber D., Thiel A., Huang W. Pt // ACS Catalysis. 2014. T. 4. №5. С. 1340–1348.

- [4] *Chen L., Chen H., Luque R., Li Y.* // Chemical Science. 2014. Т. 5. №10. С. 3708–3714.
- [5] *Dissegna S., Vervoorts P., Hobday C. L., Duren T., Daisenberger D., Smith A. J., Fischer R.A., Kieslich G.* // Journal of the American Chemical Society. 2018. Т. 140. №37. С. 11581–11584.
- [6] *Feng X., Hajek J., Jena H.S., Wang G.B., Veerapandian S.K.P., Morent R., De Geyter N., Leyssens K., Hoffman A.E.J., Meynen V., Marquez C., De Vos D.E., Van Speybroeck V., Leus K., Van Der Voort P.* // Journal of the American Chemical Society. 2020. Т. 142. №6. С. 3174–3183.
- [7] *Vermoortele F., Bueken B., Le Bars G., Van de Voorde B., Vandichel M., Houthoofd K., Vimont A., Daturi M., Waroquier M., Van Speybroeck V., Kirschhock C., De Vos D.E.* // Journal of the American Chemical Society. 2013. Т. 135. №31. С. 11465–11468.
- [8] *Butova V.V., Burachevskaya O.A., Ozhogin I.V., Borodkin G.S., Starikov A.G., Bordiga S., Damin A., Lillerud K.P., Soldatov A.V.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. Т. 305. С. 110324.
- [9] *Lin S., Reddy D. H. K., Bediako J. K., Song M.-H., Wei W., Kim J.-A., Yun Y.-S.* // Journal of Materials Chemistry A. 2017. Т. 5. №26. С. 13557–13564.
- [10] *Tereshchenko A., Guda A., Polyakov V., Rusalev Y., Butova V., Soldatov A.* // Analyst. 2020. Т. 145. №23. С. 7534–7540.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ V-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ

**Тимошкина В.В., Виноградов Н.А., Керенцева А.В., Савинов А.А.,
Пимерзин Ал.А., Веревкин С.П.**

*Самарский Государственный Технический Университет, Россия,
г. Самара. E-mail: timoshkina.vv@samgtu.ru.*

Гидропроцессы являются одними из наиболее важных в современной нефтеперерабатывающей промышленности. Они позволяют удалять нежелательные, например, серосодержащие соединения из нефтяных фракций и повышать качество товарных продуктов. В связи с ужесточением экологических требований, предъявляемых к моторным топливам, необходимо постоянно оптимизировать существующие технологии гидрооблагораживания, и наиболее эффективным направлением оптимизации является совершенствование применяемых катализаторов.

Классический катализатор гидроочистки включает в свой состав металлы Co(Ni) и Mo(W), нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На эффективность катализаторов может оказывать влияние большое количество различных факторов:

тип носителя, вид и содержание основного активного компонента, наличие промоторов и модификаторов, хелатирующие добавки, способ приготовления, условия активации и др. [1] Использование гетерополисоєдинений (ГПС) Mo(W) на этапе синтеза в качестве источников активных металлов – один из эффективных способов оптимизировать состав и характеристики активной фазы, за счет увеличения степени промотирования и дисперсность [2]. ГПС Mo и W сохраняют на поверхности носителя регулярную структуру и могут включать атомы различных элементов.

По данным опубликованных исследований, добавление небольших количеств ванадия в состав катализаторов гидропроцессов увеличивает их активность [3], поэтому целью данного исследования является изучение катализаторов, приготовленных с использованием в качестве предшественников активной фазы гетерополикислот (ГПК) структуры Кеггина на основе Mo, содержащих от 1 до 6 атомов V в своем составе ($H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$; $x = 0-6$). ГПК смешанного состава синтезировали согласно [4]. Структуру полученных ГПК подтверждали методом ИК-спектроскопии.

Для проведения каталитических испытаний была приготовлена серия из шести V-Mo/ Al_2O_3 катализаторов и Mo/ Al_2O_3 катализатора сравнения. Катализаторы синтезировали методом пропитки алюмооксидного носителя по влагоемкости растворами ГПК. Общее содержание металлов на катализаторе принималось постоянным. Молярное отношение V:Mo в составе синтезированных прекурсоров варьировали в диапазоне от 0:12 до 6:6 (табл. 1).

Таблица 1. Содержание металлов в составе исследуемых катализаторов

| Содержание, %мас. | Катализатор | | | | | | |
|-------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | MoV-0 | MoV-1 | MoV-2 | MoV-3 | MoV-4 | MoV-5 | MoV-6 |
| MoO ₃ | 14,0 | 13,5 | 12,7 | 11,8 | 11,1 | 10,1 | 9,1 |
| V ₂ O ₅ | — | 0,8 | 1,6 | 2,0 | 3,5 | 4,2 | 5,7 |

Активность образцов в реакции гидродесульфуризации (ГДС) дибензотиофена (ДБТ) определяли на лабораторной проточной установке. Условия проведения испытаний: температура 320–340 °С, давление 3,0 МПа, ОСПС = 4,5–9,0 ч⁻¹, H₂/сырье = 600 нл/л. Сырье: смесь ДБТ (0,86 % мас.) и нафталина (3 % мас.) в толуоле. Состав продуктов реакции анализировали хроматографически. Активность катализаторов в реакциях гидрогенолиза модельных соединений оценивали по величине константы скорости реакции (рис. 1).

Согласно экспериментальным данным, применение VMo-ГПК в качестве предшественников активной фазы положительно сказывается на ак-

тивности катализаторов. При добавлении V в состав Mo-катализаторов гидроочистки, каталитическая активность увеличивается, достигая максимального значения при мольном соотношении V:Mo = 3:9 в молекуле прекурсора, образец MoV-3. Дальнейшее увеличение количества V отрицательно сказывается на степени превращения ДБТ. Образец сравнения, полученный без V, обладал более низкой активностью, чем модифицированные аналоги.

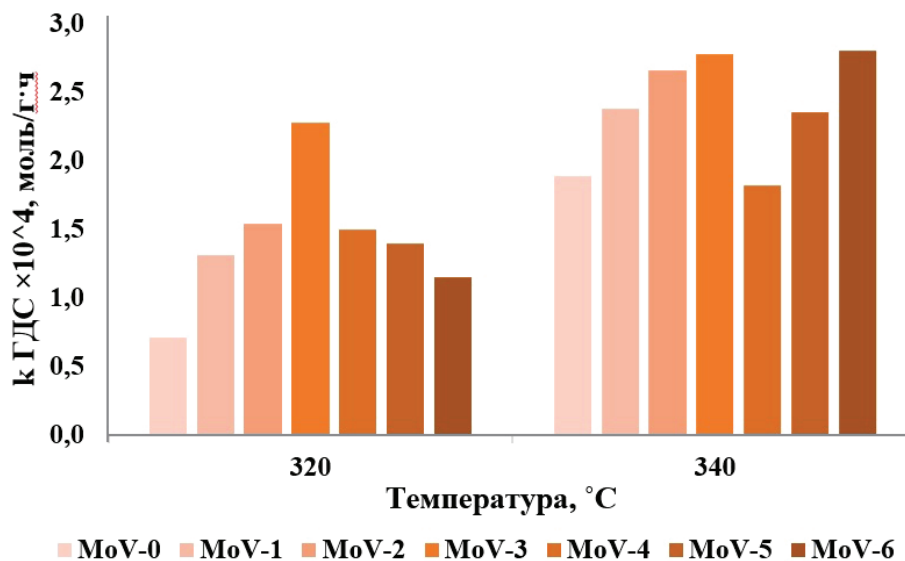


Рис. 1. Константа скорости реакции ГДС ДБТ при T=320-340 °C

Полученные результаты подтверждают высокую эффективность ГПС в качестве прекурсоров сульфидной фазы катализаторов. Применение ГПС смешанного состава на основе Mo и V положительно влияет на активность в реакции ГДС ДБТ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038.

Литература

- [1] Weng X. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. **2020**. V. 59, №49, P. 21261–21274.
- [2] Томина Н.Н., Никульшин П.А., Максимов Н.М. и др. // Катализ в промышленности. **2014**. №5. С. 49–55.
- [3] Puello-Polo E., Pájaro Y., Márquez E. // Catalysts. **2020**. V. 10. №8. P. 1–19.
- [4] Tsigdinos G.A., Hallada C.J. // Inorg. Chem. **1968**. V. 7. №3. P. 437–441.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИТИЛЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Al, In И Ga

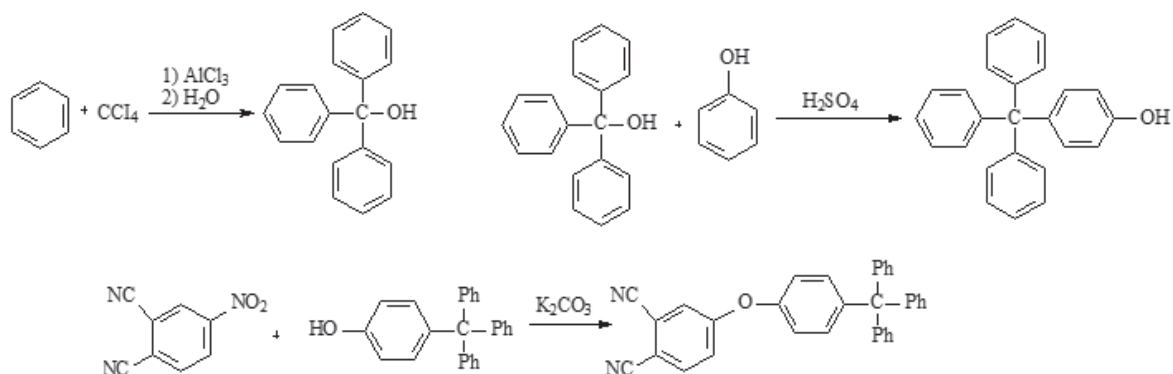
Ткаченко М.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е.

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

Фталоцианиновые комплексы интенсивно изучаются ввиду их ярко выраженных оптических, электрических и каталитических свойств. Многочисленную группу фталоцианиновых соединений составляют производные фталоцианинов, содержащие от одного до шестнадцати заместителей в бензольных кольцах, причем возможны различные комбинации положений заместителей, приводящие к огромному числу различных соединений, обладающих широкой гаммой полезных свойств [1].

Целью данной работы является синтез и исследование тритилзамещенного фталоцианина и его комплексов с Al, In и Ga.

Синтез 4-(*n*-трифенилметилфенокси)фталонитрила осуществляли согласно представленной схеме:



Строение фталонитрила подтверждено данными элементного анализа, колебательной спектроскопией, масс-спектрометрией (рис. 1), одно- и двумерной ЯМР спектроскопией.

SUCT MALDI TOF MS

Matrix: -

Data: Ph3EtPnneg0001.N12[c] 9 Dec 2019 13:58 Cal: tof 15 Oct 2014 13:33

Shimadzu Biotech Axima Confidence 2.9.3.20110624: Mode Reflectron_neg, Power: 80, Blanked, P.Ext. @ 550 (bin 58)

%Int. 11 mV[sum= 1027 mV] Profiles 1-92 Smooth Av 5 -Baseline 20

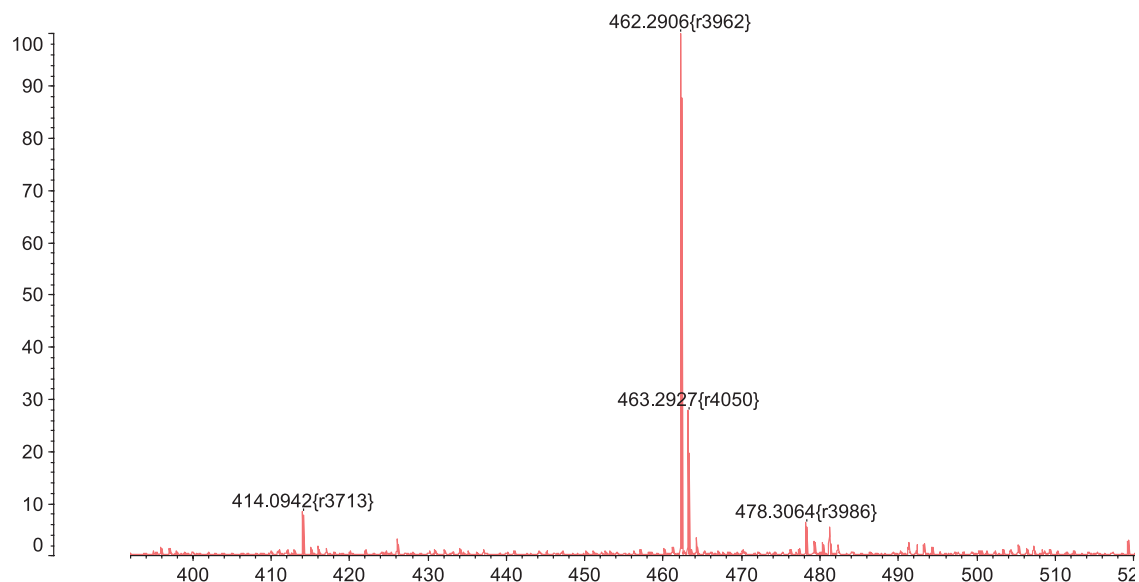
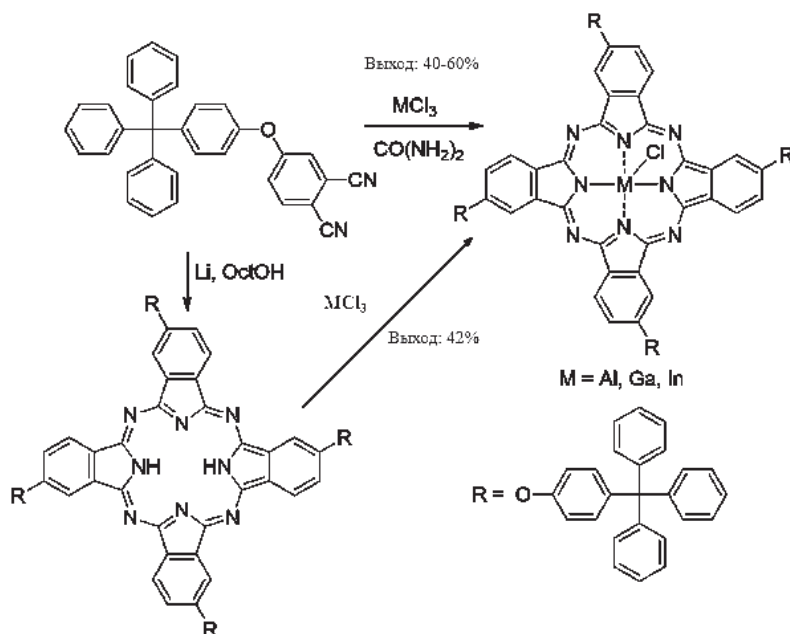


Рис. 1. Масс-спектр фталонитрила

Синтез тритилзамещенного фталоцианина и его комплексов с металлами осуществляли согласно представленной схеме:



Строение фталоцианина было подтверждено масс-спектрометрией (рис. 2) и электронной спектроскопией.

Matrix: CHCA
Data: H2-CHCA-0001.D20[c] 17 Mar 2020 11:20 Cal: tof 15 Oct 2014 13:33
Shimadzu Biotech Axima Confidence 2.9.3.20110624: Mode Reflectron, Power: 75, Blanked, P.Ext. @ 700 (bin 58)
%Int. 17 mV[sum= 1696 mV] Profiles 1-100 Smooth Av 5 -Baseline 20

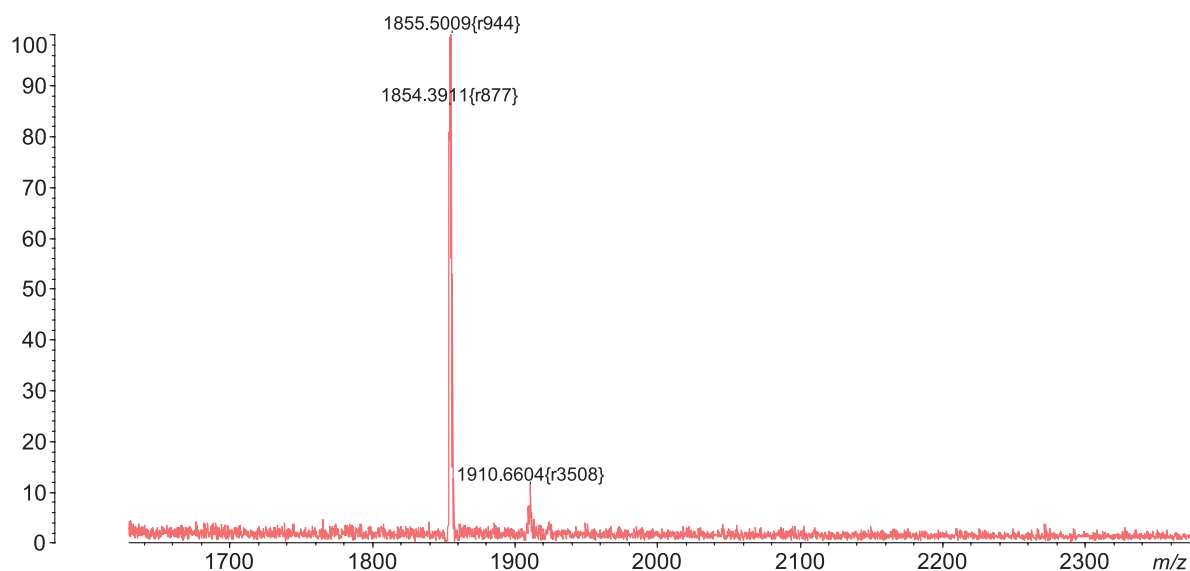


Рис. 2. Масс-спектр фталоцианина Ga

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

- [1] Шапошников Г.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш; под редакцией О.И. Койфмана. – Москва: КРАСАНД, 2012. 480 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА МИКРОПОР СЕРИИ ЦЕОЛИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ СИНГА И ДЕ-БУРА

Токмеилова С., Мараева Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, Санкт-Петербург.
E-mail: ak_saya@mail.ru.*

В настоящее время пористые материалы представляют большой интерес для науки благодаря своим сорбционным свойствам, и активно применяются в качестве материалов для медицины, газовой сенсорики, катализаторов, оптики и электроники. Для успешного и качественного применения пористых материалов в вышеперечисленных областях важным критерием является контролирование их параметров и свойств.

Целью работы, представленной в докладе, является анализ параметров микропористой структуры в цеолитных композициях. В качестве связующего был выбран гидроксид алюминия, в том числе с добавкой диоксида кремния. Использовались цеолиты типа ZSM-5 (образцы 1, 3) и ВЕТА (образцы 2, 4–7).

Цеолиты синтезировали в Иркутском национальном исследовательском техническом университете. В предыдущей работе [1] приведены результаты исследования свойств композиций в диапазоне мезопор, здесь же мы сделаем акцент на анализ микропор (анализ пористой структуры в диапазоне размеров пор менее 2 нм).

Исследования пористой структуры цеолитов проводились низкотемпературной адсорбцией азота на приборе Сорби (метод Де-Бура).

В качестве альтернативного метода оценки объема микропор предложен сравнительный метод Синга. Он основан на использовании относительной величины адсорбции α_s на эталонном образце. Величина α_s рассчитывается из отношения текущей величины адсорбции V к адсорбции при относительном давлении $p/p_0 = 0,4$. В качестве эталона выступает непористый цеолит (без нагрева) такой же химической природы, как и исследуемый образец. С помощью нормализованной величины перестраиваем построенные ранее изотермы адсорбции в зависимость вида $V = f(V/V_{0,4})$, заменив относительное давление, на величину α_s . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, представляет собой величину, по которой затем рассчитывается объём микропор. Полученные значения объема микропор методом Де-Бура и Синга приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения объема микропор методом Де-Бура и Синга

| № образца | Состав образца цеолит/ГА, % мас. | Производитель ГА | Пептизатор | Объем микропор (метод Де-Бура), см ³ /г | Объем микропор (метод Синга), см ³ /г |
|-----------|----------------------------------|------------------|--|--|--|
| 1 | ZSM-5 | – | – | 0,07 | 0,07 |
| 2 | BEA | – | – | 0,066 | 0,09 |
| 3 | 70 ZSM – 5/30 ГА | Sasol | водный раствор азотной кислоты | 0,053 | 0,065 |
| 4 | 70 BEA/30 ГА | Sasol | водный раствор азотной кислоты | 0,039 | 0,074 |
| 5 | 70 BEA/30 ГА-1 | ОАО «АЗК и ОС» | водный раствор азотной кислоты | 0,067 | 0,09 |
| 6 | 70 BEA/30 ГА-2 | ОАО «АЗК и ОС» | водный раствор азотной кислоты | 0,1 | 0,1 |
| 7 | 70 BEA/30 ГА | ОАО «АЗК и ОС» | смесь водных растворов азотной кислоты и аммиака (1:1) | 0,072 | 0,097 |
| 8 | 70 BEA-1 /30 ГА | Sasol | водный раствор азотной кислоты | 0,071 | 0,1 |

Как видно, значения объема микропор, рассчитанные методом Синга, отличаются не значительно по сравнению со значениями, снятыми с прибора Сорби. Таким образом, оценить объем микропор можно как методом Де-Бура, так и сравнительным методом Синга. Анализ показал, что наибольший объем микропор (0,1 мл/г) характерен для образцов серии 6, где в процессе синтеза в качестве пептизатора использовался водный раствор азотной кислоты, а в качестве связующего – гидроксид алюминия от производителя *ОАО «АЗК и ОС»*. Замена пептизатора (образец 7) привела к незначительному снижению объема микропор в композиции. Тем не менее, такая замена приводит к увеличению общей удельной поверхности [1] и суммарного объема пор.

Литература

- [1] Кононова И.Е., Мареева Е.В., Скорникова С.А. // Физика и химия стекла. **2020**. Т. 46. №2. С. 184–195.

ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И КСИЛОЛОВ НА МЕЗОПОРИСТОМ СИЛИКАГЕЛЕ, ДОПИРОВАННОМ ЛАНТАНОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ НИКЕЛЕМ И СЕРЕБРОМ

Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

ФГБОУ ВО Самарский национальный исследовательский университет
им. Академика С.П. Королева, Россия, Самара. E-mail: fileona@mail.ru

Исследование кинетики гидрирования бензола и ксилолов проводили на оригинальной установке, позволяющей в on-line режиме осуществлять процесс гидрирования и анализ реакционной смеси. Исследование проводили в интервале температур 80–170 °С и давлении водорода 3 кгс-см².

Для определения влияния природы модификатора на каталитические свойства материала, проводили сравнение каталитической активности образцов La-Ag/MC и La-Ni/MC (рис. 1).

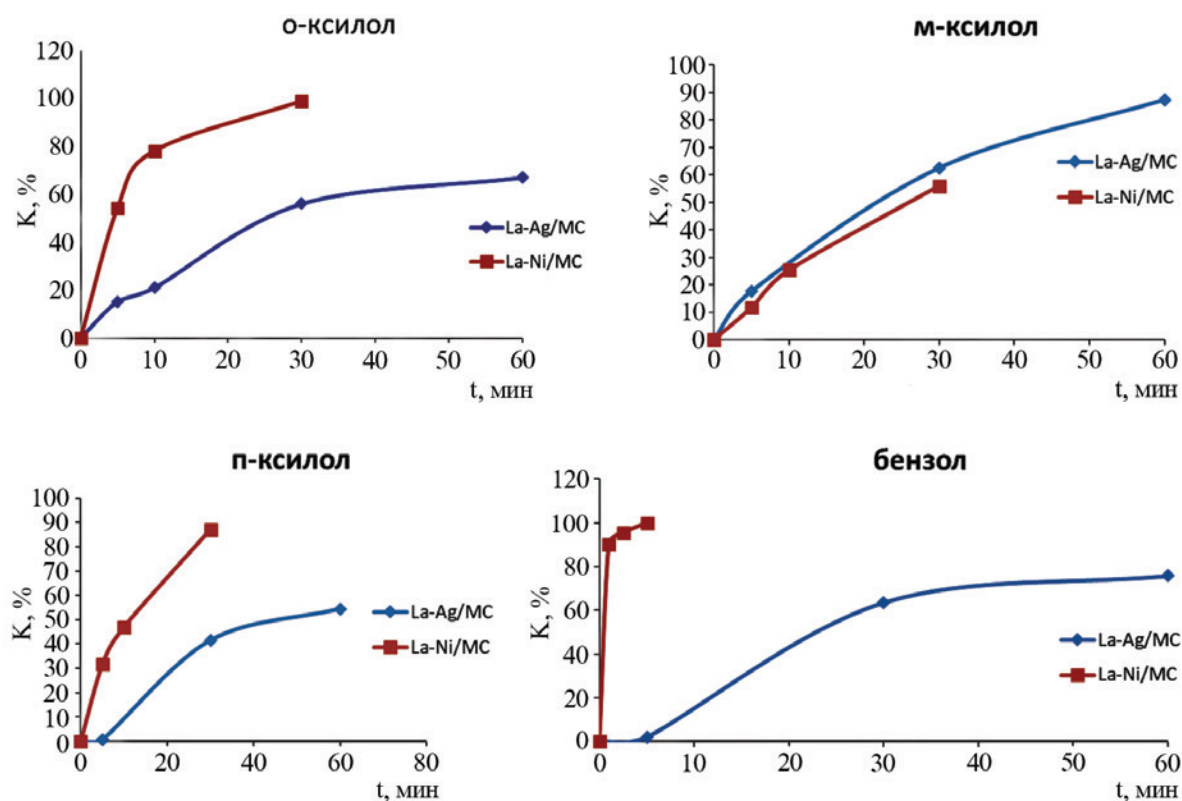


Рис. 1. Графики зависимости конверсии ксилолов от времени протекания реакции на катализаторах La-Ni/MC и La-Ag/MC (температура 170 °С, давление 3 атм)

Установлено, что наибольшей каталитической активностью в реакциях гидрирования бензола, п- и о-ксилолов обладает образец, модифицированный никелем (La-Ni/MC). Для м-ксилола значения конверсии на катализаторе La-Ag/MC незначительно выше, чем на La-Ni/MC.

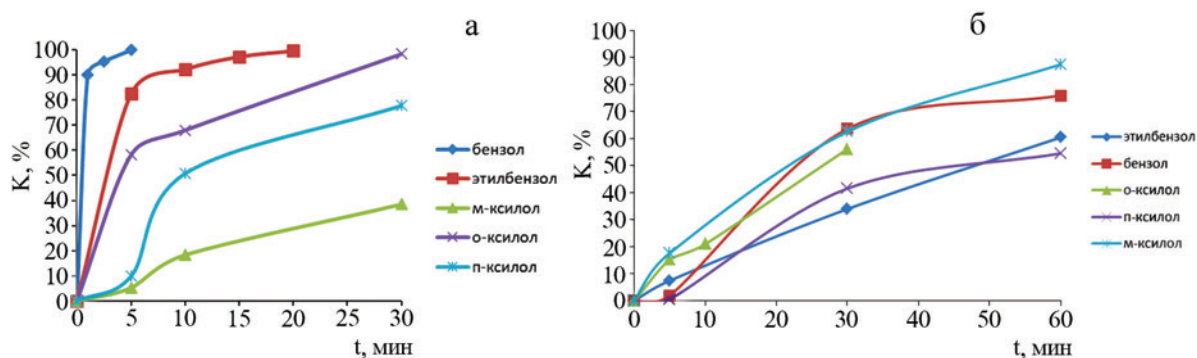


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени гидрирования бензола и его производных (3 атм и 170 °С) на:

а) La-Ni/MC, б) La-Ag/MC

Показано, что при температуре 170 °С полная конверсия бензола достигает через 5 минут от начала реакции, этилбензола – через 7,5 минут от начала реакции, о-ксилола – через 30 минут; максимальные конверсии через 30 минут от начала реакции для п- и м-ксилолов составляют 87 и 80 % соответственно (рис. 2а). Установлено, что при 170 °С через 60 минут от начала проведения реакции конверсия всех исследуемых соединений превышает 50 % (рис. 2б). На катализаторе La-Ag/MC наибольшей конверсией характеризуется м-ксилол (87 %), наименьшей – п-ксилол (54 %).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-33-90207; Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

ОРГАНИЗОВАННЫЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ ШИРОКОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ДИМЕРНЫХ И МОНОМЕРНЫХ ПАВ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОС

Туровская М.К., Прокопьева Т.М., Разумова Н.Г., Михайлов В.А.

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Украина, 283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70.

E-mail: nrzum@ukr.net.

Проблема разложения и утилизации экотоксикантов (пестицидов, боевых отравляющих веществ и др.), в том числе и фосфорорганических соединений (ФОС), отличающихся высокой токсичностью, была и остается крайне актуальной и напрямую связана с задачами обеспечения экологической безопасности, минимизацией последствий техногенных аварий и актов террористического воздействия. Решение данной проблемы невозможно без проведения комплексного исследования, включающего анализ реакционной способности уже существующих систем для расщепления экотоксикантов и создания теоретического базиса, позволяющего провести количественную оценку взаимосвязи «структура–свойство–реакционная способность» в таких системах. Работы, проводимые в этом направлении, показали перспективность применения «нормальных» и α -нуклеофилов в организованных микрогетерогенных системах (ОМС – мицеллярные растворы, микроэмульсии и др.), в том числе – конструирование новых источников «активного» галогена – систем широкого спектра действия на основе ПАВ с реакционноспособным противоионом. Уникальность таких детергентов состоит в том, что они одновременно выступают источником нуклеофильного и/или окислительного реагента и реализуют преимущества ОМС.

Новые источники «активного» галогена – дигалогенгалогенаты бис-(диалкиламид)водорода (рис. 1) – стабильны при хранении, безопасны в обращении, хорошо растворимы в воде.

В зависимости от кислотности среды в растворе эти соединения диссоциируют с образованием гипобромит-иона и/или бромноватистой кислоты, т.е. образуют окислительно-нуклеофильную пару HOBr/BrO^- . Атака BrO^- -иона на электронодефицитные центры 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой (NPDEPN), фосфорной (NPDEP) и толуолсульфоновой (NPOTos) кислот приводит к образованию в качестве одного из продуктов реакции 4-нитрофенолят-иона, который подвергается деструкции с участием HOBr (или HOBr/BrO^-).

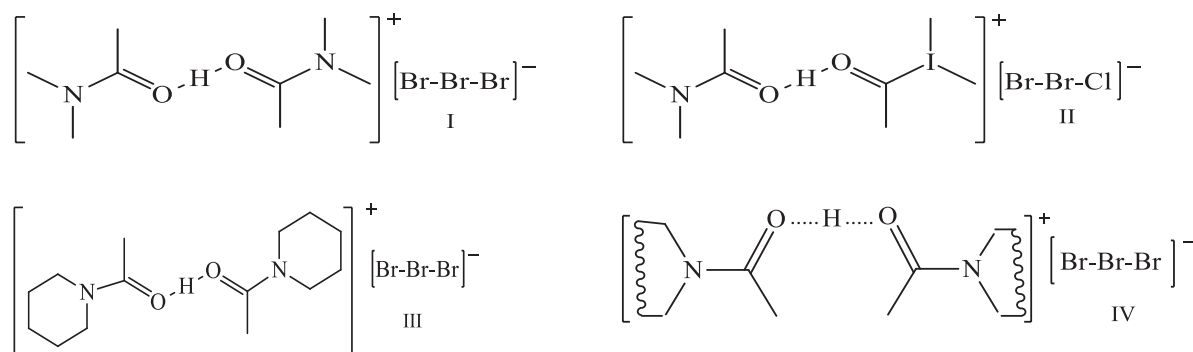


Рис. 1. Структурные формулы дигалогенгалогенатов I–IV

Будучи на 7 порядков менее основным, чем гидроксид-ион (срав. $pK_a = 8,69$ и $15,74$), BrO^- -анион реагирует с изученными субстратами со скоростями, близкими к таковым для щелочного гидролиза. Величина α -эффекта, охарактеризованная отношением констант скоростей второго порядка $k_{2,BrO^-}^w / k_{2,ArO^-}^w$, $pK_a \text{HOBr} \approx pK_a \text{ArOH}$, достигает ~ 600 (NPDEPN), 500 (NPDER), 400 (NPOTos) раз и не зависит от источника «активного» брома.

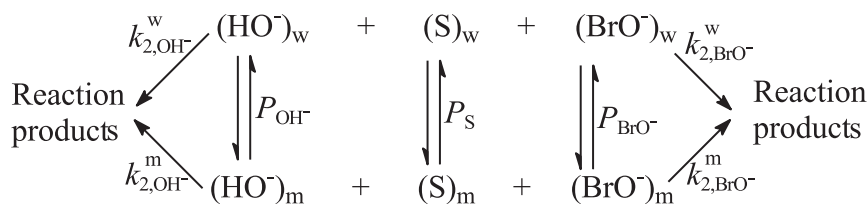
Создание эффективных реагентов для разложения экотоксикантов в воде требует не только достижения высоких наблюдаемых скоростей реакции, но и солубилизации труднорастворимых в воде субстратов. Эти условия легко реализуются при проведении процесса разложения ФОС в системах на основе ПАВ типа V–VIII (рис. 2).



$n = 2$, Alk = $C_{12}H_{25}$ (VI), $C_{14}H_{29}$ (VII); $n = 4$, Alk = $C_{14}H_{29}$ (VIII)

Рис. 2. Структурные формулы ПАВ с реакционноспособным противоионом

В присутствии мицелл ПАВ расщепление субстрата (S) происходит по двум параллельным маршрутам – щелочной гидролиз и взаимодействие субстратов с гипобромит-ионом, как в воде (w), так и в мицеллярной псевдофазе (m):



На рис. 3 представлены зависимости « $k_{\text{obs.}} - c_0$ » для реакций расщепления субстратов в ОМС на базе ПАВ (VII).

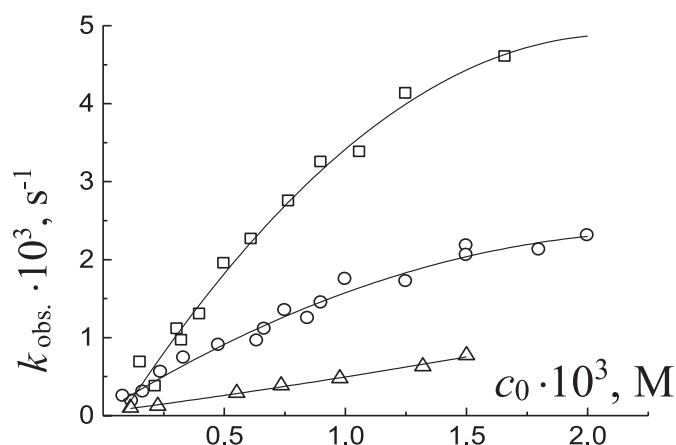


Рис. 3. Зависимость наблюдаемых констант скорости ($k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$) от концентрации ПАВ (c_0, M) для реакций субстратов с гипобромит-ионом: \square – NPDEPN (pH 11,20); \circ – NPOTos (pH 11,50); Δ – NPDEP (pH 11,70); вода; 25 °C

В ряду исследуемых ПАВ наблюдаемое увеличение скорости составляет от ~ 50 (NPDEPN, NPOTos) до ~ 90 (NPDEP) раз. Обычно мицеллярный катализ является следствием ряда факторов, контролирующих скорость процесса. Прежде всего, к таковым следует отнести: изменение нуклеофильной реакционной способности и концентрирование реагентов в мицеллярной псевдофазе. С учетом того, что нуклеофильность гипобромит-иона при переносе процесса в мицеллярную псевдофазу падает в 2–3 раза для всех субстратов, основной причиной роста наблюдаемых констант скорости выступает эффект концентрирования.

Действительно гидрофобные взаимодействия способствуют концентрированию реагентов, прежде всего эфира, в мицеллах ПАВ и таковые становятся все более значимыми по мере увеличения длины алкильного заместителя. Количественной мерой эффективности сольubilизации субстрата выступают константы связывания K_s (л/моль), закономерно уменьшающиеся в ряду K_s (VII) > K_s (VIII) \approx K_s (VI). При этом, одним из важнейших факторов, оказывающим влияние на скорости реакций в присутствии ПАВ раз-

личной структуры, выступают и гидрофобные свойства субстрата. Нуклеофильная реакционная способность гипобромит-иона в процессах расщепления NPDEPN, NPDEP и NPOTos в присутствии детергентов (V–VIII) изменяется в том же порядке, что и в воде, а наблюдаемые константы скорости возрастают в ряду: $k_{\text{obs.}}(\text{NPDEPN}) > k_{\text{obs.}}(\text{NPOTos}) > k_{\text{obs.}}(\text{NPDEP})$, что является следствием более эффективной солюбилизации NPOTos по сравнению с NPDEP: различия в значениях K_s составляют $K_s(\text{NPOTos})/K_s(\text{NPDEP}) \approx 10$.

Несомненное преимущество димерных ПАВ (VI–VIII) заключается в том, что одни и те же скорости реакции могут быть достигнуты при концентрациях детергентов \sim на порядок меньше, чем для мономерных, однозначно свидетельствуя о перспективности изучения и использования таких ОМС.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ С ГЕТЕРОГЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ НА ОСНОВЕ ВЕРМИКУЛИТА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ 2,4-ДИХЛОРФЕНОЛА

Тюканова К.А., Гущин А.А., Родионов В.П., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю.

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

Антропогенное загрязнение окружающей среды (ОС) приводит к существенному влиянию на экосистемы, приводя к их деградации и, как следствие, к снижению устойчивости биосферы [1]. К одной из глобальных экологических проблем относится загрязнение атмосферы высокотоксичными соединениями, среди которых особую опасность представляют хлорированные летучие органические соединения (ЛОС), так как они способны накапливаться в объектах ОС и обладают мутагенными и канцерогенными свойствами.

К современным технологиям защиты окружающей среды относятся методы химии высоких энергий (ХВЭ) [2–5]. В частности, низкотемпературная плазма, сочетая в себе физическое (тепловое и УФ-излучение, электронный удар) и химическое (активные окислительные частицы (АЧ)) воздействие, нашла широкое распространение в системах очистки от ЛОС [6–8]. Одним из возможных путей повышения эффективности процессов деструкции органических соединений является комбинирование плазменных процессов и каталитическими системами [9].

Целью данной работы являлось исследование процессов деструкции парогазовых смесей, содержащих хлорированные 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ), в диэлектрическом барьерном разряде в присутствии катализатора.

В качестве катализатора использовался термомодифицированный вермикулит, на поверхность которого был нанесен оксид циркония (содержание ZrO – 5 %). Катализатор помещался в разрядную зону реактора (рис. 1), после чего в систему подавался модельная парогазовая смесь.



Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки

Основным элементом лабораторной установки является реактор ДБР. Устройство представляет собой трубку из пирексного стекла (с внутренним диаметром 22 мм), внутри которой с помощью втулок из политетрафторэтилена закреплен алюминиевый стержень (диаметром 16 мм), являющийся внутренним электродом. Снаружи стеклянный корпус реактора покрыт слоем алюминиевой фольги, являющимся внешним электродом и определяющим длину разрядной зоны (80 мм).

Газом-носителем для возбуждения барьерного разряда служил технический кислород, который проходя через патрон с ХОС формировал газоздушную смесь. Диапазон исследуемых начальных концентраций 2,4-ДХФ в газовой фазе составлял от 20 мг/м³ до 1 г/м³.

Более подробное описание экспериментальной установки, а также методик определения контролируемых соединений приведено в работе [10].

На рис. 2 приведена зависимость эффективности очистки в ДБР (без катализатора) от начальной концентрации 2,4-ДХФ в системе. В диапазоне начальных концентраций 2,4-ДХФ в газовой смеси от 0,02 до 1,0 г/м³ степень его деструкции уменьшается с 90 до 60 %, то есть при изменении концентрации в 5 раз эффективность разложения падает лишь только в 1,3 раза. Это факт подтверждает предположение, что концентрации активных частиц, образующиеся в разрядной зоне, недостаточно для полного разложения 2,4-ДХФ.

Введение в разрядную зону плазмы катализатора повышает эффективность деструкции 2,4-ДХФ до 100 % по сравнению с чистой плазмой (90 %). Выявлено, что плазменно-каталитический метод примерно на 20 % энергетически более эффективен по сравнению с плазменной обработкой.

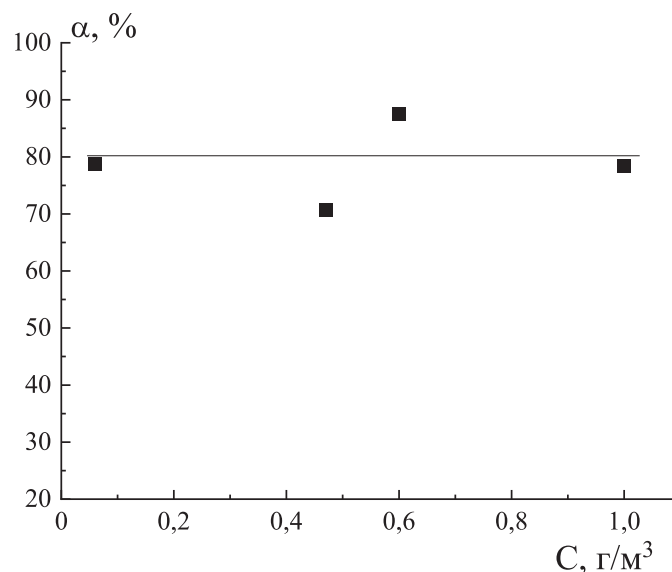


Рис. 2. Эффективность деструкции 2,4-ДХФ в ДБР в среде кислорода в зависимости от его начальной концентрации (мощность, вкладываемая в разряд – 0,5 Вт/см³)

Таким образом, можно предположить, что плазмохимические процессы приводят к активации катализатора, что приводит к значительному улучшению эколого-экономических показателей процесса очистки парогазовых смесей, содержащих 2,4-ДХФ.

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

Литература

- [1] Желтов В.А., Дорожкин В.И. Приоритетные техногенные загрязнители окружающей среды // Российский журнал проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. **2015**. № 2. С. 101–108.
- [2] Schiavon M., Torretta V., Casazza A., Ragazzi M. Non-thermal plasma as an innovative option for the abatement of volatile organic compounds: a review // Water, Air, & Soil Pollution. **2017**. Т. 228, №10. С. 1–20.
- [3] Gomez E., Rani D. A., Cheeseman C., Deegan D., Wise M., Boccaccini A. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review // Journal of hazardous materials. **2009**. Т. 161, №2–3. С. 614–626.
- [4] Lu W., Abbas Y., Mustafa M. F., Pan C., Wang H. A review on application of dielectric barrier discharge plasma technology on the abatement of volatile organic compounds // Frontiers of Environmental Science & Engineering. **2019**. Т. 13, №2. С. 1–19.
- [5] Vercammen K.L., Berezin A.A., Lox F., Chang J.-S. Non-thermal plasma techniques for the reduction of volatile organic compounds in air streams: A critical review // Journal of Advanced Oxidation Technologies. **1997**. Т. 2, №2. С. 312–329.

- [6] 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.
- [7] Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., Assadi A.A. Review on discharge Plasma for water treatment: mechanism, reactor geometries, active species and combined processes // Journal of Water Process Engineering. **2020**. Т. 38. С. 101664.
- [8] 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.
- [9] Butman M.F., Gushchin A.A., Ovchinnikov N.L., Gusev G.I., Zinenko N.V., Karamysheva S.P., Krämer K.W. Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO₂-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution // Catalysts. **2020**. Т. 10, № 4. С. 359.
- [10] Gushchin A.A., Grinevich V.I., Kozlov A.A., Kvitkova E.Y., Shutov D.A., Rybkin V.V. Destruction of 2,4 Dichlorophenol in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen // Plasma Chemistry and Plasma Processing. **2017**. Т. 37, № 5. С. 1331–1341.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Усачева Т.Р.

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

Интерес к краун-эфирам и криптандам как лигандам обусловлен их уникальным свойством с высокой селективностью связывать ионы металлов, включая их во внутреннюю полость своих кольцевидных молекул. Благодаря своим солубилизирующим и селективным свойствам краун-эфир и криптанды находят применение в качестве межфазных катализаторов органических реакций и химических процессов, в металлокомплексном катализе [1]. Прогресс в развитии данного направления супрамолекулярной химии во многом определяется знаниями о селективных способностях макроциклов к образованию соединений включения. Обычно проблема селективного комплексообразования решается либо путем подбора оптимального диаметра полости макроцикла («хозяина») молекуле/иону-«гостю». Решение этой задачи может быть найдено также за счет изменения сольватного состояния реагентов с целью повышения их реакционной способности посредством целенаправленного подбора растворителя. Исследование

комплексообразования *d*-металлов с аминами, лигандами карбоксилатного типа и краун-эфирами в бинарных растворителях выявили важные закономерности в изменении термодинамических параметров реакций комплексообразования и сольватации реагентов [2]. Это дало возможность прогнозировать изменение термодинамических параметров процессов при замене одного растворителя на другой. Для целенаправленного подбора растворителя при проведении каталитических реакций при участии макроциклов, необходимо исследовать влияние сольватации реагентов на кинетику каталитических процессов, что позволит выявить основные сольватационные факторы, определяющие изменение кинетики процессов при смене состава растворителя.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0009)

Литература

- [1] Вержичинская С.В., Тройников А.Д., Ощепков М.С. // Успехи в химии и химической технологии. **2013**. Т. 27. №4. С. 34–38.
- [2] Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Гамов Г.А., Александровский В.В. Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя. Под. ред. Шарнина В.А. URSS, Москва. ЛЕНАНД, **2019**. 304 с.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НПАВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ

Фидченко М.М., Безносюк А.Н., Алехина М.Б.

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

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят широкое применение в крупнотоннажной химической, добывающей, текстильной и металлургической промышленности. Промышленные воды подвергаются предварительной обработке перед сбросом в водоемы, однако, даже малые концен-

трации ПАВ в водоемах могут оказывать негативное влияние на флору и фауну, а именно вызывать нарушение обмена кислорода между водой и воздухом, что угнетает условия существования обитателей водоемов [1].

В данной работе объектом исследования был выбран неионогенный ПАВ нонилфенолэтоксилат торговой марки Неонол АФ 9-10. Нонилфенолы являются трудно биологически разлагаемыми соединениями, оказывающими негативное влияние на человека и окружающую среду, а их содержание более 0,01 мас. % запрещено в странах ЕС [2]. Эмпирическая формула Неонола АФ 9-10. $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$. Структурная формула представлена на рис. 1.

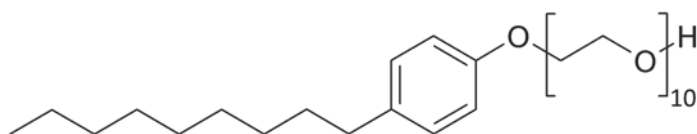


Рис. 1. Структурная формула неионогенного ПАВ неонол АФ 9-10

Активные угли (АУ) одни из лучших адсорбционных материалов, применяемых для очистки сточных вод. Обычно АУ используются как в качестве основного фильтрующего элемента, так и для доочистки воды. Известно также, что активные угли – это не только эффективные адсорбенты для многих органических веществ, но и хорошие катализаторы процессов разложения сильных окислителей: озона и пероксида водорода. Поэтому окислительная деструкция устойчивых к биохимическому разложению веществ на поверхности активных углей – это современное направление процессов тонкой очистки воды [3].

Многообещающее направление, которое привлекает все больше внимания с экономической и экологической точек зрения, – это использование углеродных композитов на основе природных глин [4, 5].

Монтмориллонит является доступным глинистым минералом, который может быть структурно определен как пакет кристаллической решетки, состоящий из двух тетраэдрических кремнекислородных сеток, между которыми одна октаэдрическая Al- или Mg-содержащая кислородно-гидроксильная сетка. В межпакетном пространстве располагаются катионы (Na^+ , K^+ или Ca^{2+}), способные к ионному обмену, а также молекулы воды, которые предотвращают слипание слоев.

В настоящей работе рассмотрен процесс синтеза углеродно-минерального материала на основе природной глины Борщевского месторождения

(Калужская область) и шинной крошки, а также окислительная деструкция НПАВ на полученных катализаторах.

В качестве металлов, придающих высокую каталитическую активность в процессе окисления органических загрязнителей, чаще всего используется железо, которое имеется в составе исследуемой в данной работе монтмориллонитовой глины в количестве 2–4 мас. %.

Соотношение Борщевской глины и шинной крошки составило 75:25. В процессе работы было синтезировано 10 образцов углеродно-минерального катализатора (УМК) с разной температурой пиролиза в диапазоне 350–800 °С.

Образцы УМК использовались в каталитическом разложении пероксида водорода. Анализ разложения пероксида водорода осуществляли по методике йодометрического титрования раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Условия проведения эксперимента: $C_{\text{нач}} \text{H}_2\text{O}_2 = 150 \text{ мг/л}$; pH раствора = 10; N р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,05 \text{ г-экв/л}$; $V_{\text{пробы}} = 50 \text{ мл}$; $m_{\text{сорбента}} = 0,1 \text{ г}$; время контакта 1 ч; температура 70 °С. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Таблица. Результаты опытов по разложению пероксида водорода в присутствии углеродно-минеральных катализаторов

| Температура пиролиза образца, °С | Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл | Остаточное количество H_2O_2 , мг/л | Степень разложения H_2O_2 , % |
|--|---|---|---|
| 350 | 6,8 | 116,4 | 22 |
| 400 | 5,9 | 100,3 | 33 |
| 450 | 5,5 | 93,5 | 37 |
| 500 | 4,7 | 79,9 | 46 |
| 550 | 5,1 | 86,7 | 42 |
| 600 | 5,2 | 88,4 | 41 |
| 650 | 4,8 | 81,6 | 45 |
| 700 | 2,8 | 47,6 | 68 |
| 750 | 2,5 | 42,5 | 71 |
| 800 | 2,6 | 44,2 | 70 |

Результаты исследования показали, что для процесса каталитического разложения пероксида водорода, пиролиз образцов следует проводить в температурном диапазоне 700–800 °С. Степень разложения H_2O_2 для этих образцов составила 70 %.

Аналогичным образом определяли каталитическую активность угля БАУ и исходной глины. Степень разложения H_2O_2 на исходной глине составила 46,5%, на БАУ – 43 %, при тех же условиях.

Результаты окисления НПАВ на образцах УМК представлены на рис. 2.

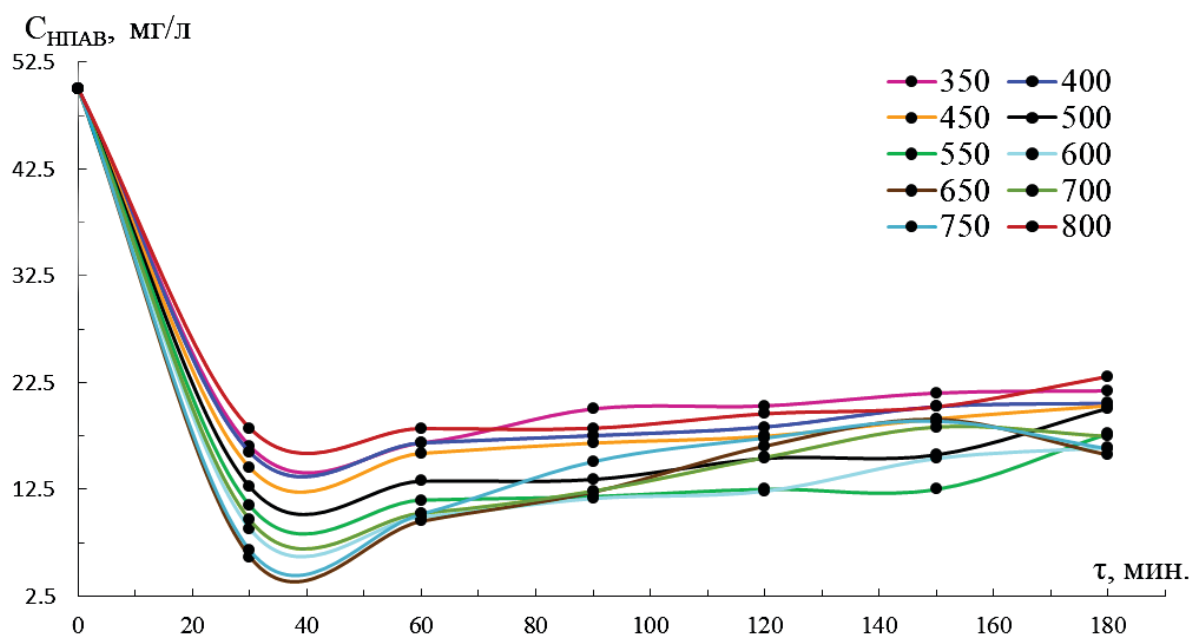


Рис. 2. Кинетические кривые окисления НПАВ на образцах УМК, пиролизованных при разной температуре

На образцах, пиролизованных при 650 и 750 °С, была достигнута степень очистки около 88%, за первые 30 мин эксперимента.

Следующим этапом исследований было модифицирование ионами Fe^{2+} лучших образцов. Благодаря этому, на УМК (содержание Fe – от 10 до 50 мг/г) была достигнута степень разложения пероксида водорода более 90%, что, в свою очередь, может обеспечить высокие показатели очистки вод от НПАВ.

Литература

- [1] Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – Санкт-Петербург: Профессия, 2007. 239 с.
- [2] Commission Regulation (EU) 2016/26 of 13 January 2016 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards nonylphenol ethoxylates (Text with EEA relevance) OJ L 9, 14.1.2016, p. 1–3.

- [3] Курилкин А.А., Морозов А.Р., Родионов А.И. Каменчук И.Н. Адсорбция неионогенных поверхностно активных веществ типа неонол АФ9-10 на активных углях различных марок. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., том XX11, No 13. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, **2008**. с. 54–58.
- [4] *Katrinescu C. Teodosiu C., Macoveanu M.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. // *Water Research*. **2003**. V. 37. i. 5. p. 1154–1160.
- [5] *Carriazo J., Guelou E., Barrault J.* Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Fe-Ce from a bentonite: Characterization and catalytic activity. // *Catalysis Today*. **2005**. v. 107–108, p. 126–132.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ХРОМИТА ЦИНКА

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Павлова К.А., Садкова К.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия. E-mail: zyanata@mail.ru.*

Шпинель ZnCr_2O_4 устойчива до температуры $\sim 1450^\circ\text{C}$, причем с увеличением содержания Cr_2O_3 температура плавления повышается. Данная шпинель обладает магнитными и фотоэлектрохимическими свойствами, используется в керамической и электронной промышленности, в каталитических процессах, как фотокатализатор. ZnCr_2O_4 является пигментом. Композиционный материал $\text{TiO}_2 / \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ со структурой *ядро-оболочка* имеет не только фотокаталитическую, но и антибактериальную активность.

Хромит цинка получают различными способами: керамическим синтезом, соосаждением, золь-гель методом, горением, гидротермальным способом, сольватермальным методом и др. К сожалению, растворные методы не позволяют при настоящем уровне техники получать продукт в достаточно больших количествах, поэтому для промышленных целей актуальным остается твердофазный синтез – взаимодействие между оксидами цинка и хрома при $1100\text{--}1600^\circ\text{C}$. Данный процесс является длительным и энергоемким, поэтому для его интенсификации требуются специальные приемы.

Нами изучена комбинированная предварительная обработка исходных веществ в микроволновой печи и механическим способом в планетарной и шаро-кольцевой мельнице.

На рис. 1 сопоставлены величины выхода ZnCr_2O_4 для реакционных смесей с разным способом подготовки перед обжигом при постоянной температуре (1000°C , 1 ч). Наибольшее положительное влияние механической обработки в планетарной мельнице, которое связано с активизацией соединений Zn и Cr, проявлялось в области относительно низких температур

(700–1200 °С). Например, при температуре 1000°С выход хромита при совместной ударно-истирающей обработке компонентов был в ~4 раза выше, чем при простом смешении. Совместная механическая обработка, независимо от способа ее осуществления, всегда ускоряла шпинелеобразование. Истирание одного из оксидов (ZnO) давало положительный эффект, хотя и меньший, чем при совместной обработке оксидов, приводящей к тесному контакту реагирующих частиц в смеси.

Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальный выход наблюдался при использовании в качестве исходных компонентов нитратов цинка и хрома. Любой из применяемых видов их активации повышал выход продукта до 84–100 %. По-видимому, это связано с высокой степенью гидратации исходных нитратов, поэтому предварительная обработка приводила к значительным изменениям в структурах соединений в ходе удаления воды.

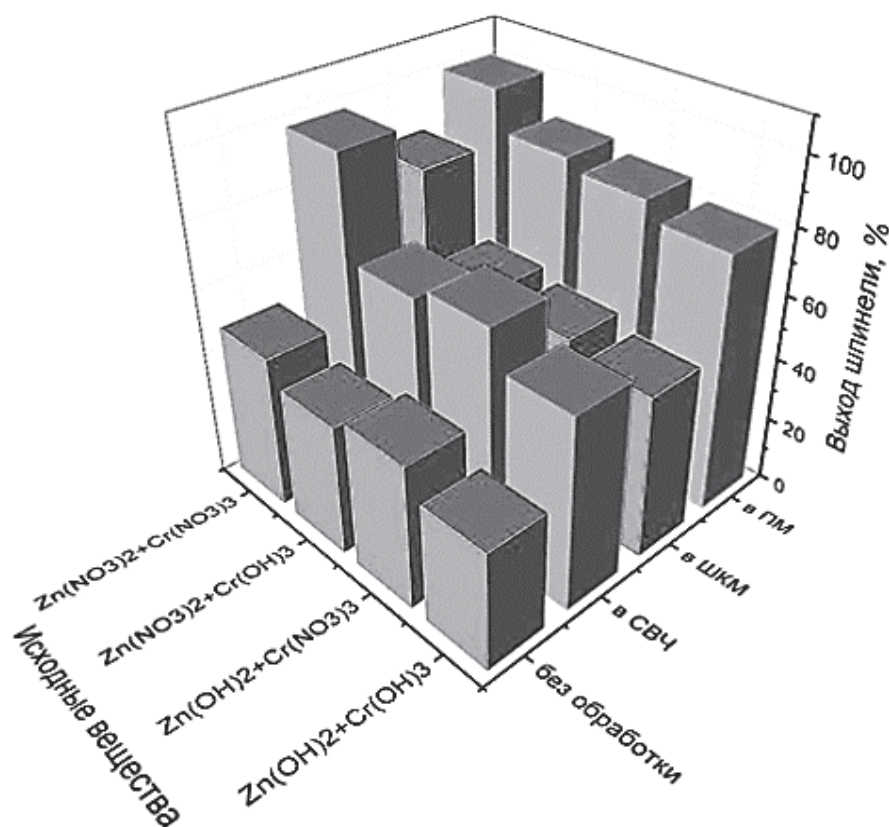


Рис. 1. Выход цинкхромитовой шпинели из различных реакционных смесей

Для всех смесей наиболее эффективна интенсивная механическая обработка в планетарной мельнице. При ударном воздействии на кристаллиты реагентов накапливалось большое количество вакансий, в том числе и в ре-

зультате дегидратации. Истирающая обработка в шаро-кольцевой мельнице сопровождалась существенно меньшими энергозатратами и была менее результативной. Высокий выход шпинели был получен в результате обжига при пониженной температуре (около 1000 °С).

Для сравнения хромит цинка был синтезирован с помощью горения ксерогелей и соосаждения гидроксидов. Сопоставлены размеры кристаллитов и параметры кристаллической решетки синтезированной шпинели.

Научное исследование выполнено при поддержке гранта на выполнение инициативных научно-исследовательских проектов Ивановского государственного химико-технологического университета (31-ISUCT-21).

СОЗДАНИЕ НОВОЙ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ «ЭНЕРГОСОРБ»

**Фирсов О.П.¹, Загашвили Ю.В.², Бородако Е.Н.¹, Скарлыгин М.Н.¹,
Ефремов В.Н.³, Голосман Е.З.³**

¹ООО «СФК Агро», Россия, Смоленск.

²ООО «ВТР», Россия, Санкт-Петербург.

³ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Россия, Новомосковск.
E-mail: evgolosman@yandex.ru.

В течение нескольких лет в «СФК АГРО», «СФК Удобрение» (Смоленск, Челябинск) и «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (Новомосковск) осуществлялись работы по созданию препарата (фунгицида) для защиты растений. За основу препарата был взят полупродукт при производстве медьсодержащих катализаторов [1]. После отработки технологии, выбора оптимальных сырьевых компонентов и внесения добавок был получен препарат, получивший название «МедьАгро».

Экологичный препарат «МедьАгро» прошел испытания в различных НИИ сельского хозяйства и уже эффективно используется в десятках областей РФ. Эта работа была отмечена Национальной экологической премией имени В.И. Вернадского.

Также проводилась разработка на основе полупродуктов при производстве медных катализаторов для лечения животных от болезней бактериального происхождения. Десятки тонн препарата, получившего название «Х-Nooves» были поставлены для масштабных испытаний в НИИ и экс-

плуатации в 300 сельхозпредприятий. Было подтверждено высокое качество препарата.

Опыт приготовления препаратов «МедьАгро» и «Х-Ноoves», а также многолетний опыт при разработке рецептуры и технологии производства промышленных катализаторов позволили в относительно короткие сроки создать новую высокоэффективную кормовую добавку, получившую название «Энергосорб».

Авторами разработана технология непрерывного безотходного процесса производства энергетической кормовой добавки «Энергосорб», при которой, в частности, вместо высокотоксичной серной кислоты используется уксусная кислота, что обеспечило безопасность производства и ликвидацию сточных вод.

В качестве исходных компонентов при производстве кормовой добавки «Энергосорб» использовали: 1) жидкое натриевое стекло; 2) уксусную кислоту; 3) пропиленгликоль; 4) глицерин; 5) модифицированный крахмал холодного загустевания.

Достоинство способа производства состоит в том, что все необходимые для синтеза кормовой добавки «Энергосорб» компоненты непрерывно подаются в реактор синтеза, в котором происходит, в частности, химическое взаимодействие кремнийсодержащего соединения в виде стекла натриевого жидкого с уксусной кислотой.

В результате химического синтеза в реакторе непрерывного действия получают полуфабрикат кормовой добавки в виде коллоидной системы, состоящей из продуктов химического взаимодействия (тригидрат ацетата натрия и аморфный диоксид кремния), глицерина и пропиленгликоля. Существенно упрощается технология, исключается трудоемкая и дорогостоящая стадия промывки и фильтрации осадка, и получается однородная гомогенная структура кормовой добавки, не требующая дополнительной стадии пропитки аморфного диоксида кремния пропиленгликолем и глицерином.

Экспериментальная проверка эффективности энергетической кормовой добавки «Энергосорб» проводилась в фермерских хозяйствах Смоленской области, Республики Мордовии и в других регионах РФ, где ее применяли для кормления коров.

Была подтверждена ее высокая эффективность, проявляющаяся в увеличении жирности молока, улучшении его органолептических качеств, повышении удоя коров.

Подтверждение высокой эффективности «Энергосорб» стало основанием для создания первой очереди промышленной установки по производству энергетической кормовой добавки мощностью 1000 т/г в п. Верхнедnepовский (Смоленская обл.).

Литература

- [1] *Голосман Е.З, Ефремов В.Н.* Промышленные инновационные катализаторы и лечебные препараты на основе полупродуктов при производстве катализаторов // В коллективной монографии «Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов». Под ред. О. И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2020. С. 66–140.

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА НЕКОТОРЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Флид В.Р., Замалютин В.В., Безденежных В.А.

МИРЭА – Российский технологический университет.

Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова. Россия, г. Москва. E-mail: vitaly-flid@yandex.ru.

Каталитические процессы с участием коммерчески доступных соединений норборненового ряда открывают исключительные возможности для синтеза труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное использование таких синтетических приемов как гомодимеризация, содимеризация, метатезис, циклопропанирование, аллилирование и гидрирование широкого круга норборненов и норборнадиенов (НБД) позволяет разрабатывать уникальные стратегии получения разнообразных карбоциклических структур.

Методы и подходы металлокомплексного катализа, безусловно, оправданные в «малой химии», часто не технологичны при получении значительных количеств мономеров и полупродуктов, к которым относятся соединения норборненового ряда, применяемые в нефтехимических производствах и полимерной промышленности.

Разработка новых технологичных гетерогенных катализаторов, сохраняющих положительные качества гомогенных (высокая удельная активность, регио- и стереоселективность), является важным и своевременным этапом развития направления эффективного использования напряженных каркасных соединений. Гетерогенный катализатор, часто функционирующий в более жестких условиях, может легко разрушить напряженную карбоциклическую систему. Поэтому проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают

первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации, аллилирования и гидрирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем, валентной изомеризации НБД в квадрициклан, показана возможность управления скоростью и селективностью различного уровня. Исследованы пути конструирования гетерогенных никелевых, кобальтовых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

Новые технологичные гетерогенные катализаторы позволяют количественно получать индивидуальные продукты. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес в качестве сомономеров для получения модифицированных каучуков и газоразделительных мембран.

Установлены связи между селективностью процессов, количеством циклов, составом каталитической системы и способом его закрепления активного компонента на поверхности. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

Литература

- [1] Zhang C., Zhang X., Zou Ji-jun et al. // Coordination Chemistry Reviews. **2021**. V. 436. № 213779. P. 1–14.
- [2] Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.Sh. // Russ. Chem. Rev. **2018**. V. 87. P. 1169–1205.
- [3] Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O. et al. // Fuel. **2021**. V. 283. № 118935. P. 1–7.

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЁННЫХ АКРИЛАМИДОВ ПРИРОДНЫХ ОКСИКИСЛОТ

Хазраткулова С.М., Мухамедиев М.Г., Зокирова Н.Т.

*Тошкент фармацевтика институти, Тошкент шаҳри, Ўзбекистон
Республикаси. E-mail: sevara.hazratkulova.83@mail.ru.*

Актуальность: Как известно, природные оксикислоты, такие как гликолевая и молочная, представляют собой бифункциональные соединения и широко используются как поликонденсационные мономеры. Полимеры этих соединений, (полигликолиды и полиактиды) не токсичны и не иммуногены, и в результате метаболических превращений в организме образу-

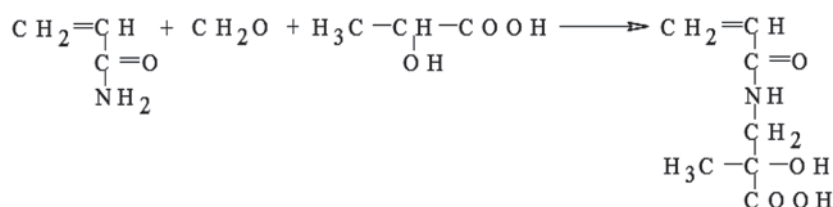
ют CO_2 и H_2O . Поэтому, они широко используются в медицине для изготовления шовных хирургических нитей и для получения пролонгированных лекарственных форм [1].

Цель: Ранее проведенные исследования по синтезу мономеров и карбоцепных полимеров на основе гликолевой оксикислоты показали их перспективность. Полимеры, синтезированные на основе акрилового эфира гликолевой кислоты, проявляли рН-чувствительные свойства и обладали малой токсичностью и были неаллергены [2]. Поэтому, синтез новых мономеров и полимеров на основе природных оксикислот представляет определенный научный интерес.

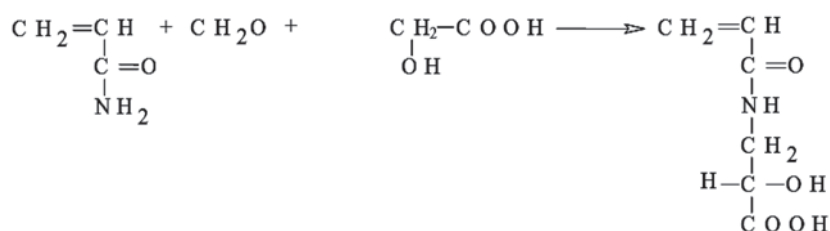
Методы: В работе впервые были синтезированы N-замещённые акриламида на основе гликолевой, молочной и лимонной кислот. При синтезе акриламидоN- метилен молочной (АА-N-ММК), акриламидоN-метилен лимонной (АА-N-МЛК) и акриламидоN- метилен гликолевой кислот (АА-N-МГК) использована реакция Манниха[3].

Полученные результаты: В данной реакции происходит взаимодействие акриламида с формальдегидом в результате которого образуется метило-лаккриламид, который далее последний взаимодействует с природной оксикислотой и в результате выделения воды образуются соответствующие N-замещенные акриламида оксикислот по следующей схеме:

акриламидо-N-метилен-молочная кислота



акриламидо-N-метилен-гликолевая кислота



АА-N-МГК представляет собой бесцветную вязкую жидкость с характерным запахом, а АА-N-ММК представляет собой красноватую густую жидкость, а АА-N-МЛК светло желтую вязкую жидкость. Они растворяют-

ся в воде, спирте, эфире, диоксане и т.д., но не растворяются в неполярных растворителях. При изучении зависимости выхода мономеров от соотношения исходных реагентов установлено, что наибольший выход (до 62–75 %) мономеров наблюдается при эквимольных соотношениях исходных компонентов. Наиболее приемлемым условием синтеза мономеров является одновременная загрузка исходных компонентов и нагревание реакционной смеси при 60 °С в течении 3 часов при постоянном перемешивании [4–5]. Некоторые физико-химические показатели полученных мономеров представлены в таблице.

Таким образом, по реакции Манниха впервые синтезирован ряд мономеров на основе природных оксикислот: акриламидоN-метилена молочная, акриламидоN-метилена лимонная и акриламидо N-метилена гликолевая кислоты, способные образовывать водонабухающие и водорастворимые полимеры.

Таблица. Некоторые физико-химические показатели акриламидо-N-метилена гликолевой, акриламидо- N-метилена лимонной и акриламидо-N-метилена молочной кислот

| Мономер | Элементный состав % | | | | | | | | | | | |
|----------|------------------------|------|------------------------------|---|-------|------|-------|------|-------|------|------------|------|
| | MR, см ³ /г | | n _D ²⁰ | d ₄ ²⁰ г/см ³ | C | | H | | N | | Кис. число | |
| | найд. | выч. | | | найд. | выч. | найд. | выч. | найд. | выч. | найд. | выч. |
| AA-N-ММК | 41,5 | 42,0 | 1,4312 | 1,05 | 48,5 | 49,0 | 6,3 | 6,8 | 8,5 | 8,8 | 230 | 231 |
| AA-N-МГК | 36,6 | 37,1 | 1,3435 | 1,12 | 44,5 | 45,0 | 6,6 | 6,8 | 8,8 | 9 | 250 | 252 |
| AA-N-МЛК | 79,6 | 80,1 | 1,5102 | 1,31 | 43,6 | 48,0 | 4,7 | 4,9 | 5,1 | 5,4 | 172 | 174 |

Литература

- [1] Synthetic polymers for biotechnology and medicine / Editor Ruth Freitag. **2003**, Eurekan.com, Austin, Texas, USA, P. 163
- [2] Мусаев У.Н., Джахангиров Ф.Н., Режепов Ж., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. Синтез и исследование гидрогелей полиакрилоилгликолевой кислоты// Наука о полимерах 21-му веку: Тез.докл. Четвертой всероссийской Каргинской конф. -(Москва, 29 янв–2 февр. 2007). Москва, **2007**. С. 196.
- [3] Марч Дж. Органическая химия. «Мир», Т. 2, **1988**, С. 370.
- [4] Махкамов М.А. //Синтез и свойства pH-чувствительных полимеров на основе гликолевой кислоты, Дисс. хим-наук **2008**. С. 122.
- [5] Препаративная органическая химия; под ред. Абрамова В.А. и Цветкова Н.Ф. Химия, **1964**. 908 с.

ТВЕРДОФАЗНОЕ ЭТОКСИЛИРОВАНИЕ ДВУХОСНОВНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Хилько С.Л., Невечеря О.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк. E-mail: sv-hilko@yandex.ru.

Актуальным подходом в органической химии в последние десятилетия является твердофазный механохимический синтез как поиск новых экологически чистых технологий. Механохимические методы синтеза позволяют без катализаторов и использования растворения реагентов, безопасно и эффективно получать продукты для фармацевтической и химической промышленности [1–3].

Реакция этоксилирования важна в органическом синтезе, поскольку продукты этой реакции используются в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ, смачивающих, эмульгирующих, стабилизирующих агентов и др. Этоксилирование органических соединений с получением этоксилатов обычно проводят при добавлении этиленоксида к соединениям, содержащим группы с активным водородом: -ОН, -COOH, -NH₂ [4]. Проведение реакции этоксилирования химическим методом требует наличие катализатора, высокой температуры, длительного времени и работы с газообразным этиленоксидом.

В нашей лаборатории проводятся исследования реакций этоксилирования органических кислот полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) в условиях механохимического синтеза. Установлена возможность твердофазного взаимодействия гуминовых кислот и ряда бензойных кислот с ПЭГ-6000 в вибрационном аппарате [5].

В настоящей работе, продолжая исследование твердофазных реакций этоксилирования, изучено взаимодействие алифатических двухосновных кислот (щавелевой, малоновой, адипиновой) с ПЭГ-6000 в вибрационном аппарате и исследованы продукты реакции методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования.

Механохимические твердофазные реакции проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. Величина виброускорения, $I = 4\pi^2 A \nu^2 = 296 \div 493$ м/с².

ИК спектры регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr. Количество -COOH групп определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Значения pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы солей кислот и продуктов их этоксилирования (50 мл

0,05 % растворов в 0,1 н NaOH) титровали 0,1 н раствором HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta pH / \Delta V = f(V_{HCl})$. Выход продуктов реакции (%) определяли как отношение разностей концентраций карбоксильных групп в растворах исходных кислот ($[COOH]_K$) и в растворах продуктов реакции ($[COOH]_П$) к концентрациям растворов исходных кислот:

$$\% = ([COOH]_K - [COOH]_П) / [COOH]_K \cdot 100.$$

На рисунках 1 и 2 приведены ИК спектры компонентов механохимических реакций: двухосновных кислот (щавелевой и малоновой), ПЭГ-6000 и продуктов взаимодействия этих кислот с ПЭГ6000. О протекании этоксилирования свидетельствуют изменения в ИК спектрах продуктов реакции по сравнению с исходными реагентами. В них присутствуют полосы поглощения исходных реагентов и новые, которые можно отнести к продуктам твердофазного механохимического синтеза. Так, в области поглощения валентных колебаний карбонильной группы ($1650-1750 \text{ см}^{-1}$) регистрируются широкие полосы поглощения, смещенные в высокочастотную область относительно их положения в исходных кислотах, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям $C=O$ группы продуктов этоксилирования различного состава.

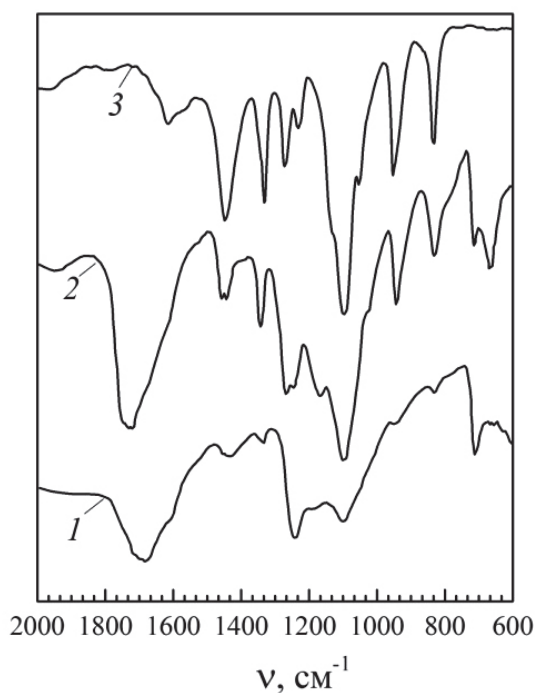


Рис. 1. ИК спектры:

1 – щавелевая кислота; 2 – щавелевая кислота+ПЭГ-6000; 3 – ПЭГ-6000

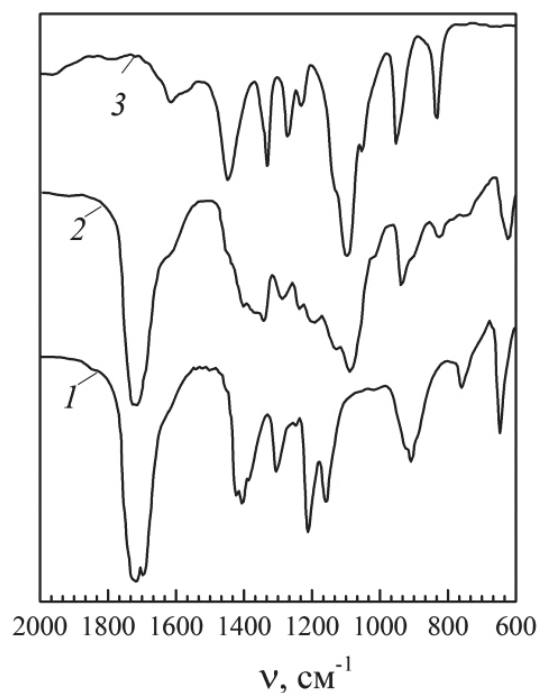


Рис. 2. ИК спектры:

1 – малоновая кислота; 2 – малоновая кислота+ПЭГ-6000; 3 – ПЭГ-6000

В случае адипиновой кислоты в спектре исходного продукта реакции сложно провести точное отнесение полосы поглощения карбонильного поглощения, т.к. новая полоса продукта регистрируется в виде плеча на полосе валентных колебаний C=O группы кислоты ($\nu_{\text{C=O}}$). Однако после очистки реакционной смеси от избыточной кислоты в этой области спектра наблюдаются две полосы поглощения при 1728 см^{-1} и 1698 см^{-1} , которые можно отнести к образуемому продукту. Это дает основание предположить, что у адипиновой кислоты, в молекуле которой увеличивается количество атомов, разделяющих карбоксильные группы, этоксилирование происходит по одной COOH-группе.

Результаты исследований методом ИК спектроскопии также показали, что в процессе механосинтеза наблюдаются изменения не только в области поглощения C=O-колебаний, но и деформационных колебаний гидроксильных групп реагентов в области 1400–1450 см^{-1} и 900–950 см^{-1} .

Данные кислотно-основного потенциометрического титрования, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что в продуктах реакции количество карбоксильных групп уменьшается по сравнению с их количеством в исходных кислотах. Это дает возможность предполагать, что в условиях механохимического синтеза алифатические двухосновные кислоты взаимодействуют с ПЭГ-6000, однако реакции не проходят до конца. Выходы этоксилированных продуктов в зависимости от вида кислот представлены в таблице. При фиксированных параметрах механической активации химические выходы продуктов реакции увеличивались в последовательности: адипиновая < малоновая < щавелевая кислоты.

Таблица. Характеристики кислот и продуктов их этоксилирования

| Кислота | pK | [COOH] _к , мг-экв/г в кислоте | [COOH] _п , мг-экв/г в продукте реакции | Выход продукта реакции, % | Частота C=O колебаний в ИК спектре, см^{-1} | |
|------------|------|--|--|------------------------------------|---|---|
| | | | | | $\nu_{\text{C=O}}$ в кислоте | $\nu_{\text{C=O}}$ в продукте реакции |
| Щавелевая | 1,27 | 2,8 | 1,2 | 57 | 1702 | 1743 широкая |
| Малоновая | 2,86 | 2,4 | 1,4 | 42 | 1706; 1737 | 1737 широкая |
| Адипиновая | 4,26 | 2,0 | 1,3 | 35 | 1698 | 1698; 1728 |

Необходимо отметить, что в условиях твердофазного механохимического синтеза активность изученных кислот качественно согласуется с их

кислотностью (рК). Таким образом, показано, что карбоксильные группы являются реакционным центром, по которому протекает взаимодействие алифатических двухосновных кислот с ПЭГ6000.

Литература

- [1] *Jean-Louis Do, Tomislav Friscic* // ACS Cent. Sci. **2017**. V. 3 (1). P. 13–19.
- [2] *Guan-Wu Wang*. // Chem. Soc. Rev. **2013**. V. 42. P. 7668–7700.
- [3] *Бутягин П.Ю.* // ДАН. **1993**. Т. 331. №3. С. 311–314.
- [4] *Sallaya P., Farkas L., Szlovak Z., Fogassy G.* // J. Surfactants Deterg. **2002**. V. 5. N 4. P. 353–357.
- [5] *Хилько С.Л., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Рогатко М.И., Невечеря О.И., Шелест В.С., Хилько А.С.* // Вестник Донецкого национального университета. Серия А. **2020**. №3–4. С. 82–87.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА СИСТЕМЫ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА И ИЗУЧЕНИЕ ЕЁ СВОЙСТВ

Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Батанов А.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, г. Иваново. E-mail: tsymbalist.iria@yandex.ru, rnr86@yandex.ru,
AlexBat93@yandex.ru.*

В настоящее время для производства большого количества различных продуктов химической промышленности одним из ценных сырьевых ресурсов является метанол. Российская Федерация является ведущим производителем данного продукта, ориентированная на экспорт. Экспортная доля поставок метанола составляет до 45 % от общего уровня произведенного продукта в стране. Ожидается, что к 2025 году спрос на метанол вырастет с 90,8 до 122 млн. т., в связи с этим планируется введение в эксплуатацию увеличенных мощностей и открытие передовых производств метанола на территории Российской Федерации.

На сегодняшний день наиболее распространен и применим в химической промышленности низкотемпературный синтез метанола. Метанол производят при низких температурах (200–300 °С) и малых давлениях (5–10 МПа) из синтез-газа ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$) на $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах.

Современный рынок катализаторов синтеза метанола представлен зарубежными фирмами производителями, такими как Швейцария, Велико-

британия, Дания и Германия. В Российской Федерации отсутствуют передовые производства $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, однако существующие цинкхромовые катализаторы не используются на современных производствах метанола по причине их низкой активности и селективности. Из вышеизложенного следует, что одним из приоритетных направлений является развитие производства катализаторов, а именно поиск метода их получения с высокой активностью и селективностью, при этом лишенных недостатков традиционных методов синтеза (методы пропитки, осаждения).

Метод механохимической активации (МХА) соответствует заявленным требованиям. Данный метод является более экологичным (отсутствие стоков), требует сравнительно малый расход реагентов, имеет относительно высокую производительность, одностадийность производства, что говорит о его значительных достоинствах по сравнению с традиционными методами получения катализаторов синтеза метанола.

В качестве сырья использовалась смесь из нитратов меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, а в качестве активирующей добавки принят карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. МХА проводили в роliko-кольцевой вибромельнице (VM-4). В ходе работы проведено исследование образцов с МХА в течение 30 и 60 мин.

Для исследования свойств полученных катализаторов применены следующие методы анализа: метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА), термогравиметрический анализ (ТГ), сорбционный анализ определения удельной поверхности по методу БЭТ.

Из данных, полученных при РФА и РСА следует, что полученные образцы катализаторов состоят из фаз CuO со структурой тенорита и ZnO со структурой цинкита, уширенные рефлексy в области углов $2\Theta = 32\text{--}40^\circ$ свидетельствуют об образовании твердого медь-цинкового раствора. Из полученных изотерм адсорбции-десорбции азота по методу БЭТ видно, что катализатор обладает развитой мезопористой структурой, размеры пор составляют 4–40 нм, суммарный объём пор составляет $0,131\text{ см}^3/\text{г}$ (МХА – 30 минут) и $0,133\text{ см}^3/\text{г}$ (МХА – 60 мин), удельная поверхность составляет порядка $86,16\text{ м}^2/\text{г}$ (МХА 30 мин) и $77,2\text{ м}^2/\text{г}$ (МХА 60 мин). Из полученных микрофотографий следует, что сферические частицы $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализатора соединены в агломераты. При измерении производительности по метанолу полученных катализаторов выявлено, что активность образца, полученного при МХА – 30 мин растёт в интервале от 200 до $230\text{ }^\circ\text{C}$ и составляет порядка $0,6\text{ мкмоль/с}\cdot\text{г}$. Активность образца, полученного при МХА – 60 минут растёт в интервале $200\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$ и составляет $0,47\text{ мкмоль/с}\cdot\text{г}$.

В результате проведенной работы установлено, что синтезированный катализатор при МХА смеси нитратов меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ с карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в течение 30 мин обладает лучшими физико–химическими и каталитическими свойствами по сравнению с промышленными образцами. Полученный катализатор имеет развитую мезопористую поверхность, составляющую $86,16 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$, с размером пор 4–40 нм и с суммарным объемом пор до $0,131 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученные результаты будут использованы при разработке новых, более эффективных катализаторов для процесса синтеза метанола.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА СИНТЕЗА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$

Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Батанов А.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, г. Иваново. E-mail: tsymbalist.iria@yandex.ru, rnr86@yandex.ru,
AlexBat93.@yandex.ru.*

Метанол является важным химическим соединением и обладает широкой областью применения. В период с 2017 по 2021 год наблюдаются значительные темпы роста производства данного продукта [1]. Метанол используется в таких отраслях, как производство формальдегидных смол, метилформиата, уксусной и муравьиной кислот, аминов и других продуктов органического синтеза. В настоящее время наблюдается высокая потребность в применении метанола в качестве сырья для получения топливных добавок (метил трет-бутиловый эфир, олефины, диметиловый эфир). Россия является ведущим производителем метанола и ориентирована на экспорт этого продукта. Выпуск метанола в России по итогам 2017 года составил 4,08 млн. т и прогнозируется, что в период с 2018 до 2023 год его производство в стране будет продолжать расти [2]. Вопросам синтеза метанола посвящено много научно-исследовательских работ, в том числе изданных в последние годы. Основное внимание в них уделяется оптимизации про-

цесса синтеза метанола и исследованиям тройной каталитической системы CuO-ZnO-Al₂O₃ [3].

В промышленности метанол получают из синтез-газа (H₂/CO₂/CO), для производства которого используется природный газ. Процесс синтеза метанола осуществляют при температуре от 200 до 300 °С и давлении 5–10 МПа на CuO-ZnO-Al₂O₃ катализаторах [4].

Важными задачами современной химической промышленности являются поиск новых методов синтеза каталитических систем, которые будут лишены недостатков традиционных способов синтеза, а также разработка новых методов повышения реакционной способности твердых тел. Метод механохимической активации (МХА) подходит под критерии заявленных задач и обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами получения катализаторов. Этот метод можно назвать перспективным, более экологически чистым по сравнению с традиционными методами. К достоинствам МХА относят высокую производительность, возможность получения нанокомпозитов и чистых порошков и малостадийность производства. На текущий момент основными производителями катализаторов для синтеза метанола являются зарубежные компании таких стран, как Китай, Великобритания, Германия, США. В России же отсутствуют конкурентные предприятия по производству данных катализаторов, поэтому важной задачей является импортзамещение и развитие собственного производства катализаторов для синтеза метанола.

В ходе данной работы с помощью метода МХА были приготовлены катализаторы с использованием различных прекурсоров: оксидов меди CuO, цинка ZnO и алюминия Al₂O₃ и оксидов меди CuO, цинка ZnO, алюминия Al₂O₃, активированные со щавелевой кислотой H₂C₂O₄. В работе было проведено комплексное исследование и сравнение физико-химических характеристик CuO-ZnO-Al₂O₃ катализаторов синтеза метанола, полученных методом механохимической активации.

Механохимическую активацию осуществляли в роliko-вибрационной мельнице (VM-4) интервалами от 5 до 60 минут.

Для исследования свойств полученных катализаторов в работе использовались следующие методы анализа: метод сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, сорбционный анализ определения удельной поверхности по методу БЭТ.

Из полученных микрофотографий видно, что сферические частицы CuO-ZnO-Al₂O₃ катализатора различного размера соединены в крупные агломераты. Также видно, что из механоактивированной смеси CuO, ZnO, Al₂O₃ получается катализатор с наибольшим размером агломератов.

Установлено, что при увеличении времени механоактивации до 30 минут наблюдается увеличение ширины рефлексов, соответствующие окси-

дам Cu и Zn, то есть уменьшение размера частиц. Также наблюдается увеличение удельной поверхности катализатора с 46,19 до 56,07 м²/г, что так же связано с уменьшением размеров частиц. При дальнейшем увеличении времени МХА наблюдается уменьшение удельной поверхности до 52,48 м²/г, что обусловлено сильной интенсивностью процессов агрегирования частиц. Из полученных микрофотографий видно, что сферические частицы CuO-ZnO-Al₂O₃ катализатора различного размера соединены в крупные агломераты. Также видно, что из механоактивированной смеси CuO, ZnO, Al₂O₃ получается катализатор с наибольшим размером агломератов.

Показано, что лучшими характеристиками обладает система катализаторов, полученная путем МХА в течение 30 минут смеси оксидов CuO, ZnO и Al₂O₃ со щавелевой кислотой H₂C₂O₄. Исходя из данных рентгеноструктурного анализа, полученный катализатор имеет развитую мезопористую структуру и состоит из фаз CuO со структурой тенорита, ZnO со структурой цинкита, Al₂O₃ со структурой корунда и размером пор от 3–30 нм, с суммарным их объемом 0,085 см³/г. Наибольшая площадь удельной поверхности составляет 56,07±0,5 м²/г. Полученные при выполнении работы результаты могут быть использованы при разработке новых, более эффективных катализаторов для процесса синтеза метанола.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

- [1] Lee W.J., Bordoloi A., Patel J., Bhatelia T. // Catalysis Today. **2019**. V. 343. P. 183–190.
- [2] Сосна М.Х., Заволокин К.Х., Хаманова А.А. // НефтеГазоХимия. **2018**. №3. С. 35–38.
- [3] Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild-Pedersen F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Kniep P., Tovar M., Fischer R., Nørskov J., Schlögl R. // Industrial Catalysts, Science. **2012**. V. 336. N 6083. P. 893–897.

Fe-СОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР – СЫРЬЕ В ТЕХНОЛОГИИ СТК

Шаркина В.И., Серегина Л.К., Чернышев И.Н.

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Россия, Новомосковск.

E-mail: vesat@yandex.ru.

В состав промышленного среднетемпературного катализатора конверсии оксида углерода (СТК) входят оксиды железа (Fe_2O_3) до 88 % мас., хрома (Cr_2O_3) до 10% мас. и меди (CuO) до 2 %.

Анализ литературных публикаций [1–4] свидетельствует о постоянном усовершенствовании СТК; меняются способы получения, вводятся различные добавки, исключаются проблемы с экологией, снижается содержание оксида железа и изучаются свойства железосодержащего сырья.

В настоящей работе в качестве сырья использовали Fe-содержащий катализатор, в котором присутствует не обладающий каталитической активностью оксид железа (Fe_3O_4). Для получения Fe_2O_3 сырье окисляли различными окислителями (азотная и хромовая кислоты и др.). В результате был выбран относительно простой вариант – термообработка на воздухе.

Окисленный Fe-содержащий компонент, от 30 до 80 % мас. использовали для приготовления образцов СТК в смеси с соединениями меди, цинка, хрома и алюминия с применением простого, экологически безопасного метода – метода смешения исходных ингредиентов с хромовой кислотой, обладающей высокой реакционной активностью. Использование указанного сырья позволило на стадии синтеза получить максимально однородное распределение ингредиентов, что имеет место при методе соосаждения и не всегда получается при смешении.

В нашем случае в непрокаленных образцах по данным рентгенофазового анализа образуются сложные взаимозамещенные соединения, где помимо оксидов железа и гидроксокарбоната цинка с внедренными ионами меди выявлена сложная ионномодифицированная система с внедрением хрома и меди в гидроксоалюминат цинка.

При прокаливании (например, при 400 °С) в образцах, помимо оксидов железа и высокодисперсных оксидов цинка и меди, присутствуют размытые дифракционные отражения цинкалюминиевой шпинели, отклонения межплоскостных расстояний которой свидетельствуют о внедрении ионов хрома и меди в структуру шпинели. Для более детального изучения фазового состава из прокаленного образца удалили легко растворимые соединения меди и цинка. Такой технологический прием позволил уточнить меж-

плоскостные расстояния соединения шпинельного типа и выявить соединение вида $\text{Zn}(\text{Al}_{0,52}\text{Cr}_{0,48})_2\text{O}_4$ (рис. 1).

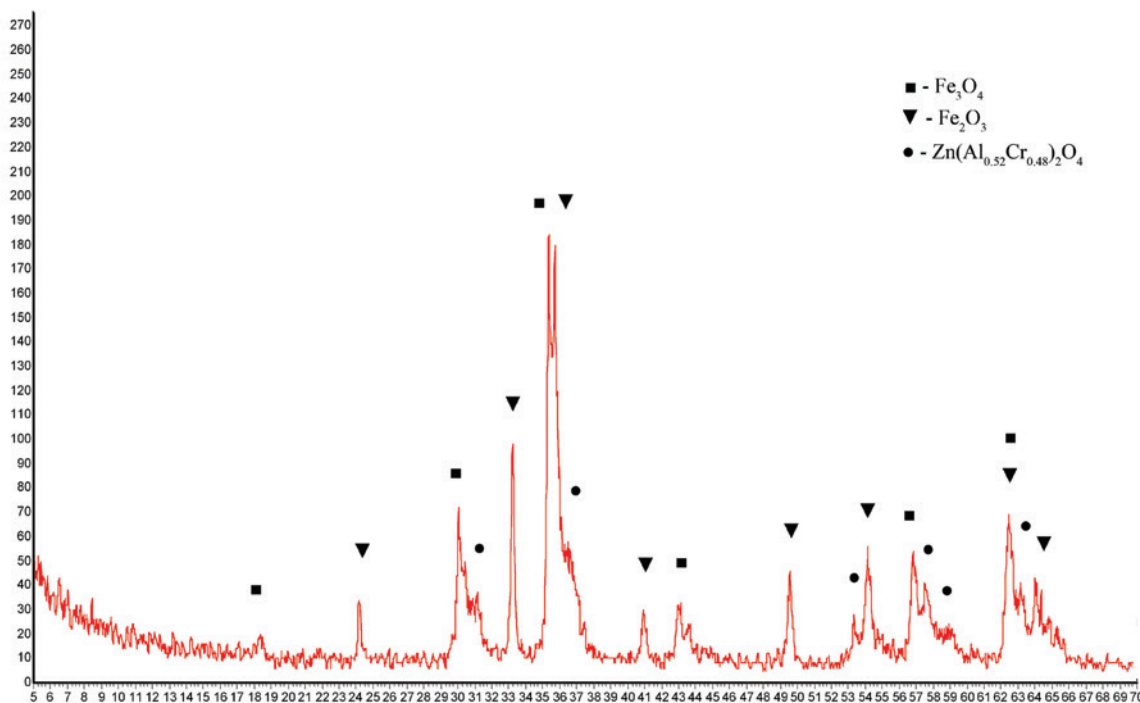


Рис. 1. Дифрактограмма образца после удаления растворимых соединений

Получение в прокаленных образцах дисперсных взаимозамещенных оксидов меди, цинка и железа, а также сложного алюмосодержащего соединения шпинельной структуры, позволило получить образец катализатора СТК с высокой активностью и термоустойчивостью. Так, образцы, прокаленные в интервале от 350 до 550 °С, показали активность, выраженную в степени превращения оксида углерода равную $\alpha = 0,95$ независимо от температуры термолiza. И только после перегрева при 700 °С активность снижается у образцов, прокаленных при 450 ($\alpha = 0,75$) и ($\alpha = 0,72$) при 550 °С. Высокая активность после перегрева у образцов, прокаленных при 350 °С ($\alpha = 0,82$) и 400 °С ($\alpha = 0,87$), свидетельствует о стабильности, которая практически сохраняется после перегрева.

Каталитическую активность и термоустойчивость прокаленного при 400 °С образца сравнивали с зарубежным аналогом СТК. Из рис. 2 видно, что активность и термоустойчивость приготовленного СТК выше зарубежного аналога.

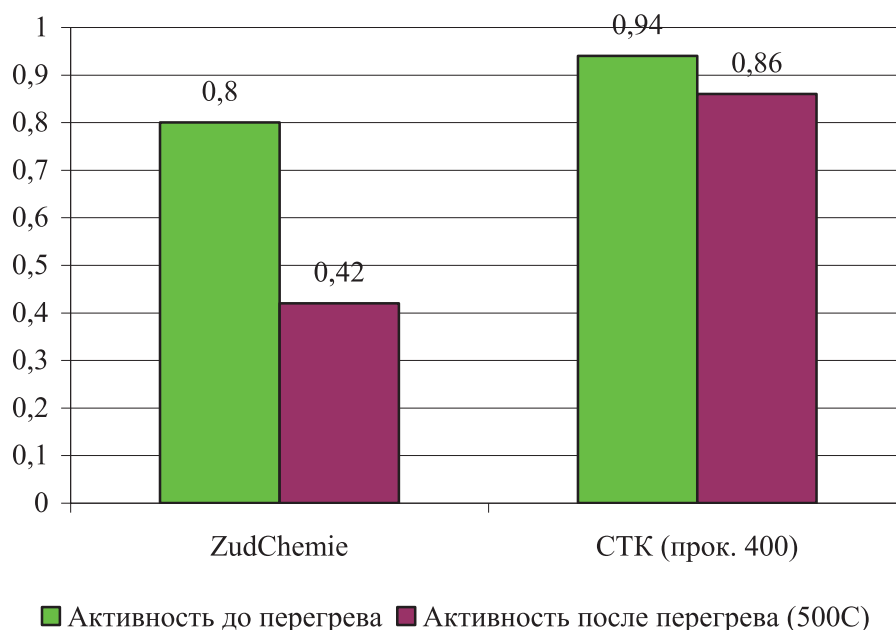


Рис. 2. Активность приготовленного образца в сравнении с катализатором инофирмы

Таким образом, заменяя часть традиционного сырья относительно дешевым предварительно окисленным Fe-содержащим сырьем, по безотходной технологии приготовлен образец СТК, содержащий многокомпонентную Fe-Cr-Cu-Zn-Al систему с высокими показателями по активности, термостабильности и удельной поверхности ($90 \text{ м}^2/\text{г}$). Высокие показатели катализатора обеспечивает активный оксид железа, модифицированный оксидом цинка и цинкалюминиевой шпинелью с внедренными в нее медью и хромом.

На основе полученных данных была приготовлена укрупненная партия с использованием промышленного оборудования, физико-химические показатели которой совпадают с лабораторным образцом. Результаты выполненной исследовательской работы позволят в дальнейшем наладить производство катализатора СТК более технологичным методом смешения, повысить экологичность и реализовать частичный рециклинг отходов химической промышленности.

Литература

- [1] Бойко А.Я. Михайлова Е.А. и др. // Журнал вопросы химии и химической технологии. **2009**. №6. С. 116–127.
- [2] Баронская Н.А., Минюкова Т.П. и др. // Журнал успехи химии. **2010**. Т. 79. № 11. С. 1113–1132.
- [3] Йонсон Й, Кинг С.М. // Международная конференция «Азот + Синтез-газ». **2006**.
- [4] Лапшин М.А. // Автореферат кандидатской диссертации. **2019**.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ НОВЫМ КЛАТРОХЕЛАТОМ РУТЕНИЯ(II) В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА (УКМ)

**Чуприн А.С.^{1,2,3}, Белова С.А.^{1,3}, Бугаенко М.Г.^{1,4}, Вологжанина А.В.¹,
Локтев А.С.^{3,4,5}, Волошин Я.З.^{1,3,4}, Бузник В.М.^{4,6}, Дедов А.Г.^{3,4,5}**

¹*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН, Россия, г. Москва.*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, Россия, г. Москва.*

³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, г. Москва. E-mail: voloshin@ineos.ac.ru.*

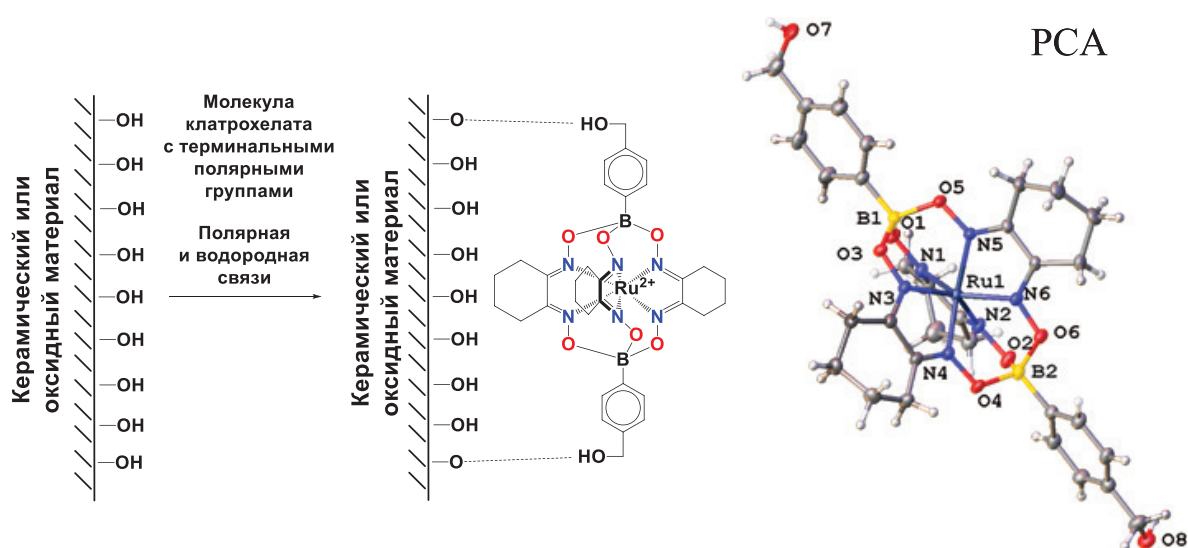
⁴*Федеральное государственное автономное образовательное учреж-
дение высшего образования «Российский государственный универси-
тет нефти и газа (национальный исследовательский университет)
имени И.М. Губкина», Россия, г. Москва.*

⁵*Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Россия, г. Москва.*

⁶*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных
материалов, Россия, г. Москва.*

Перспективной альтернативой основному промышленному источнику водорода – паровой конверсии метана в синтез-газ – являются реакции окислительной конверсии метана – КKM и УКМ. Преимущество УКМ заключается в образовании синтез-газа с соотношением H_2/CO равном 1, что позволяет использовать его без дальнейшей переработки в ряде промышленных синтезов топлив и ценных химических продуктов. Кроме того, метан и диоксид углерода являются «парниковыми газами» и их утилизация приводит к решению ряда глобальных экологических проблем, стоящих перед человечеством. Ранее было показано [1–3], что эффективным катализатором УКМ могут служить гибридные каталитические системы, ис-

пользующие клатрохелаты *d*-металлов. Синтезирован новый клеточный комплекс рутения(II) с терминальными полярными группами в его апи-кальных заместителях, молекулярный дизайн которого способствует его эффективной иммобилизации за счёт адсорбции на поверхность термоустойчивого высокопористого силикатного волокнистого материала ТЗМК (Схема), используемого в качестве носителя. Комплекс получен темплатной конденсацией на ионе рутения(II) циклогександион-1,2-диоксима (ни-оксима) и 4-(гидроксиметил)фенилборной кислоты используя его сольва-то-комплекс $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{COD})\text{Cl}](\text{BF}_4)$ как источник катионов Ru^{2+} . Со-став и строение полученного макробициклического соединения установ-лены с использованием данных элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии, а также методом РСА (Схема). Гибридный каталитический материал получали нанесением это-го комплекса с терминальными гидроксильными группами в апикальных заместителях, как прекатализатора, из его раствора на использованный высокопористый носитель ТЗМК с последующим испарением раствори-теля в его объеме. Показано, что синтезированный гибридный матери-ал с иммобилизованным клатрохелатом рутения катализирует реакцию УКМ. Производительность каталитической системы при 900°C достига-ет 9437 молей CO и 11797 молей H_2 на грамм-атом рутения в час. Суще-ственным преимуществом такой системы является возможность проведе-ния процесса УКМ без разбавления исходной смеси инертными газами и при атмосферном давлении, что значительно упрощает возможное техно-логическое решение.



Схема

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01468) в части каталитических экспериментов и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-23007) в части синтеза клеточного комплекса и его предшественников. Спектральные измерения выполнены в рамках государственного задания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Литература

- [1] Dedov A.G., Voloshin Y.Z., Belov A.S., Loktev A.S., Bepalov A.S., Buznik V.M. // *Mendeleev Commun.* **2019.** V. 29. P. 669.
- [2] Voloshin Y.Z., Buznik V.M., Dedov A.G. // *Pure Appl. Chem.* **2020.** V. 92. P. 1159.
- [3] Патент РФ № 2719176, 17.04.2020. Способ получения синтез-газа // Дедов А.Г., Локтев А.С., Волошин Я.З., Бузник В.М., Санджиева Д.А.

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЕРХМОЩНОГО ГИРОТРОНА ДЛЯ СИНТЕЗА И РЕГЕНЕРАЦИИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Шишилов О.Н.^{1,2}, Скворцова Н.Н.³, Гусейн-заде Н.Г.³, Степахин В.Д.³,
Ахмадуллина Н.С.⁴, Борзосеков В.Д.³, Кончиков Е.М.³, Флид В.Р.^{1,2}**

¹*МИРЭА – Российский технологический университет.*

²*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва. E-mail: oshishilov@gmail.com.*

³*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, Москва. E-mail: mukudori@mail.ru.*

⁴*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва. E-mail: nakhtadullina@mail.ru.*

Металлические катализаторы на оксидных носителях представляют собой один из наиболее распространённых типов катализаторов, применяемых в процессах органического и неорганического синтеза. Для получения катализатора с заданными свойствами необходимо обеспечить нанесение металла в нужном количестве с соблюдением требуемой морфологии ча-

стиц, их распределения по размерам и зарядового состояния. Эти параметры могут варьироваться в широких пределах и определяются как природой предшественника, так и последовательностью и условиями нанесения металла. Всё это побуждает к постоянному поиску новых способов приготовления нанесённых катализаторов, которые позволили бы расширить доступный диапазон свойств. С другой стороны, не менее остро стоит проблема регенерации катализаторов, утративших свою активность – прежде всего, за счёт необратимой в условиях каталитического процесса блокировки активных центров продуктами побочных превращений. Нами предлагается новый метод получения и регенерации металлических катализаторов на оксидных носителях с применением импульсного излучения сверхмощного гиротрона.

Метод основан на обработке смесей порошков носителя и металла либо уже готового отработанного катализатора короткими импульсами микроволнового излучения (МВИ), генерируемыми сверхмощным гиротроном [1–3]. Смесь помещается в специально сконструированный реактор (3), который позиционируется в квазиоптическом тракте (2) гиротрона (1) таким образом, чтобы обеспечить вертикальное прохождение пучка МВИ (рис. 1). МВИ поглощается частицами металла, в результате чего возникает разряд, приводящий к генерации НТП и инициации плазмохимических процессов, которые приводят к распаду исходных веществ и образованию новых, а также к переносу и осаждению одних веществ на поверхности других [4, 5].

Для синтеза использовались смеси $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/SiO_2 и Pd/TiO_2 , содержащие 1, 5 и 10 % металла по массе. Воздействие импульса МВИ продолжительностью 4–6 мс и мощностью 250 кВт (0,3–0,5 кДж/г) приводило к возникновению разряда, кулоновскому взрыву с разлётом частиц смеси и инициации плазмохимического процесса (рис. 2). Температура газа в реакционной зоне, оцененная по молекулярным спектрам оксидных соединений в оптическом спектре превышала 3500 К. Проведенное микроскопическое исследование полученных образцов подтвердило факт осаждения частиц палладия на поверхности частиц оксида (рис. 2).

Для оценки возможности применения метода для регенерации отработанных катализаторов были проведены эксперименты по обработке приготовленных пропиткой катализаторов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием металла в 0,1, 0,5 и 1,0 %. Во всех случаях наблюдалось иницирование плазмохимического процесса при обработке образцов импульсами МВИ длительностью 4 мс и мощностью 250 кВт. Исследование методом ПЭМ, а также регистрация рентгенофотоэлектронных спектров показали, что обработка импульсами МВИ не приводит к значимым изменениям среднего размера, распределения по размерам, а также и зарядового состояния частиц металла на поверхности оксидного носителя (рис. 3).

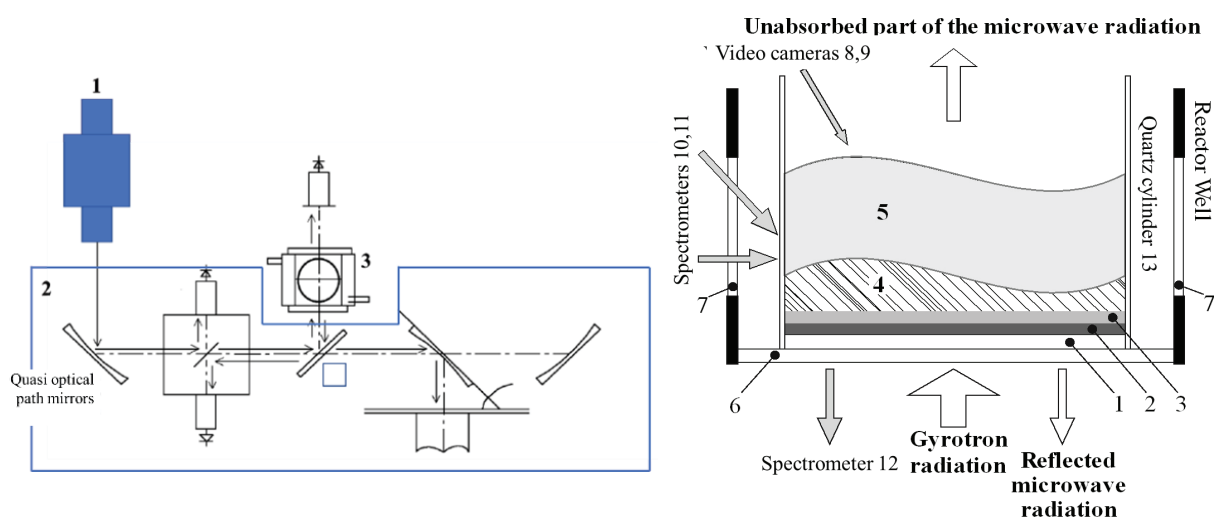


Рис. 1. Слева: общая схема плазмохимической установки:

1 – гиротрон, 2 – квазиоптический тракт, 3 – плазмохимический реактор

Справа: схема регистрации параметров процесса в плазмохимическом реакторе:

1 – кварцевая подложка, 2 – изолирующий слой порошка диэлектрика, 3 – реакционная смесь, 4 – газовая фаза, 5 – плазма, 6 и 7 – нижнее и боковые смотровые окна ректора, 8 – скоростная камера, 9 – стандартная оптическая камера, 10–12 – оптические спектрометры AvaSpec, работающие в диапазонах 370÷920 нм с разрешением 0,7 и 0,3 нм и 250÷800 нм с разрешением 0,8 нм, 13 – кварцевый цилиндр

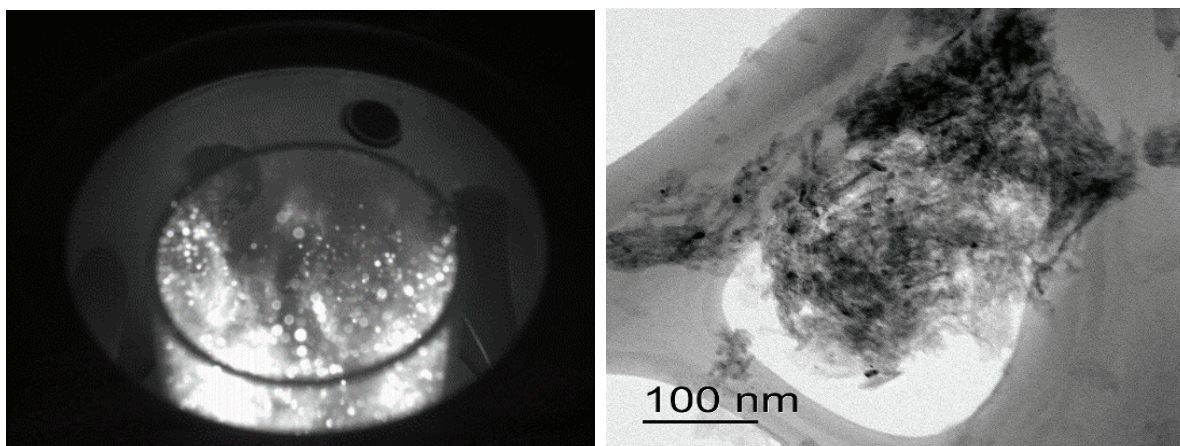


Рис. 2. Слева: момент разлёта частиц смеси при разряде (1 % Pd/Al₂O₃; 4 мс/250 кВт); справа: ПЭМ-изображение частиц Pd/Al₂O₃

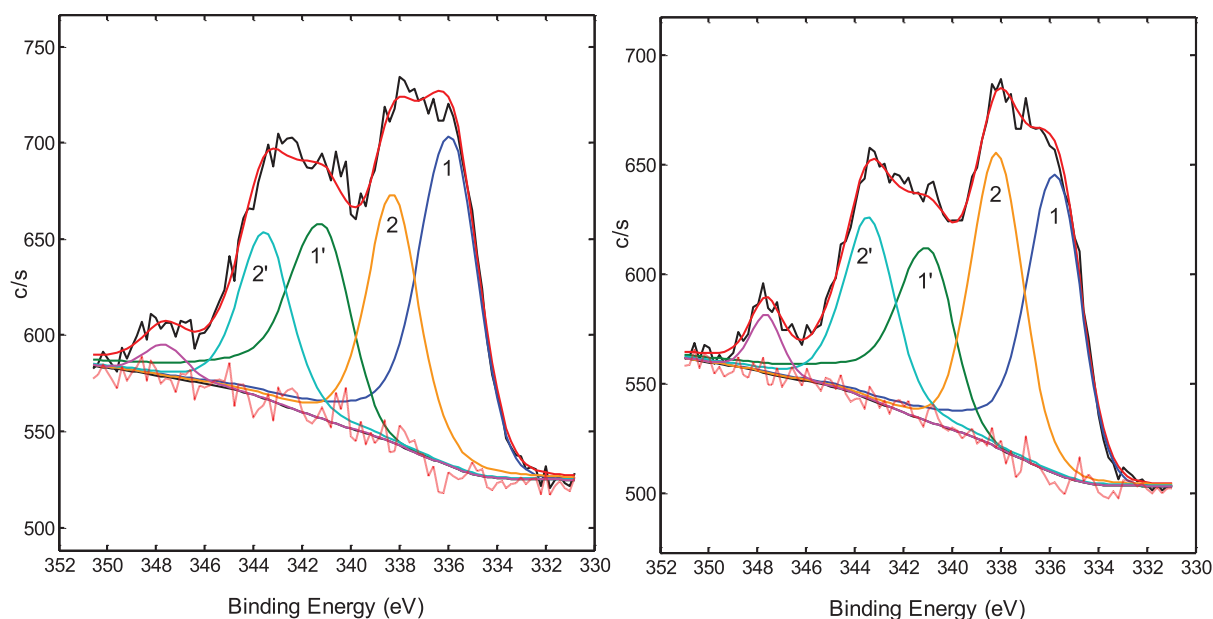


Рис. 3. Спектры РФЭС Pd 3d5/2 для образца 1,0%Pd/Al₂O₃ до (слева) и после (справа) обработки импульсами МВИ (1-1' – Pd⁰, 2-2' – Pd²⁺)

Работа выполнена в рамках реализации НИР по теме государственного задания ГЗ БВ10–2021 «Изучение инновационного синтеза микро- и наночастиц с контролируемым составом и структурой на основе микроволнового разряда в гиротронном излучении».

Литература

- [1] Batanov G.M., Belousov V.I., Bondar' Y.F., et al. // Plasma Phys. Rep. **2013**. V. 39. Is. 13. P. 1088–1095.
- [2] Batanov G.M., Borzosekov V.D., Golberg D., et al. // J. Nanophoton. **2016**. V. 10 (1). 012520.
- [3] Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., et al. // J. Nanoelectron. Optoelectron. **2013**. V. 8. P. 58–66.
- [4] Akhmadullina N.S., Skvortova N.N., Obratsova E.A., et al. // Chem. Phys. **2019**. V. 516. P. 63–70.
- [5] Skvortsova N.N., Shishilov O.N., Akhmadullina N.S., et al. // Ceram. Int. **2021**. V. 47. P. 3978–3987.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В РЕАКЦИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

ФГБОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет им. Королева», Россия, Самара. E-mail: Shmelsasha@yandex.ru.

Диоксид титана является перспективным фотокатализатором, поскольку он обладает низкой токсичностью, высокими инертностью, механической и химической стабильностями. Тем не менее, чистый диоксид титана поглощает только в области УФ излучений, что существенно ограничивает его использование в качестве фотокатализатора при видимом свете. Одним из методов решения этой проблемы является допирование структуры TiO_2 различными металлами и неметаллами, что помогает сдвинуть спектр поглощения получаемого материала в область видимой части спектра. В нашей работе мы синтезировали образцы диоксида титана, допированного тербием (Tb/TiO_2), диспрозием (Dy/TiO_2) и лантаном (La/TiO_2).

Синтез образцов TiO_2 , Tb/TiO_2 , Dy/TiO_2 и La/TiO_2 проводили золь-гель методом, одним из его вариантов, темплатным синтезом. Навеску цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) растворяли в этиловом спирте при интенсивном перемешивании, затем к полученному раствору последовательно добавляли уксусную кислоту, этоксид титана и раствор соли металла, которым допировали структуру TiO_2 . Предшественниками допантов для Tb/TiO_2 , Dy/TiO_2 и La/TiO_2 были ацетилацетонат тербия, хлорид диспрозия и нитрат лантана соответственно. Полученную смесь перемешивали в течение трех часов, после чего его выдерживали на воздухе в течение десяти дней до образования ксерогеля. Полученный ксерогель подвергали температурной обработке в муфельной печи при температуре 500 °С в течение двух часов.

Фотокаталитическую активность синтезированных материалов исследовали на примере фотоокисления метилового оранжевого. Навеску исследуемого фотокатализатора помещали в раствор метилового оранжевого с концентрацией 2 ppm. Полученные растворы перемешивали при помощи магнитной мешалки под действием двух люминесцентных ламп Camelion FT5 13W/33 Cool Light 4200K без доступа постороннего света. Отбор проб

проводили через 1, 1,5, 2 и 3 часа. Отобранные растворы фильтровали на целлюлозном фильтре. Изменение концентрации метилового оранжевого в растворе определяли при помощи однолучевого сканирующего спектрофотометра Unicо 2800. На рис. 1 представлены графики изменения концентрации метилового оранжевого на синтезированных образцах фотокатализаторов TiO_2 , Tb/TiO_2 , Dy/TiO_2 и La/TiO_2 от времени действия видимого света.

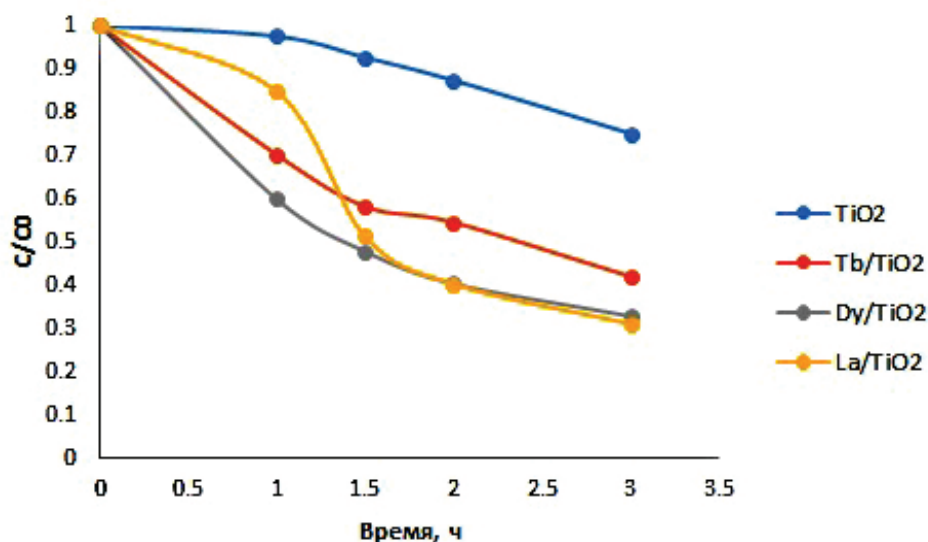


Рис. 1. Фотокалитическое окисление метилового оранжевого на недопированном и допированных образцах диоксида титана

Из рис. 1 нетрудно видеть, что при воздействии видимого света концентрация метилового оранжевого значительно уменьшается на всех допированных образцах. Уже через час деградация метилового оранжевого на образце Dy/TiO_2 превысила 40 %. Через 3 часа максимальная деградация наблюдается на образцах Dy/TiO_2 и La/TiO_2 и составляет приблизительно 70 %.

Работа выполнена при поддержке гранта FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

Литература

- [1] *Nguyen C.H., Fu C.C., Juang R.S. // Journal of Cleaner Production. 2018. V. 202. P. 413–427.*

МЕТОДЫ РАЗЛИЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО И ГОМОГЕННОГО МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИЗА В РЕАКЦИЯХ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯМИ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ ФОРМ КАТАЛИЗАТОРА

Шмидт А.Ф., Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Бабенко Т.А.

*Иркутский государственный университет, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1.
E-mail aschmidt@chem.isu.ru.*

Надежное выяснение вопроса о протекании катализа в растворе или на поверхности твердого катализатора является принципиальным для любой каталитической реакции. При этом для различения механизмов гомогенного и гетерогенного катализа обычно применяются различные варианты тестирования реакции на гомогенность-гетерогенность, основанные на установлении отклика каталитической системы на удаление той или иной потенциально активной формы катализатора (фильтрация, центрифугирование, применение селективных каталитических ядов и т.д.) [1]. Однако, в том случае, если в каталитической системе процессы взаимопревращения таких потенциально активных форм протекают одновременно с основной каталитической реакцией, результаты тестирования могут быть искажены. Следовательно, для надежного установления природы истинного катализатора в таких системах необходимо применение методов исследования, результаты которых не зависят от концентрации каталитически активных соединений. В качестве такого метода нами предложено исследование закономерностей дифференциальной селективности, поскольку, в отличие от традиционно измеряемой каталитической активности (скорости реакции), ее величина не зависит от концентрации активного катализатора, а определяется исключительно его природой [2]. Предложенный подход был использован нами для установления характера катализа в ряде реакций сочетания арилгалогенидов в условиях использования так называемых «безлигандных» (т.е. не содержащих добавок фосфиновых, аминовых, карбеновых или иных сильных органических лигандов) палладиевых каталитических систем.

В рамках ставшей к настоящему моменту общепринятой концепции «каталитического коктейля» [3] предполагается одновременное присутствие и взаимное превращение в каталитических системах реакций сочетания арилгалогенидов молекулярных палладиевых комплексов, нанораз-

мерных и более крупных частиц металлического палладия. При этом вклад таких форм в общую конверсию субстрата может меняться в зависимости от условий каталитической реакции. При проведении реакций Сузуки-Мияуры и Мицуроки-Хека, являющихся наиболее интенсивно исследуемыми в ряду реакций кросс-сочетания, в условиях применения в качестве субстратов арилхлоридов, являющихся наименее реакционноспособными, но при этом самыми доступными в ряду арилгалогенидов, нами показано, что дифференциальная селективность в условиях конкуренции пары арилхлоридов или пары нуклеофилов (арилборных кислот в реакции Сузуки-Мияуры или алкенов в реакции Мицуроки-Хека) не меняется при изменении природы и концентрации палладиевого предшественника катализатора. Такой результат указывает на протекание катализа в используемых условиях в растворе с участием гомогенных молекулярных комплексов палладия, поскольку их состав при варьировании указанных факторов остается неизменным. При этом размер и форма формирующихся *in situ* гетерогенных форм палладия будет изменяться вследствие нелинейности процесса их образования. Полученные результаты наглядно демонстрируют чувствительность относительных вкладов различных форм палладия в общую конверсию субстрата к условиям проведения реакции, поскольку ранее с применением аналогичного подхода были получены данные об определяющем вкладе гетерогенного катализа в общую конверсию субстрата в реакции Сузуки-Мияуры в условиях применения арилбромидов. Таким образом, применение подхода по установлению закономерностей дифференциальной селективности при варьировании условий проведения процесса не только позволяет получать надежные данные о природе активного катализатора, но и способно выявлять такие тонкие детали механизма каталитического процесса, как чувствительность природы активного катализатора к природе вовлекаемых субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-13-00051).

Литература

- [1] Finke R., Widegren J. // J. Mol. Catal. A.: Chem. **2003**. V. 1–2. P. 317–341.
- [2] Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // Кинетика и катализ. **2019** Т. 60. №5. С. 555–577.
- [3] Ananikov V.P., Beletskaya I.P. // Organometallics. **2012**. V. 31. P. 1595–1604.

КАТАЛИЗАТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И СЫРЬЯ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

**Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Зубков И.Н., Соромотин В.Н., Папета О.П.,
Бакун В.Г., Нарочный Г.Б., Ильин В.Б., Земляков Н.Д., Зубенко А.Ф.,
Таранушич В.А., Митченко С.А., Савостьянов А.П.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Россия, Новочеркасск. E-mail: jakovenko39@gmail.com.

Для производства углеводородных моторных топлив и сырья для нефтехимической промышленности (МТСНХ) имеется широчайшая сырьевая база – углеродсодержащие материалы природного и техногенного происхождения. Производство МТСНХ технологически и экономически выгодно из нефти. Другие сырьевые ресурсы различаются по фазовому состоянию, химическому составу, энергетическим свойствам и требуют использования специальных технологических приёмов и оборудования для переработки.

Универсальным способом получения МТСНХ являются ХТЛ технологии производства жидкофазных синтетических углеводородов: из угля, сланцев (CTL); биоресурсов (BTL); природного, попутного нефтяного, шахтного и отходящих производственных газов (GTL). Он включает этапы получения синтез-газа и синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша.

В ЮРГПУ(НПИ) ведутся исследования в области ХТЛ. Создана материальная и методическая база для изучения процессов получения синтез-газа: – газификации углей, растительной биомассы, тяжёлых нефтяных остатков и их смесей; – предриформинга и риформинга попутных и природных газов; – очистки технологических газов от соединений серы, азота. Изучено влияние окислителей, температуры, давления и гидродинамического режима в реакторах на состав продуктов, интенсивность газификации и риформинга [1, 2]. Обоснованы режимы процессов для получения оптимального соотношения $H_2:CO$ в производстве синтетических углеводородов заданного состава, метанола.

Важным звеном в технологиях ХТЛ является создание катализаторов с управляемой селективностью по заданным продуктам и технологических схем реализации процесса. Изучены закономерности формирования

кобальтовых катализаторов, полученных методом соосаждения, пропитки сформированных носителей, промотированных различными металлами и оксидами. Создана и апробирована в промышленных условиях технология селективного (до 40 %) по церезину катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Разработана и реализована опытно-промышленная установка по производству синтетических углеводородов из природного газа [3]. Для ОАО «Газпром Промгаз», ООО «Русь Ойл» разработаны исходные данные к проектированию установок. По заказу ООО НТЦ «Газпромнефть» предложены варианты технических решений для модульных мобильных установок по переработке природного и попутного нефтяного газа на месторождении. Совместно с НХП «НефтеХимАвтоматика» выполнены исследования и, с использованием отечественных (НИАП) катализаторов, разработаны технологии для производства метанола в модульных установках; расход природного газа уменьшен в 1,2–1,4 раза.

Экспериментально обоснованы технологические режимы синтеза углеводородов из H_2 и CO в присутствии разработанных композитных кобальтовых с использованием высококремнезёмных цеолитов (типа HZSM-5) катализаторов, позволяющие получать бензиновую фракцию с октановым числом 95 и дизельную с температурой помутнения минус 36 °С без стадии гидрооблагораживания, введения добавок и модификаторов моторных топлив [3, 4].

Исследование свойств катализаторов и наработка образцов продукции ведётся в непрерывном режиме до 1000 часов. Получены надёжные данные о изменении активности и селективности катализаторов [5], разработаны методы их регенерации.

Для обеспечения квазиизотермического режима эксплуатации катализаторов предложено использовать рециркуляцию не прореагировавшего газа. Результаты теоретических исследований процесса проверены в экспериментальных установках. В реакторах с циркуляцией получены данные, позволяющие оценить влияние технологических параметров на механизм процесса, скорость дезактивации катализатора [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № заявки 2019-0990, с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Литература

- [1] Бакун В.Г., Салиев А.Н., Земляков Н.Д., Савостьянов А.П., Липидус А.Л. // Химия твердого топлива. **2016**. № 2. С. 3–9.
- [2] Ильин В.Б., Нарочный Г.Б., Зубенко А.Ф., Савостьянов А.А., Яковенко Р.Е. // Химия твердого топлива. **2021**. № 1. С. 58–66.

- [3] Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Меркин А.А. // *Neftegaz.RU*. 2017. № 11. С. 82–86.
- [4] Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Панета О.П., Савостьянов А.П. // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20. № 4. С. 275–285.
- [5] Savost'yanov A.P., Eliseev O.L., Yakovenko R.E., Narochniy G.B., Maslakov K.I., Zubkov I.N., Soromotin V.N., Kozakov A.T., Nicolskii A.V., Mitchenko S.A. // *Catalysis Letters*. 2020. V. 150. P. 1932–1941.

ИЗУЧЕНИЕ УКМ НА Ni КАТАЛИЗАТОРАХ С ТЕРМОАКТИВАЦИЕЙ

Рожкани Б., Мурга З.В.

*Российский университет дружбы народов, РФ, г. Москва.
E-mail: z.pskhu@mail.ru.*

Изучено влияние предварительной термообработки нанесенного на различные носители никелевого катализатора на его активность в реакции УКМ. Реакцию проводили в проточной каталитической установке в интервале температур 500–800 °С, с хроматографическим анализом реакционной смеси. Образцы катализаторов подвергали предварительному отжигу и закалке от температуры, выше температуры начала поверхностной подвижности атомов металла ($T_{\text{Таммана}}$). Закалку проводили в атмосфере исходных реагентов от температуры $T = 700$ °С с быстрым охлаждением до температуры $T = -10$ °С (за 30 секунд). При отжиге образец медленно охлаждали от $T = 700$ °С до $T = 300$ °С (за 100 минут). В качестве носителей использовали: готовые системы Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3(65\%)/\text{ZrO}_2(35\%)$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)/\text{ZrO}_2(65\%)$, полученные золь-гель синтезом по реакциям гидролиз-конденсации в Институте Metallургии и Материаловедения (ИМЕТ РАН).

Наиболее активным катализатором оказался образец, нанесенный на $\text{Al}_2\text{O}_3(65\%)/\text{ZrO}_2(35\%)$, в то время как, образец, нанесенный на ZrO_2 дезактивировался и уже при температуре 600 °С полностью забивал реактор из-за углеобразования. В таблице 1 приведены выходы целевых продуктов реакции и конверсии исходных веществ для $T = 700$ °С.

После закалки катализаторов на всех образцах активность возросла, но в разной степени. Влияние закалки коррелирует с составом носителя, чем больше Al_2O_3 содержится в носителе, тем большее влияние на катализатор оказывает закалка. Наиболее значительное влияние закалка оказала на катализатор $\text{Ni}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(35\%)/\text{ZrO}_2(65\%)$ закалка повлияла в гораздо меньшей степени.

Таблица 1. Выход и конверсия реагентов УКМ для температуры 700 °С

| T = 700 °С | Ni(5%)/Al ₂ O ₃ | | Ni/Al ₂ O ₃ (65%)/ZrO ₂ (35%) | | Ni/Al ₂ O ₃ (35%)/ZrO ₂ (65%) | |
|----------------------------|---------------------------------------|---------|--|---------|--|---------|
| | отжиг | закалка | отжиг | закалка | отжиг | закалка |
| ωH ₂ , моль/ч·г | 1,01 | 2,31 | 4,98 | 5,52 | 2,94 | 3,26 |
| ωCO, моль/ч·г | 1,58 | 2,67 | 4,72 | 5,45 | 3,02 | 3,91 |
| YCH ₄ , % | 21,06 | 38,33 | 65,10 | 71,59 | 41,51 | 44,95 |
| YCO ₂ , % | 20,53 | 35,26 | 78,64 | 85,76 | 54,67 | 56,38 |

В таблице 2 представлены молярные отношения выходов водорода и монооксида углерода на изученных катализаторах для трех температур.

Табл. 2 Молярные отношения водорода и монооксида углерода.

| T, °С | Ni(5%)/Al ₂ O ₃ | | Ni/Al ₂ O ₃ (65%)/ZrO ₂ (35%) | | Ni/Al ₂ O ₃ (35%)/ZrO ₂ (65%) | |
|-------|---------------------------------------|---------|--|---------|--|---------|
| | отжиг | закалка | отжиг | закалка | Отжиг | закалка |
| 600 | 0,5 | 0,6 | 1,0 | 0,9 | 0,7 | 0,7 |
| 700 | 0,6 | 0,9 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 0,8 |
| 800 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,0 |

Молярное соотношение продуктов реакции H₂/CO растет с увеличением температуры реакции и при T = 800 °С эта величина близка к единице на всех катализаторах независимо от термообработки.

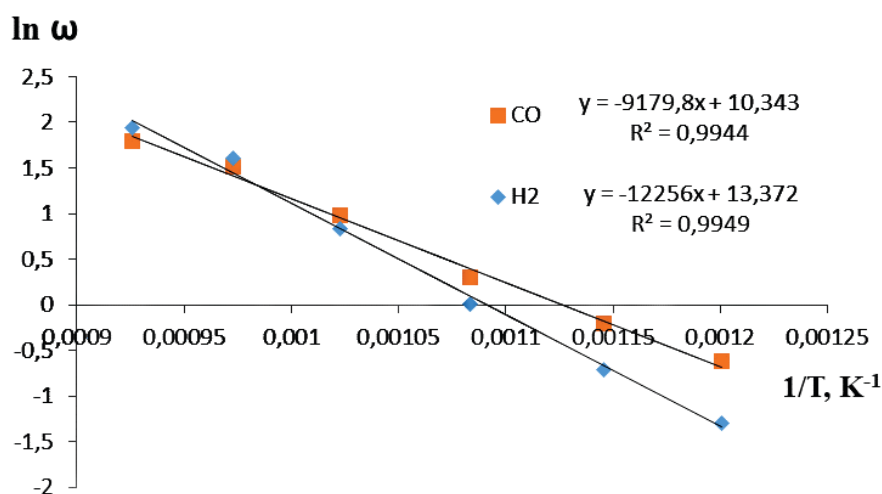
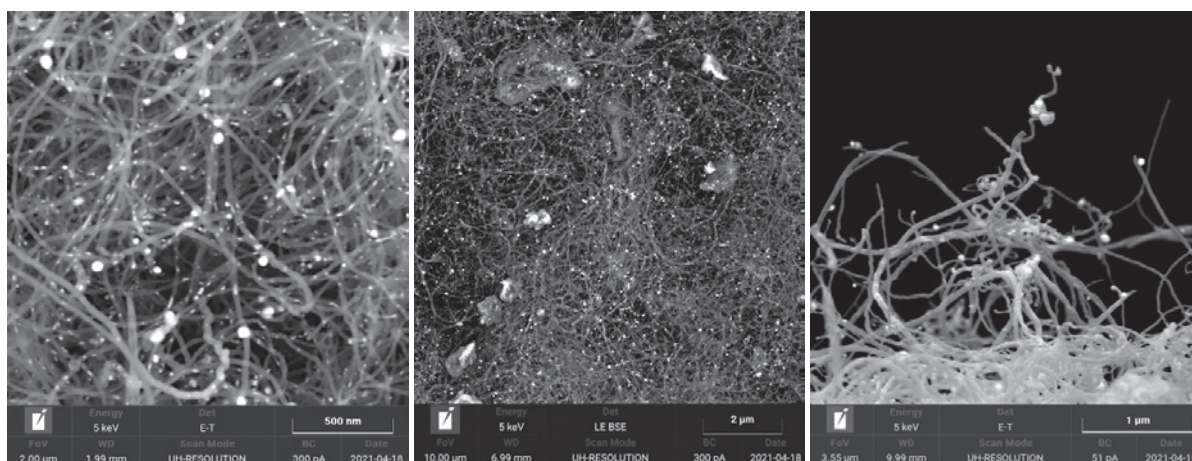


Рис. 1. Температурная зависимость ω в координатах уравнения Аррениуса (Закалка) в УКМ на Ni/Al₂O₃

Из температурных зависимостей выхода в координатах уравнения Аррениуса были определены кажущиеся энергии активации. На зависимостях в этих координатах, полученных для образцов катализаторов, нанесенных на двойные оксиды, были получены изломы, которые делят рабочую температурную область на два интервала, характеризующиеся разными значениями энергии активации.

Ниже представлены микрофотографии поверхности образца Ni(5%)/Al₂O₃ (закалка) после каталитических опытов, сделанная методом сканирующей электронной микроскопии.



Видно, что поверхность носителя «зарастает» углеродным волокном, который образуется в ходе побочных реакций процесса УКМ. Это подтверждается также ИК-спектрами и ТГМ образцов после катализа. Однако, на вершинах углеволокон находятся каталитически активные кластеры никеля, что позволяет сохранять активность катализатора.

СИНТЕЗ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Романенко Ю.Е., Климушина М.М.

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Российская Федерация, г. Иваново.
E-mail: Romanenko@isuct.ru.*

Оксид алюминия широко применяется в разных отраслях промышленности. Это обусловлено разнообразием и структурными особенностями

его модификаций. γ -модификации оксида алюминия применяются в качестве носителя катализаторов, сырья для производства смешанных катализаторов, осушителя в различных процессах химических, нефтехимических производств. При получении катализатора гидрирования на γ -оксид наносят никель и вольфрам, а также металлы группы платины.

Целью данной работы является получение носителя катализатора гидрирования на основе γ -оксида алюминия с высокими удельной поверхностью, объемом пор и прочностью гранул.

Исходными соединениями синтеза являлись гидроксид алюминия $Al(OH)_3$, псевдобемит $AlOOH$, оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$. Формовку осуществляли с добавлением 20% раствора азотной кислоты до влажности 40÷50%. Полученные гранулы размером ~0,5 мм сушили не менее суток при комнатной температуре. Высушенные гранулы обжигали при температуре 500 °С со скоростью нагрева 3 К/мин.

После сушки при комнатной температуре получили следующие результаты: прочность гранул возрастала в ряду псевдобемит – оксид – гидроксид. После обжига гранулы оксида и гидроксида сохранили свою прочность, а гранулы из псевдобемита развалились.

Для увеличения пористости и прочности гранул в формовочную массу вводили добавки крахмала и поливинилового спирта (ПВС) в количестве 1, 3 и 5% от массы сухого вещества. Добавки оказывают влияние на строение сольватной оболочки дисперсной фазы и на структурно-механические свойства массы.

Удельная поверхность и объём пор определяются с помощью аппаратного комплекса «Sorbi MS», с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ. Гранулы с добавками крахмала и ПВС обладают объёмом пор 0,163 см³/г и 0,174 см³/г, соответственно.

Таблица 1. Удельная поверхность образцов.

| Образец | $Al(OH)_3$ | Al_2O_3 без добавок | Al_2O_3 + крахмал | Al_2O_3 + ПВС |
|-----------------|-------------|-----------------------|---------------------|-----------------|
| Мелкая фракция | 273,9 ± 5,6 | 208,9 ± 3,3 | 167,9 ± 1,5 | 176,5 ± 1,1 |
| Крупная фракция | | | 267,0 ± 18,0 | 296,6 ± 27,1 |

Прочность на сжатие полученных гранул измерялась на весах статическим методом.

Гранулы, полученные из мелкой фракции оксида и гидроксида алюминия, имеют большую прочность, но низкую удельную поверхность. Получение гранул из крупной фракции без добавок по применяемой методике невозможно.

Таблица 2. Прочность на сжатие образцов мелкой фракции, кН/м².

| $\text{Al}(\text{OH})_3$ | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%$ крахмал | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%$ крахмал | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\%$ ПВС | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\%$ ПВС |
|--------------------------|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 100 ± 54 | 154 ± 80 | 1327 ± 457 | 312 ± 104 | 77 ± 60 |

Добавки крахмала и ПВС привели к повышению прочности и уменьшению удельной поверхности гранул.

Содержание

Секция 1.

Адсорбенты и их применение

| | |
|---|----|
| Filatova N.V., Kosenko N.F., Badanov M.A. THE KINETICS OF CO-PRECIPIATED MULLITE PRECURSOR CRYSTALLIZATION..... | 10 |
| Huong L.T.M., Minh V.X., Nguyen T.D., Trinh B.C. STUDY ON PHOSPHATE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION BY ACTIVATED RED MUD..... | 12 |
| Le T.M.H., Do Q.H., Bui C.T., Luu X.D. SOME FACTORS AFFECTING THE CHARACTERISTICS OF Fe_3O_4 NANO PARTICLES PRODUCED BY OXIDATION- PRECIPITATION METHOD FROM FeCl_2 | 15 |
| Pnevskaya A.Y., Bugaev A.L., Tereshchenko A.A., Soldatov A.V. ADSORPTION OF ETHYLENE ON HKUST-1: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY | 18 |
| Аснин Л.Д., Копчёнова М.В., Самойлов М.С., Целищев Ю.Г., Слюсарь Н.Н., Троегубов А.С. АНАЛИЗ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ, ПОЛИДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДсорбции АЗОТА | 20 |
| Астапов А.В., Бондарева Л.П., Перегудов Ю.С. сорбция АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ИМИНОКАРБОКСИЛЬНОМ ИОНООБМЕННИКЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ | 22 |
| Белова Н.В., Обязалова В. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ | 24 |
| Белоусова М.Е., Бровко О.С., Богданович Н.И., Паламарчук И.А., Горшкова Н.А., Ивахнов А.Д., Чухчин Д.Г., Архилин М.А. ВЛИЯНИЕ ПИРОЛИЗА НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ – КРЕМНЕЗЕМ..... | 26 |

| | |
|--|----|
| Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Жужукин К.В. ЭФФЕКТ ТЕПЛОВОЙ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТОК АЭРОСИЛА НА СОРБЦИЮ-ДЕСОРБЦИЮ ПАРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ВОДЫ | 29 |
| Бондарева Л.П., Гринь К.В., Чесноков А.И. ИОНООБМЕННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (II) ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ | 32 |
| Борисова Т.Н., Афанасьева Е.Е., Клягина К.С., Гордина Н.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТНЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ТЕРМОПРОГРАММИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ | 34 |
| Бунин И.Ж., Рязанцева М.В. ПОВЫШЕНИЕ КОНТРАСТНОСТИ СОРБЦИОННЫХ И ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ШЕЕЛИТА И КАЛЬЦИТА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ (МЭМИ) | 36 |
| Варнавальская А.Д., Фидченко М.М., Алехина М.Б. УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ..... | 38 |
| Вахрушев Н.Е., Пищулина А.Е., Михаленко И.И., Ильичёва А.А., Коновалов А.А., Подзорова Л.И. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА $ZrO_2(Yb_2O_3) - Al_2O_3$ С ПВП..... | 41 |
| Высотина А.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕД..... | 44 |
| Гафаров Р.Е., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МУЛЛИТА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЫ..... | 46 |
| Гришин И.С., Смирнов Н.Н. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ..... | 47 |
| Гришин И.С., Смирнов Н.Н. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ | 50 |

| | |
|--|----|
| Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Смирнова Д.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФТОРИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 53 |
| Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Филиппов Д.В., Шильке М.А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ФЕНОЛА И ЕГО ХЛОПРОИЗВОДНЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИАТОМИТОМ | 55 |
| Дыба А.Р., Калинин Р.Г. СОрбЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ | 59 |
| Елизарова А.М., Цветова Е.В., Колобкова А.Е., Клягина К.С., Гордина Н.Е. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ ТИПА FAU | 60 |
| Ещенко Л.С., Сумич А.И. АЛЮМОФОСФАТНЫЕ КСЕРОГЕЛИ И ИХ СТРУКТУРНО- АДСорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА | 61 |
| Ещенко Л.С., Сумич А.И. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ МЕТАЛЛФОСФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СВОЙСТВА | 62 |
| Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Фомкин А.А. АДСорбЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО АДСорбЕНТА ФАС-3 ПРИ АДСорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ | 64 |
| Зо Е Найнг, Эпштейн С.А., Нистратов А.В., Клушин В.Н. ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИДЖИТ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ | 68 |
| Золотарёв А.А., Овчинников Н.Л. СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 и ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ..... | 71 |
| Ильясова Р.Р., Ганиева З.А., Зайнуллина Г.Р., Усманова Г.С., Юсупова А.И. ИЗУЧЕНИЕ СОрбЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОрбЕНТА НА ОСНОВЕ СУБМИКРОННОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СВИНЦА(II) | 72 |

| | |
|--|----|
| Касьянов В.К., Гольнева П.А., Конькова Т.В. АДСОРБЦИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ПРЕПАРАТА ДИОКСИДИНА С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА | 74 |
| Кириллов В.С., Найденов Е.В. ПРИМЕНЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ БИОМЕТАЛЛОВ В МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ..... | 76 |
| Кировская И.А., Эккерт Р.В., Эккерт А.О., Черноус Н.В., Жигарова О.Ю. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ InP-ZnS..... | 78 |
| Кожкенова Н.К., Конюхов В.Ю., Овчинников-Лазарев М.А., Спицин Б.В. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ | 80 |
| Козлов В.А., Никифорова Т.Е. СОРБЦИЯ КАТИОНОВ Cu^{2+} МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ СУЛЬФОГРУППЫ, ИЗ ВОДНО-КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ | 82 |
| Колобкова А.Е., Клягина К.С., Борисова Т.Н., Гордина Н.Е. СИНТЕЗ РАЗЛИЧНЫХ КОМБИНАЦИЙ РАЗНОРАЗМЕРНЫХ МЕМБРАН ТИПА GIS И SOD..... | 84 |
| Копчёнова М.В., Аснин Л.Д., Целищев Ю.Г. ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА МИКРОПОР ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПРИРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ПРИМЕРЕ ПОЧВ. . | 85 |
| Копылова А.А., Разницына В.М., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ТЕРМОДИНАМИКУ СОРБЦИИ БЕНЗИМИДАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ГЕКСАДЕЦИЛСИЛИКАГЕЛЕ | 87 |
| Кузнецова Т.С., Пасько Т.В., Мкртчян Э.С., Бураков А.Е., Ревякина Н.А., Ананьева О.А., Сухарева Я.И. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО КРАСИТЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД | 90 |
| Кулайшин С.А., Веденяпина М.Д. ВЛИЯНИЕ ПОРОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ВЕЛИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА | 92 |

| | |
|--|-----|
| Лапшин Н.А., Шилов Н.М., Натарева С.В. ДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ИОННОГО ОБМЕНА В ЁМКОСТНОМ АППАРАТЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ | 95 |
| Линников О.Д., Родина И.В. СОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ ГИДРОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА(III) ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ КОАГУЛЯНТА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II) | 96 |
| Лисицкая Р.П., Шабельский В.С. СОРБЕНТЫ ДЛЯ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВ | 99 |
| Малахова И.А., Паротькина Ю.А., Паламарчук М.С., Балацкий Д.В., Братская С.Ю. СУПЕРМАКРОПОРИСТЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Hg(II) И Cs(I) | 101 |
| Мараева Е.В., Леньшин А.С. АДСОРБЦИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НА ПОРОШКАХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ | 102 |
| Мельников А.А., Севергина Е.Е., Сеницын А.П., Гордина Н.Е. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЕРМИКУЛИТА | 104 |
| Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, ДОПИРОВАННЫХ Ni И Mg..... | 106 |
| Морозова П.Ю., Осипенко А.А., Гаркушина И.С. РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ ГЛЮКОЗЫ ГРАНУЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ | 109 |
| Налимова С.С., Мошников В.А. АДСОРБЦИЯ И КОАДСОРБЦИЯ В ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЯХ С ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ..... | 111 |
| Непомнющая В.А., Корнакова З.Э., Шичалин О.О., Белов А.А., Папынов Е.К. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaY | 113 |

| | |
|---|-----|
| Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Фуфаева В.А. ХЕМОСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ ИЗ ВОДНО-КИСЛОТНЫХ СРЕД | 116 |
| Носков А.В., Алексеева О.В., Иванов К.В. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ХЛОРГЕКСИДИНА И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/БЕНТОНИТ | 119 |
| Оробьёва А.С., Лосев В.Н., Дидух-Шадрина С.Л., Метелица С.И. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ СЕЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ | 121 |
| Павлова И.Н., Кутепов Б.И., Гариева Г.Ф., Тукаева Э.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕОЛИТА LSX РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ | 122 |
| Перегудов Ю.С., Тимкова А.В., Нифталиев С.И. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) НА ВОЛОКНИСТОМ СОРБЕНТЕ..... | 123 |
| Почиталкина И.А., Артамонов А.В., Бессолова Ю.А. ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЗАТРАВКИ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ | 125 |
| Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. О НЕСТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ ВО ВРЕМЕНИ | 128 |
| Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Смирнов Д.В. СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЗАДАНЫМИ АДсорбЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДОРОДУ | 139 |
| Рысев А.П., Конькова Т.В. ЗАВИСИМОСТЬ КАТИОНООБМЕННОЙ ЁМКОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА ОТ СТЕПЕНИ ДЕЛАМИНАЦИИ ЕГО КАРКАСА В ВОДЕ..... | 142 |
| Рябина А.В., Шевченко В.Г., Красильников В.Н. АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОРМИАТОМ МАРГАНЦА | 144 |

| | |
|---|-----|
| Саенко Е.В., Кондрашова Н.Б., Вальцифер В.А. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДОВ МАРГАНЦА (III, IV) ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ | 146 |
| Севергина Е.С., Сеницын А.П., Гордина Н.Е., Мельников А.А. СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВИРОВАННОГО ВЕРМИКУЛИТА | 148 |
| Сеницын А.П., Севергина Е.С., Гордина Н.Е., Мельников А.А. УЛУЧШЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЕРМИКУЛИТА ПОСРЕДСТВОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ | 150 |
| Смирнова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ..... | 151 |
| Смирнова Д.Н., Алексеева О.В., Носков А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИТА ГАЛЛУАЗИТ/МАГНЕТИТ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ ГОЛУБОМУ | 154 |
| Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. ПОКАЗАТЕЛИ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ НА БАЗЕ КОЖУРЫ ОПАДА ПЛОДОВ ТАМАРИНДА | 157 |
| Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л. СИНТЕЗ, АКТИВАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ..... | 160 |
| Сухорученков К.В., Мараева Е.В. СОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ГИДРОКСИАПАТИТА..... | 162 |
| Твардовский А.В., Фомкин А.А. АДсорбЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ Na-МОНТМОРИЛЛОНИТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПАРАМИ МЕТАНОЛА | 164 |
| Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОГО РЕГЛАМЕНТА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА АДсорбЕНТА НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ АНИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ | 168 |
| Фарберова Е.А., Старостин А.Г., Тиньгаева Е.А., Старкова Г.А. ПОЛУЧЕНИЕ АУТ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЧАСТИЦАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА, И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ..... | 172 |

| | |
|---|-----|
| Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е. СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ | 174 |
| Хилько С.Л., Таперко Г.В., Рогатко М.И. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМАТОВ НАТРИЯ С СОЛЯМИ КАДМИЯ И МАРГАНЦА | 177 |
| Холомейдик А.Н., Панасенко А.Е., Терминов С.А. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Pb^{2+} ОБРАЗЦАМИ АЛЮМОСИЛИКАТА НАТРИЯ ИЗ СОЛОМЫ РИСА | 180 |
| Цветова Е.В., Борисова Т.Н., Клягина К.С., Гордина Н.Е. РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПУТЕМ КОМБИНАЦИЙ ЦЕОЛИТОВ LTA И SOD | 183 |
| Целищев Ю.Г., Нечаев А.И., Аверкина А.С. ВЛИЯНИЕ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ | 185 |
| Цуканова А.Н., Фарберова Е.А., Лимонов Н.В., Ходяшев Н.Б., Першин Е.А. ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО УГЛЯ-НОСИТЕЛЯ НА КАЧЕСТВО ПОГЛОТИТЕЛЯ КУПРАМИТ-М | 187 |
| Шалыгина Е.С., Михаленко И.И., Чехлова Т.К. СИСТЕМА ZrO_2-TiO_2 ДЛЯ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ И ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ | 190 |
| Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. АДСОРБЦИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ..... | 193 |
| Эльтеков А.Ю., Эльтеков Ю.А. АДСОРБЦИИ ПРОТЕИНОВ КРЕМНЕЗЕМАМИ | 196 |
| Юхно Д.С., Ермак А.А. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОСЕРНИСТОГО НЕФТЯНОГО КОКСА | 198 |
| Яковлева А.А., Нгуен Ч.Т. АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕСКОВ И ИХ БАРЬЕРНЫЕ СПОСОБНОСТИ В ЗАЩИТЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ | 201 |
| Ярусова С.Б., Панасенко А.Е., Сомова С.Н., Терминов С.А., Гордиенко П.С., Земнухова Л.А., Паротькина Ю.А. СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ | 204 |

Секция 2.

Синтез, исследование и технология гетерогенных катализаторов

| | |
|---|-----|
| Afaunov A.A., Martsinkevich E.M., Medvedeva A.S., Bruk L.G., Flid V.R. SELECTION OF A HETEROGENEOUS SYSTEM OF THE HOMO- CONDENSATION OF METHYLETHYLKETONE | 208 |
| Berlier Gloria CU-CHA FOR NOX SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION: INSIGHTS INTO CU SPECIATION AND REACTION MECHANISMS BY IN SITU SPECTROSCOPIC TECHNIQUES | 209 |
| Bratchikova I.G., Cherednichenko A.G. ADSORPTION-OXIDIZING PROPERTIES OF ACTIVE CARBONS FROM TECHNOLOGICAL LIGNOSULPHONATES..... | 211 |
| Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Pnevskaya A.Yu., Guda A.A., Guda S.A., Soldatov A.V. MACHINE LEARNING APPLICATION FOR PD NANOCATALYSTS XANES ANALYSIS BASED ON EXPERIMENTAL TRAINING SET..... | 213 |
| Filatova N.V., Kosenko N.F., Artyushin A.S. THE KINETIC ANALYSIS OF THE PRECIPITATED ALUMINUM HYDROXIDE DECOMPOSITION | 214 |
| Kozyr E.G., Bugaev A.L., Guda S.A., Guda A.A., Lomachenko K.L., Janssens K., Smolders S., Dirk De Vos, Soldatov A.V. THE ANALYSIS OF RU K-EDGE XANES WITH USING MACHINE LEARNING APPROACHES | 217 |
| Kulikova M.V. NEW APPROACHES TO THE FORMATION OF CARBON-CONTAINING CATALYSTS FOR GAS CHEMISTRY PROCESSES | 218 |
| Marco Fabbiani MOLECULES AT SURFACES: CATALYTIC AMIDE AND PEPTIDE BOND FORMATION ON OXIDES | 219 |
| Markova E.B., Kravchenko G.V., Kuzmicheva G.M., Kurbatova A.S., Simutina A.S., Tarbeeva A.A., Cherednichenko A.G. THE ROLE OF THE HZSM-5 ZEOLITE SILICATE MODULE ON THE PROPANE CRACKING PROCESS | 221 |

| | |
|--|-----|
| Martsinkevich E.M., Afaunov A.A., Turischeva E.E., Bruk L.G., Flid V.R. CATALYTIC ALDOL CONDENSATION OF PROPIONIC ALDEHYDE | 225 |
| Mikhailovskaya T.P., Kurmakyzy R. INFLUENCE OF THE NATURE OF TiO ₂ ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MODIFIED VANADIUM OXIDE CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF B- AND Г-PICOLINE | 226 |
| Pankin I.A., Hamoud H.I., Lomachenko K.A., Daturi M., Bordiga S. REVEALING OF CU MIGRATION IN BIMETALLIC Cu-Fe CATALYST UPON NH ₃ -SCR REACTION | 228 |
| Samoilov N.A. ON THE FORMATION OF ORGANOSULFUR PSEUDO-COMPONENTS IN THE RAW MATERIALS OF THE DIESEL FUEL HYDROTREATING PROCESSES IN THEIR MATHEMATICAL MODELING | 231 |
| Skorynina A.A., Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Kozyr E.G., Pnevskaya A.Yu., Stoyan D., Pellegrini R., van Bokhoven J.A., Soldatov A.V. SIZE- AND TEMPERATURE-DEPENDENT FORMATION AND DECOMPOSITION OF SURFACE AND BULK PALLADIUM OXIDES..... | 235 |
| Timoshkina V.V., Vinogradov N.A., Kerentseva A.V., Savinov A.A., Pimerzin Al.A., Verevkin S.P. INVESTIGATION OF SULFIDE CATALYSTS BASED ON V-HETEROPOLY COMPOUNDS OF MOLYBDENUM IN THE HYDRODESULFURIZATION REACTION | 236 |
| Usoltsev O.A., Pnevskya A.Yu., Bugaev A.L., Soldatov A.V., Kozyr E.G. THEORETICAL AND EXPERIMENTAL IR STUDY OF HYDROCARBON ADSORPTION ON PALLADIUM NANOCATALYSTS | 239 |
| Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Guda A.A., Guda S.A., Soldatov A.V. MACHINE LEARNING APPLICATION FOR XANES SPECTROSCOPY OF PD NANOPARTICLES..... | 240 |
| Абрамов М.А., Степанов Е.Г., Качалов Д.В. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОТРАБОТАННОГО АЛЮМОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА..... | 241 |
| Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г. ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ Ru-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИОТОПЛИВА | 244 |

| | |
|---|-----|
| Алекперова И.И., Агамалиев З.З., Мухтарова Г.С., Расулов Ч.К. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ПАРА-КРЕЗОЛА МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНАМИ | 245 |
| Алиева А.З., Керимова У.А. ОКИСЛЕНИЕ Н-УНДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C ₆₀ | 247 |
| Аллабергенова Р.К., Ожигина А.Р., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ GDCO ₃ В ПРОЦЕССЕ УКМ.... | 250 |
| Афаунов А.А., Марцинкевич Е.М., Медведева А.С., Брук Л.Г., Флид В.Р. ПОДБОР ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ ПРОЦЕССА ГОМО- КОНДЕНСАЦИИ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА..... | 252 |
| Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Цымбалист И.Н., Богомоллова Е.Д., Ильин А.А. ЗАВИСИМОСТЬ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА | 254 |
| Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Цымбалист И.Н., Богомоллова Е.Д., Ильин А.А. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ПРИГОТОВЛЕНИЯ CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ | 256 |
| Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Цымбалист И.Н., Богомоллова Е.Д., Ильин А.А. ВЛИЯНИЕ ОСАДИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ | 258 |
| Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. КАТИОННЫЕ ДИМЕРНЫЕ ПАВ – ОСНОВА СУПЕРНУКЛЕОФИЛЬНЫХ СИСТЕМ – В ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ ФОС. РОЛЬ МОСТИКОВОГО ЗВЕНА | 260 |
| Березина Г.Р. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ ТИАДИАЗОЛОВ | 263 |
| Бобков А.А., Мошников В.А. АДСОРБЦИОННЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ И СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ НАНОЛИТОГРАФИИ..... | 265 |

| | |
|---|-----|
| Бутова В.В., Поляков В.А., Ерофеева Е.А., Солдатов А.В. ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦЫ $ZnCO$ ИЗ ПОРИСТОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА | 267 |
| Бухтиярова Г.А., Нуждин А.Л., Бухтияров В.И. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕАКЦИЙ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ И “ONE-PORT” СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ | 270 |
| Ветрова М.А., Иванцова Н.А., Кузин Е.Н., Захарова Д.С., Богомоллов А.Б. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССАХ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА | 273 |
| Викторчук Н.А., Иванов К.В., Ильин А.А., Агафонов А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Fe_2TiO_5 .. | 276 |
| Виноградов К.Ю., Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В., Хонг Шу КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА НЕПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ | 277 |
| Волков А.С., Куркин Н.А., Томина Е.В. СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНОГО АДсорбЕНТА $CoFe_2O_4$ /НОНТРОНИТ | 280 |
| Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Мячина М.А., Скудин В.В. РЕЖИМЫ КОНТАКТОРА В РЕАКТОРЕ С МЕМБРАННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ | 282 |
| Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Девятых А.С., Скудин В.В., Назаров В.В. УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА И ПРОПАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ MO_2C , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ | 285 |
| Гасимова Ф.И., Нагиева М.В., Гасанова Г.Д., Расулов Ч.К. ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ – НОВЫЕ ПОКОЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ | 286 |
| Глотов А.П., Вутолкина А.В., Пимерзин Ал.А., Винокуров В.А., Львов Ю.М. ДИЗАЙН НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ | 288 |

| | |
|--|-----|
| Голосман Е.З., Ефремов В.Н. ПОЛУЧЕНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ДЛИТЕЛЬНЫМ СРОКОМ ЭКСПЛУАТАЦИИ | 290 |
| Голосман Е.З., Чудаков С.А., Ефремов В.Н., Кашинская А.В., Боевская Е.А., Волченкова С.А., Алпатова Н.М. О ПРИЧИНАХ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ (КОНТРОЛИРУЕМЫХ) АТМОСФЕР И КОРРОЗИИ ДИССОЦИАТОРОВ АММИАКА | 293 |
| Голубина Е.В., Локтева Е.С., Велигжанин А.А. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗА И МОДИФИКАЦИИ Zn НА СВОЙСТВА Ni/ND КАТАЛИЗАТОРОВ | 296 |
| Григорьев М.Е., Бровко Р.В., Долуда Е.В. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРА Ru/СПСМN100 НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ D-КСИЛОЗЫ ДО D-КСИЛИТА | 298 |
| Грязнов К.О., Синева Л.В., Овсянников Д.А., Наливайко Е.О., Мордкович В.З. ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕГО СКЕЛЕТА В ГРАНУЛАХ Co КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША | 300 |
| Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Шильке М.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 2,4-ДИХЛОРФЕНОЛА В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ | 304 |
| Гусейнова Э.А., Микаил-заде З.М. ВЫДЕЛЕНИЕ ХРОМА ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА | 307 |
| Денисова К.О., Ильин А.А., Ильин А.П. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА | 310 |
| Докучаев И.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА..... | 313 |
| Жукова А.И., Осауленко Д.А., Майоров П.О., Асабина Е.А., Петьков В.И. КАРКАСНЫЕ ФОСФАТЫ С d-МЕТАЛЛАМИ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА | 316 |

Зайцев С.Ю.

СВИНАЯ ПАНКРЕАТИЧЕСКАЯ ЛИПАЗА КАК КЛЮЧЕВОЙ ФЕРМЕНТ
В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ БИОХИМИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ
СИСТЕМАХ 317

**Замалютин В.В., Подольский В.В., Рябов А.В., Данюшевский В.Я.,
Кацман Е.А., Флид В.Р., Скрыбина А.Ю.**

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ГИДРИРОВАНИЯ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА 320

**Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Соромотин В.Н., Лавренов С.А.,
Папета О.П., Яковенко Р.Е.**

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ СПИРТОВ
ИЗ СО И Н₂ НА Co-Al₂O₃/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ ВЫСОКОМ
ДАВЛЕНИИ В ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННОМ РЕЖИМЕ 323

Зульфугарова С.М., Азимова Г.Р., Алескерова З.Ф., Гулиева А.Г.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Cu-Mn-Fe ОКСИДНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА 326

Иванова Т.В., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Сахарова Ю.Н., Ильин А.П.

КОНВЕРСИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ
В ВОДОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА 328

Извекова А.А., Рыбкин В.В., Гущин А.А.

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ ИЗ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ В ПЛАЗМЕННЫХ СИСТЕМАХ 334

**Калашникова Г.О., Житова Е.С., Яковенчук В.Н., Селиванова Е.А.,
Паникоровский Т.Л., Тимофеева М.Н.**

НОВЫЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫЕ МИНЕРАЛЫ (ЛИНТИСИТ
И ТУНДРИТ) ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ
И КАТАЛИЗАТОРОВ 337

Караваев А.А., Локтев А.С., Землянский П.В., Исаева Е.А., Дедов А.Г.

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ
СТРУКТУРЫ MFI: ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО МОДУЛЯ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 339

Каримов О.Х., Флид В.Р., Мовсумзаде Э.М., Каримов Э.Х.,

Неклюдов К.А., Бенеташвили И.А. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ
ЛИГНОСУЛЬФОНАТА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРАТАЦИИ
ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА 341

| | |
|--|-----|
| Козлов В.А., Иванов С.Н., Койфман О.И. СОЛЬВАТИРОВАННЫЙ ПРОТОН $[(\text{H}_2\text{SO}_4)_n\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-]$ – ОСНОВА РАСЧЕТНОЙ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ H_0^s В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ | 344 |
| Коноплин Р.Р., Пягай И.Н., Парфенова Л.В., Шайдулина А.А. ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ КАК СВЯЗУЮЩИХ И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭКСТРУЗИОННЫХ Al_2O_3 -НОСИТЕЛЕЙ | 347 |
| Коршакова А.А., Никошвили Л.Ж. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО Pd-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА В ГИДРИРОВАНИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ДО СТИРОЛА | 350 |
| Косивцов Ю.Ю., Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман М.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ НА ПРОЦЕСС ПИРОЛИЗА СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА..... | 353 |
| Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Никитенко Д.В., Митченко С.А. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ..... | 355 |
| Крашенинникова О.В., Сыров Е.В., Смирнов С.М., Князев А.В. СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ – СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ..... | 358 |
| Кругляков В.Ю., Жужгов А.В., Супрун Е.А., Проценко Р.С., Исупова Л.А. СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОБАРИЕВЫХ И АЛЮМОСТРОНЦИЕВЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ЦЕНТРОБЕЖНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИББСИТА..... | 362 |
| Куликова М.В. НОВЫЕ ПОДХОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ ГАЗОХИМИИ С ТРЕБУЕМЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ | 364 |
| Куркин Н.А., Томина Е.В. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКА ФЕРРИТА КОБАЛЬТА | 366 |
| Либерман Е.Ю., Симакина Е.А., Грунский В.Н., Конькова Т.В. НАНОДИСПЕРСНЫЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ Ce-Sn-O ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ..... | 368 |

| | |
|---|-----|
| Локтев А.С., Мухин И.Е., Иванова Е.А., Исаева Е.А., Бабакулов Х.Р., Дедов А.Г. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРОВСКИТНОГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ | 370 |
| Маркова Е.Б., Кравченко Г.В., Кузьмичёва Г.М., Кумбатова А.С., Симутина А.С., Тарбеева А.А., Чередниченко А.Г. РОЛЬ СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ ЦЕОЛИТОВ HZSM-5 НА ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССА КРЕКИНГА ПРОПАНА..... | 372 |
| Марцинкевич Е.М., Афаунов А.А., Турищева Е.Е., Брук Л.Г., Флид В.Р. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА | 376 |
| Меледин А.Ю., Никитин К.А., Афинеевский А.В., Брусов В.В. СИНТЕЗ ОКСИДА НИКЕЛЯ С ВЫСОКОЙ ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ | 377 |
| Нагиева М.В., Гейдарли Г.З., Расулов Ч.К. НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ЭТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ЦИКЛОГЕКСЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ | 378 |
| Нефедова Н.В., Попов И.О., Сурманов И.В. ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОЛОНН СИНТЕЗА АММИАКА С РАДИАЛЬНЫМ ХОДОМ ГАЗА | 381 |
| Никитин К.А., Афинеевский А.В., Меледин А.Ю., Брусов В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ | 385 |
| Ньян Хтет Лин., Яровая О.В. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО КРАСИТЕЛЯ НА КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ МЕМБРАНАХ С НАНЕСЕННЫМИ СЛОЯМИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА..... | 387 |
| Овчинников Н.Л., Кочкина Н.Е., Виноградов Н.М., Бутман М.Ф. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОМОРФНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ TI/SE ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАСТВОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ | 390 |

| | |
|--|-----|
| Осадчий Ю.П., Федосов С.В., Маркелов А.В., Осадчая Т.Ю. ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ С УЧЕТОМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН..... | 394 |
| Папета О.П., Зубков И.Н., Денисов О.Д., Лавренов С.А., Яковенко Р.Е. БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОБАЛЬТ-ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОДНОСТАДИЙНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА ИЗ СО И Н ₂ | 396 |
| Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО И-РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ТИТАНСИЛИКАЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ..... | 398 |
| Потемкин Д.И., Рогожников В.Н., Бадмаев С.Д., Пинигина А.Е., Урлуков А.С., Шилов В.А., Рубан Н.В., Федорова З.А., Усков С.И., Горлова А.М., Беляев В.Д., Печенкин А.А., Куликов А.В., Снытников П.В., Собянин В.А. КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ..... | 400 |
| Прудченко А.П., Савоськин М.В., Полякова О.Ю., Протасевич Ю.С. СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ..... | 402 |
| Сейткасымова А.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д. ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА..... | 406 |
| Синева Л.В., Мордкович В.З. ЭФФЕКТ ОТ СОВМЕСТНОГО ВВЕДЕНИЯ ЦЕОЛИТА И ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕЙ ДОБАВКИ В СО КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША | 409 |
| Смирнова И.С., Конькова Т.В., Стоянова А.Д. ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА | 412 |
| Смирнова К.В., Манукян А.С., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Сейоум М.Б., Рыбкин В.В. ПЛАЗМЕННО РАСТВОРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ | 415 |
| Соромотин В.Н., Яковенко Р.Е., Драченко А.С., Митченко С.А. ПРИЧИНЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА ТРОПША ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ | 417 |

| | |
|--|-----|
| Сульман А.М., Гребенникова О.В., Тихонов Б.Б., Молчанов В.П., Быков А.В., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ D-ГЛЮКОЗЫ | 419 |
| Тарасюк И.А., Марфин Ю.С. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМОВ | 421 |
| Терещенко А.А., Бутова В.В., Гуда А.А., Бурачевская О.А., Бугаев А.Л., Булгаков А.Н., Скорынина А.А., Русалев Ю.В., Солдатов А.В. РАЦИОНАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ UЮ-66 НАНОЧАСТИЦАМИ PD: СИНТЕЗ И <i>IN SITU</i> МОНИТОРИНГ С ПОМОЩЬЮ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ..... | 422 |
| Тимошкина В.В., Виноградов Н.А., Керенцева А.В., Савинов А.А., Пимерзин Ал.А., Веревкин С.П. ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ V-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ..... | 425 |
| Ткаченко М.А., Румянцева Т.А., Галанин Н.Е. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИТИЛЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Al, In И Ga..... | 428 |
| Токмеилова С., Мараева Е.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА МИКРОПОР СЕРИИ ЦЕОЛИТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ СИНГА И ДЕ-БУРА..... | 431 |
| Токранова Е.О., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И КСИЛОЛОВ НА МЕЗОПОРИСТОМ СИЛИКАГЕЛЕ, ДОПИРОВАННОМ ЛАНТАНОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ НИКЕЛЕМ И СЕРЕБРОМ | 433 |
| Туровская М.К., Прокопьева Т.М., Разумова Н.Г., Михайлов В.А. ОРГАНИЗОВАННЫЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ ШИРОКОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ДИМЕРНЫХ И МОНОМЕРНЫХ ПАВ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОС | 435 |
| Тюканова К.А., Гущин А.А., Родионов В.П., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕЩЕННЫХ С ГЕТЕРОГЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ НА ОСНОВЕ ВЕРМИКУЛИТА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ 2,4-ДИХЛОРФЕНОЛА | 438 |

| | |
|--|------------|
| Усачева Т.Р. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА «ГОСТЬ-ХОЗЯИН» КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ..... | 441 |
| Фидченко М.М., Безносюк А.Н., Алехина М.Б. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НПАВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И ШИННОЙ КРОШКИ..... | 442 |
| Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Павлова К.А., Садкова К.С. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ХРОМИТА ЦИНКА | 446 |
| Фирсов О.П., Загашвили Ю.В., Бородако Е.Н., Скарлыгин М.Н., Ефремов В.Н., Голосман Е.З. СОЗДАНИЕ НОВОЙ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ «ЭНЕРГОСОРБ»..... | 448 |
| Флид В.Р., Замалютин В.В., Безденежных В.А. НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА НЕКОТОРЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ | 450 |
| Хазраткулова С.М., Мухамедиев М.Г., Зокирова Н.Т. СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЁННЫХ АКРИЛАМИДОВ ПРИРОДНЫХ ОКСИКИСЛОТ | 451 |
| Хилько С.Л., Невечеря О.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г. ТВЕРДОФАЗНОЕ ЭТОКСИЛИРОВАНИЕ ДВУХОСНОВНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ | 454 |
| Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Батанов А.А. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА СИСТЕМЫ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА И ИЗУЧЕНИЕ ЕЁ СВОЙСТВ | 457 |
| Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Батанов А.А. ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА СИНТЕЗА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ | 459 |
| Шаркина В.И., Серегина Л.К., Чернышев И.Н. Fe-СОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР – СЫРЬЕ В ТЕХНОЛОГИИ СТК | 462 |
| Чуприн А.С., Белова С.А., Бугаенко М.Г., Вологжанина А.В., Локтев А.С., Волошин Я.З., Бузник В.М., Дедов А.Г. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ НОВЫМ КЛАТРОХЕЛАТОМ РУТЕНИЯ(II) В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА (УКМ) | 465 |

| | |
|---|-----|
| Шишилов О.Н., Скворцова Н.Н., Гусейн-заде Н.Г., Степахин В.Д., Ахмадуллина Н.С., Борзосеков В.Д., Кончечков Е.М., Флид В.Р. ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СВЕРХМОЩНОГО ГИРОТРОНА ДЛЯ СИНТЕЗА И РЕГЕНЕРАЦИИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ..... | 467 |
| Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В РЕАКЦИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО | 471 |
| Шмидт А.Ф., Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Бабенко Т.А. МЕТОДЫ РАЗЛИЧЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО И ГОМОГЕННОГО МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИЗА В РЕАКЦИЯХ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯМИ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ ФОРМ КАТАЛИЗАТОРА | 473 |
| Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Зубков И.Н., Соромотин В.Н., Папета О.П., Бакун В.Г., Нарочный Г.Б., Ильин В.Б., Земляков Н.Д., Зубенко А.Ф., Таранушич В.А., Митченко С.А., Савостьянов А.П. КАТАЛИЗАТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И СЫРЬЯ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ | 475 |
| Рожкани Б., Мурга З.В. ИЗУЧЕНИЕ УКМ НА Ni КАТАЛИЗАТОРАХ С ТЕРМОАКТИВАЦИЕЙ .. | 477 |
| Романенко Ю.Е., Климушкина М.М. СИНТЕЗ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ | 479 |

Author's index

- Afaunov A.A. 208, 225
Artyushin A.S. 214
- Badanov M.A. 10
Berlier Gloria 209
Bordiga S. 228
Bratchikova I.G. 211
Bruk L.G. 208, 225
Bugaev A.L. 18, 213, 217, 235, 239, 240
Bui C.T. 15
- Cherednichenko A.G. 211, 221
- Daturi M. 228
Dirk De Vos 217
Do Q.H. 15
- Filatova N.V. 10, 214
Flid V.R. 208, 225
- Guda A.A. 213, 217, 240
Guda S.A. 213, 217, 240
- Hamoud H.I. 228
Huong L.T.M. 12
- Janssens K. 217
- Kerentseva A.V. 236
Kosenko N.F. 10, 214
Kozyr E.G. 217, 235, 239
Kravchenko G.V. 221
Kulikova M.V. 218
Kurbatova A.S. 221
Kurmakzy R. 226
Kuzmicheva G.M. 221
- Le T.M.H. 15
Lomachenko K.A. 228
Lomachenko K.L. 217
Luu X.D. 15
- Marco Fabbiani 219
Markova E.B. 221
Martsinkevich E.M. 208, 225
Medvedeva A.S. 208
Mikhailovskaya T.P. 226
Minh V.X. 12
- Nguyen T.D. 12
- Pankin I.A. 228
Pellegrini R. 235
- Pimerzin A.I. 236
Pnevskaya A.Y. 18
Pnevskaya A.Yu. 213, 235
Pnevskaya A.Yu. 239
- Samoilov N.A. 231
Savinov A.A. 236
Simutina A.S. 221
Skorynina A.A. 235
Smolders S. 217
Soldatov A.V. 18, 213, 217, 235, 239, 240
Stoyan D. 235
- Tarbeeva A.A. 221
Tereshchenko A.A. 18
Timoshkina V.V. 236
Trinh B.C. 12
Turischeva E.E. 225
- Usoltsev O.A. 213, 235, 239, 240
- van Bokhoven J.A. 235
Verevkin S.P. 236
Vinogradov N.A. 236

Авторский индекс

- Абрамов М.А. 241
Абусуек Д.А. 244
Аверкина А.С. 185
Агамалиев З.З. 245
Агафонов А.В. 276
Азимова Г.Р. 326
Алекперова И.И. 245
Алексеева О.В. 119, 154
Алескерова З.Ф. 326
Алехина М.Б. 38, 168, 442
Алиева А.З. 247
Аллабергенова Р.К. 250
Алпатова Н.М. 293
Ананьева О.А. 90
Артамонов А.В. 125
Архилин М.А. 26
Асабина Е.А. 316
- Аснин Л.Д. 20, 85
Астапов А.В. 22
Афанасьева Е.Е. 34
Афаунов А.А. 252, 376
Афинеевский А.В. 139, 377, 385
Ахмадуллина Н.С. 467
- Бабакулов Х.Р. 370
Бабенко Т.А. 473
Бадмаев С.Д. 400
Бакун В.Г. 475
Балацкий Д.В. 101
Батанов А.А. 254, 256, 258, 457, 459
Безденежных В.А. 450
Безносок А.Н. 442
- Белов А.А. 113
Белова Н.В. 24
Белова С.А. 465
Белоусова И.А. 260
Белоусова М.Е. 26
Бельчинская Л.И. 29
Беляев В.Д. 400
Бенеташвили И.А. 341
Березина Г.Р. 263
Беспрозванных Н.В. 106
Бессолова Ю.А. 125
Бобков А.А. 265
Богданович Н.И. 26
Богомолов А.Б. 273
Богомолова Е.Д. 254, 256, 258
Боевская Е.А. 293

- Бондарева Л.П. 22, 32
 Борзосеков В.Д. 467
 Борисова Т.Н. 34, 84, 183
 Бородако Е.Н. 448
 Братская С.Ю. 101
 Бровко О.С. 26
 Бровко Р.В. 298
 Брук Л.Г. 252, 376, 398
 Брусов В.В. 377, 385
 Бугаев А.Л. 422
 Бугаенко М.Г. 465
 Бузник В.М. 465
 Буланова А.В. 87, 277, 433, 471
 Булгаков А.Н. 422
 Бунин И.Ж. 36
 Бураков А.Е. 90
 Бурачевская О.А. 422
 Буряк А.К. 193
 Бутман М.Ф. 390
 Бутова В.В. 267, 422
 Бухтиярова Г.А. 270
 Бухтияров В.И. 270
 Быков А.В. 419
- Вальцифер В.А. 146
 Варнавская А.Д. 38
 Вахрушев Н.Е. 41
 Веденяпина М.Д. 92
 Велигжанин А.А. 296
 Веревкин С.П. 425
 Ветрова М.А. 273
 Викторчук Н.А. 276
 Виноградов К.Ю. 277
 Виноградов Н.А. 425
 Виноградов Н.М. 390
 Винокуров В.А. 288
 Волков А.С. 280
 Вологжанина А.В. 465
 Волокитин О.Г. 46
 Волошин Я.З. 465
 Волченкова С.А. 293
 Вутолкина А.В. 288
 Высотина А.Е. 44
- Гаврилова Н.Н. 282, 285
 Гайдаш Т.С. 260
 Галанин Н.Е. 428
 Ганиева З.А. 72
 Гариева Г.Ф. 122
- Гаркушина И.С. 109
 Гасанова Г.Д. 286
 Гасимова Ф.И. 286
 Гафаров Р.Е. 46
 Гейдарли Г.З. 378
 Глотов А.П. 288
 Голосман Е.З. 290, 293, 448
 Голубина Е.В. 296
 Гольнева П.А. 74
 Гордиенко П.С. 204
 Гордина Н.Е. 34, 60, 84, 104, 148, 150, 183
 Горлова А.М. 400
 Горшкова Н.А. 26
 Гребенникова О.В. 419
 Григорьев М.Е. 298
 Гриневич В.И. 55, 304
 Гринь К.В. 32
 Гришин И.С. 47, 50, 53, 151
 Грунский В.Н. 368
 Грязнов К.О. 300
 Губин С.А. 282
 Гуда А.А. 422
 Гулиева А.Г. 326
 Гусев Г.И. 55, 304
 Гусейн-заде Н.Г. 467
 Гусейнова Э.А. 307
 Гуцин А.А. 55, 304, 334, 438
- Данюшевский В.Я. 320
 Девярых А.С. 285
 Дедов А.Г. 339, 370, 465
 Денисова К.О. 310
 Денисов О.Д. 396
 Дидух-Шадрин С.Л. 121
 Докучаев И.С. 313
 Долуда Е.В. 298
 Драченко А.С. 417
 Дыба А.Р. 59
- Елизарова А.М. 60
 Ермак А.А. 198
 Ерофеева Е.А. 267
 Ефремов В.Н. 290, 293, 448
 Ещенко Л.С. 61, 62
- Жигарова О.Ю. 78
 Житова Е.С. 337
 Жужгов А.В. 362
 Жужукин К.В. 29
 Жукова А.И. 316
- Загашвили Ю.В. 448
 Зайнуллина Г.Р. 72
 Зайцев Д.С. 64
 Зайцев С.Ю. 317
 Замалютин В.В. 320, 450
 Захарова Д.С. 273
 Земляков Н.Д. 475
 Землянский П.В. 339
 Земнухова Л.А. 204
 Зо Е Найнг 68
 Зокирова Н.Т. 451
 Золотарёв А.А. 71
 Зубарева Т.М. 260
 Зубенко А.Ф. 475
 Зубков И.Н. 323, 396, 475
 Зулфугарова С.М. 326
- Иванова Е.А. 370
 Иванов А.Н. 415
 Иванова Т.В. 328
 Иванов К.В. 119, 276
 Иванов С.Н. 344
 Иванцова Н.А. 273
 Ивахнов А.Д. 26
 Извекова А.А. 334
 Извекова Т.В. 438
 Ильин А.А. 254, 256, 258, 276, 310, 328
 Ильин А.П. 310, 328
 Ильин В.Б. 475
 Ильичёва А.А. 41
 Ильясова Р.Р. 72
 Исаева Е.А. 339, 370
 Исупова Л.А. 362
- Калашникова Г.О. 337
 Калинин Р.Г. 59
 Карабаев А.А. 339
 Каримов О.Х. 341
 Каримов Э.Х. 341
 Касьянов В.К. 74
 Кацман Е.А. 320
 Качалов Д.В. 241
 Кашинская А.В. 293

- Квиткова Е.Ю. 438
Керенцева А.В. 425
Керимова У.А. 247
Кириллов В.С. 76
Кировская И.А. 78
Климушкина М.М. 479
Клушин В.Н. 68, 157
Клягина К.С. 34, 60, 84, 183
Князев А.В. 358
Коженова Н.К. 80
Козлов В.А. 82, 116, 344
Койфман О.И. 344
Колобкова А.Е. 60, 84
Кондрашова Н.Б. 146
Коновалов А.А. 41
Коноплин Р.Р. 347
Кончевков Е.М. 467
Конькова Т.В. 74, 142, 368, 406, 412
Конюхов В.Ю. 80
Копчёнова М.В. 20, 85
Копылова А.А. 87
Корнакова З.Э. 113
Коршакова А.А. 350
Косенко Н.Ф. 446
Косивцов Ю.Ю. 353
Кочкина Н.Е. 390
Кравченко Г.В. 372
Красильников В.Н. 144
Краснякова Т.В. 355
Крашенинникова О.В. 358
Кругляков В.Ю. 362
Крючкова Т.А. 250
Кузин Е.Н. 273
Кузнецова Т.С. 90
Кузьмичёва Г.М. 372
Кулайшин С.А. 92
Куликов А.В. 400
Куликова М.В. 364
Кумбатова А.С. 372
Куркин Н.А. 280, 366
Курохтина А.А. 473
Кутепов Б.И. 122

Лавренов С.А. 323, 396
Лагода Н.А. 473
Лапшин Н.А. 95
Ларина Е.В. 473
Леньшин А.С. 102

Либерман Е.Ю. 368
Лимонов Н.В. 187
Линников О.Д. 96
Лисицкая Р.П. 99
Локтева Е.С. 296
Локтев А.С. 339, 370, 465
Лосев В.Н. 121
Луговой Ю.В. 353
Львов Ю.М. 288

Майоров П.О. 316
Макарова Р.А. 454
Максимов Н.М. 313
Малахова И.А. 101
Манукян А.С. 415
Мараева Е.В. 102, 162, 431
Маркелов А.В. 394
Маркова Е.Б. 372
Марфин Ю.С. 421
Марцинкевич Е.М. 252, 376
Матвеева В.Г. 244, 419
Медведева А.С. 252
Меледин А.Ю. 377, 385
Мельников А.А. 104, 148, 150
Меньщиков И.Е. 160
Метелица С.И. 121
Микаил-заде З.М. 307
Митченко С.А. 355, 417, 475
Михайлов В.А. 260, 435
Михаленко И.И. 41, 190
Мкртчян Э.С. 90
Мовсумзаде Э.М. 341
Молчанов В.П. 419
Мордкович В.З. 300, 409
Морозова П.Ю. 109
Морозов Н.А. 106
Мошников В.А. 111, 265
Мурга З.В. 477
Мурдмаа К.О. 128
Мухамедиев М.Г. 451
Мухин И.Е. 370
Мухтарова Г.С. 245
Мячина М.А. 282, 285

Нагиева М.В. 286, 378
Назаров В.В. 285
Найденко Е.В. 76

Наливайко Е.О. 300
Налимова С.С. 111
Нарочный Г.Б. 475
Натареев С.В. 95
Нгуен Ч.Т. 201
Невечеря О.И. 454
Неклюдов К.А. 341
Непомнющая В.А. 113
Нефедова Н.В. 381
Нечаев А.И. 185
Никитенко Д.В. 355
Никитин К.А. 139, 377, 385
Никифорова Т.Е. 82, 116, 174
Никошвили Л.Ж. 244, 350
Нистратов А.В. 68, 157
Нифталиев С.И. 123
Новикова Л.А. 29
Носков А.В. 119, 154
Нуждин А.Л. 270
Ньян Хтет Лин. 387

Обязалова В. 24
Овсянников Д.А. 300
Овчинников-Лазарев М.А. 80
Овчинников Н.Л. 71, 390
Ожигина А.Р. 250
Оробьёва А.С. 121
Осадчая Т.Ю. 394
Осадчий Ю.П. 394
Осауленко Д.А. 316
Осипенко А.А. 109

Павлова И.Н. 122
Павлова К.А. 446
Паламарчук И.А. 26
Паламарчук М.С. 101
Панасенко А.Е. 180, 204
Паниковровский Т.Л. 337
Папета О.П. 323, 396, 475
Папынов Е.К. 113
Паротькина Ю.А. 101, 204
Парфенова Л.В. 347
Пастухова Ж.Ю. 398
Пасько Т.В. 90
Перегулов Ю.С. 22, 123
Першин Е.А. 187
Петьков В.И. 316
Печенкин А.А. 400

- Пимерзин Ал.А. 288, 425
 Пинигина А.Е. 400
 Пищулина А.Е. 41
 Подзорова Л.И. 41
 Подольский В.В. 320
 Полякова О.Ю. 402
 Поляков В.А. 267
 Попов И.О. 381
 Потемкин Д.И. 400
 Почиталкина И.А. 125
 Прибылов А.А. 128
 Прозоров Д.А. 139
 Прокопьева Т.М. 260, 435
 Протасевич Ю.С. 402
 Проценко Р.С. 362
 Прудченко А.П. 402
 Пулин А.Л. 160
 Пягай И.Н. 347

 Разницына В.М. 87
 Разумова Н.Г. 260, 435
 Расулов Ч.К. 245, 286, 378
 Ревякина Н.А. 90
 Рогатко М.И. 177
 Рогожников В.Н. 400
 Родина И.В. 96
 Родионов В.П. 438
 Рожкани Б. 477
 Романенко Ю.Е. 479
 Рубан Н.В. 400
 Румянцева Т.А. 428
 Румянцев Р.Н. 254, 256, 258, 328, 457, 459
 Русалев Ю.В. 422
 Рыбкин В.В. 334, 415
 Рысев А.П. 142
 Рябина А.В. 144
 Рябов А.В. 320
 Рязанцева М.В. 36

 Савинов А.А. 425
 Савостьянов А.П. 323, 475
 Савоськин М.В. 402
 Садкова К.С. 446
 Саенко Е.В. 146
 Салиев А.Н. 475
 Самойлов М.С. 20
 Сахарова Ю.Н. 328
 Севергина Е.Е. 104
 Севергина Е.С. 148, 150

 Сейоум М.Б. 415
 Сейткасымова А.А. 406
 Селиванова Е.А. 337
 Семенова Р.Г. 454
 Серегина Л.К. 462
 Сидоров А.И. 419
 Симакина Е.А. 368
 Симутина А.С. 372
 Синева Л.В. 300, 409
 Синельщикова О.Ю. 106
 Синыцын А.П. 104, 148, 150
 Скарлыгин М.Н. 448
 Скворцова Н.Н. 467
 Скорынина А.А. 422
 Скрыбина А.Ю. 320
 Скудин В.В. 282, 285
 Слюсарь Н.Н. 20
 Смирнова Д.Н. 53, 151, 154
 Смирнова И.С. 412
 Смирнова К.В. 415
 Смирнов Д.В. 139
 Смирнов Н.Н. 47, 50, 53, 151
 Смирнов С.М. 358
 Снытников П.В. 400
 Собянин В.А. 400
 Со Вин Мьинт 157
 Солдатов А.В. 267, 422
 Соловцова О.В. 160
 Сомова С.Н. 204
 Соромотин В.Н. 323, 417, 475
 Спицин Б.В. 80
 Старкова Г.А. 172
 Старостин А.Г. 172
 Степанов Е.Г. 241
 Степахин В.Д. 467
 Стоянова А.Д. 406, 412
 Сульман А.М. 419
 Сульман М.Г. 353
 Сумич А.И. 61, 62
 Супрун Е.А. 362
 Сурманов И.В. 381
 Сухарева Я.И. 90
 Сухорученков К.В. 162
 Сыров Е.В. 358
 Таперко Г.В. 177

 Таранушич В.А. 475
 Тарасюк И.А. 421
 Тарбеева А.А. 372
 Твардовский А.В. 64, 164
 Терещенко А.А. 422
 Терминов С.А. 180, 204
 Тимкова А.В. 123
 Тимофеева М.Н. 337
 Тимошкина В.В. 425
 Тиньгаева Е.А. 172
 Тихонов Б.Б. 419
 Ткаченко М.А. 428
 Токмеилова С. 431
 Токранова Е.О. 277, 433
 Томина Е.В. 280, 366
 Троегубов А.С. 20
 Тукаева Э.И. 122
 Турищева Е.Е. 376
 Туровская М.К. 435
 Тыщенко В.А. 313
 Тюканова К.А. 438

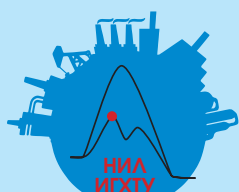
 Убаськина Ю.А. 168
 Урлуков А.С. 400
 Усачева Т.Р. 441
 Усков С.И. 400
 Усманова Г.С. 72

 Фарберова Е.А. 172, 187
 Федорова З.А. 400
 Федосов С.В. 394
 Фидченко М.М. 38, 442
 Филатова Н.В. 446
 Филиппов Д.В. 55
 Фирсов О.П. 448
 Флид В.Р. 252, 320, 341, 376, 450, 467
 Фомкин А.А. 64, 160, 164
 Фуфаева В.А. 116, 174

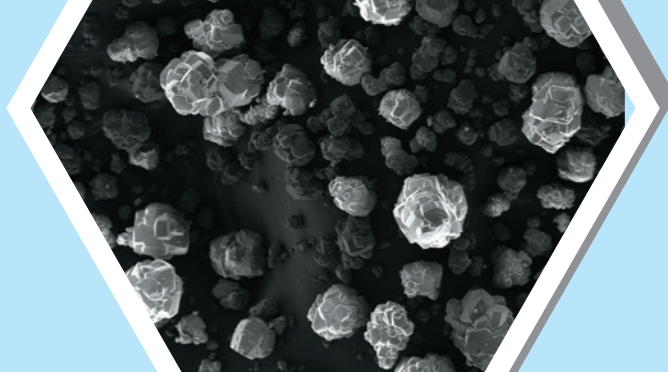
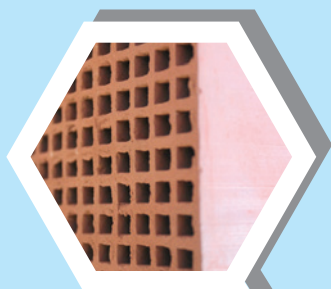
 Хазраткулова С.М. 451
 Хилько С.Л. 177, 454
 Ходосова Н.А. 29
 Ходяшев Н.Б. 187
 Холомейдик А.Н. 180
 Хонг Шу 277

 Цветова Е.В. 60, 183
 Целищев Ю.Г. 20, 85, 185
 Цуканова А.Н. 187

- | | | |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Цымбалист И.Н. 254, 256, 258, 457, 459 | Шалыгина Е.С. 190 | Эккерт А.О. 78 |
| Чалов К.В. 353 | Шаркина В.И. 462 | Эккерт Р.В. 78 |
| Чередниченко А.Г. 250, 372 | Шафигулин Р.В. 87, 277, 433, 471 | Эльтеков А.Ю. 193, 196 |
| Черноус Н.В. 78 | Шевченко В.Г. 144 | Эльтеков Ю.А. 196 |
| Чернышев И.Н. 462 | Шеховцов В.В. 46 | Эпштейн С.А. 68 |
| Чесноков А.И. 32 | Шешко Т.Ф. 250 | Юрчило С.А. 355 |
| Чехлова Т.К. 190 | Шилов В.А. 400 | Юсупова А.И. 72 |
| Чудаков С.А. 293 | Шилов Н.М. 95 | Юхно Д.С. 198 |
| Чуприн А.С. 465 | Шильке М.А. 55, 304 | |
| Чухчин Д.Г. 26 | Шичалин О.О. 113 | Яковенко Р.Е. 323, 396, 417, 475 |
| | Шишилов О.Н. 467 | Яковенчук В.Н. 337 |
| Шабельский В.С. 99 | Школин А.В. 160 | Яковлева А.А. 201 |
| Шайдулина А.А. 347 | Шмелев А.А. 471 | Яровая О.В. 387 |
| | Шмидт А.Ф. 473 | Ярусова С.Б. 204 |
| | Шутов Д.А. 415 | |



Катализаторы и Адсорбенты



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»
РФ, 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7.