Министерство науки и высшего образования РФ;
Научный совет Российской академии наук по физической химии;
Ивановский государственный химико-технологический университет;
Институт технологии энергии Ханойского университета науки и технологии

X Международный научный симпозиум «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов»

8 июня 2026 года

Иваново

2026

УДК 536:544.723.2/544.47/544.72

ББК 24.54 П75

X Международный научный симпозиум «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 8 июня 2026 Иваново: Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос.хим.-технол. ун-т. : Иваново, 2026. – 75 с.

В сборнике опубликованы тезисы и материалы докладов X Международного научного симпозиума «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» прошедшего 8 июня 2026 г в г. Иваново на базе Федерального бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» почтовый индекс: 153000.

Тезисы опубликованы в авторской редакции

Ответственный за выпуск:

Смирнов Д.В.

Подготовка материалов к печати:

Смирнов Д.В.

©ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, 2026

Организаторы

- Министерство науки и высшего образования РФ;
- Научный совет Российской академии наук по физической химии;
- Ивановский государственный химико-технологический университет;
- Институт технологии энергии Ханойского университета науки и технологии.

Председатель

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

Сопредседатель

Dang Tran Tho директор Института по тепловой и холодильной технике (Ханой, Вьетнам), к.т.н.

Учёный секретарь

Смирнов Д.В. к.т.н., ИГХТУ (г. Иваново)

Члены научного комитета

Le Thi Mai Huong	к.т.н., доцент, Институт по тепловой и холодильной техники (Ханой, Вьетнам)
Le Minh Thang	д.х.н., профессор, Институт по тепловой и холодильной техники (Ханой, Вьетнам)
Фомкин А.А.	д.ф.-м.н., ИФХЭ РАН (г. Москва)
Флид В.Р.	д.х.н., профессор, РТУ МИРЭА (ИТХТ им. М.В. Ломоносова) (г. Москва)
Косивцов Ю.Ю.	д.т.н., профессор, ТвГТУ (г.Тверь)
Сульман М.Г.	д.х.н., зав. кафедрой, ТвГТУ (г.Тверь)
Конюхов В.Ю.	д.х.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва)
Алехина М.Б.	д.х.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва)
Михаленко И.И.	д.х.н., профессор, РУДН (г. Москва)
Разговоров П.Б.	д.х.н., профессор, ЯГТУ (г. Иваново)

Школин А.В.	к.х.н., ИФХЭ РАН (г. Москва)
Меньщиков И.Е.	к.х.н., ИФХЭ РАН (г. Москва)
Савостьянов А.П.	д.т.н., профессор, ЮРГПУ(НПИ) (г. Новочеркасск)
Афинеевский А.В.	к.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)
Гущин А.А.	д.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)
Кунин А.В.	к.т.н., ИГХТУ (г.Иваново)
Смирнов Н.Н.	д.т.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)
Прозоров Д.А.	д.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)
Никифорова Т.Е.	д.х.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)
Овчинников Н.Л.	к.х.н., ИГХТУ (г.Иваново)
Филатова Н.В.	к.х.н., ИГХТУ (г.Иваново)
Румянцев Р.Н.	к.т.н., ИГХТУ (г. Иваново)
Усачева Т.Р.	д.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)

Члены локального организационного комитета

Покровская Е.А.	к.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)
Осадчая Т.Ю.	к.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)
Севергина Е.С.	ИГХТУ (г. Иваново)
Смирнов Е.П.	ИГХТУ (г. Иваново)
Сальникова Н.В.	ИГХТУ (г. Иваново)
Смирнова А.А.	ИГХТУ (г. Иваново)
Строганова Т.Е.	ИГХТУ (г. Иваново)

Информационные партнеры

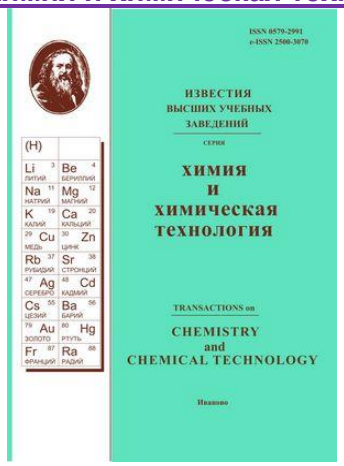
Научно-исследовательская лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

НИЛ ИГХТУ

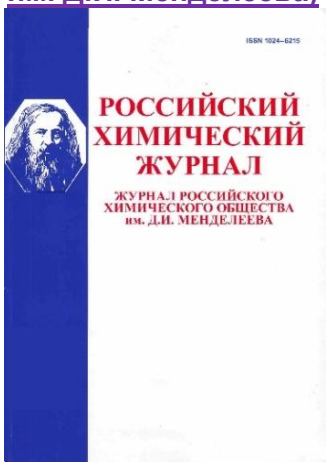
Катализаторы и Адсорбенты

Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах

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



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



ПОЛУЧЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПУТЕМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ГЕОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Алексеев А.А., Голубева О.Ю., Андреева О.М.

Алексеев А.А., Голубева О.Ю., Андреева О.М. - Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Россия, Санкт-Петербург, Andre_alekseev_2017@mail.ru

Объемные цеолиты являются перспективными материалами для процессов адсорбции, ионного обмена, катализа и разделения веществ [1]. Особый интерес в последнее время вызывает получение объемных цеолитов путем перекристаллизации и геополимеризации природных алюмосиликатных прекурсоров [2]. Геополимеры являются неорганическими полимерными материалами, формирующимися при щелочной активации алюмосиликатов. Основной фазой геополимерных материалов является гель Na_2O-Al_2O-SiO_2-H_2O (N-A-S-H). Геополимеры привлекают значительное внимание благодаря возможности их использования в экологичном строительстве, аддитивных технологиях, при создании покрытий, пористых и огнеупорных материалов, а также матриц для иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов. Объемные цеолитные материалы, получаемые путем перекристаллизации отвержденных геополимеров и гелей N-A-S-H, представляют собой материалы, сочетающие развитую удельную поверхность цеолитов и механическую прочность геополимеров.

Целью данной работы являлось получение объемных цеолитных материалов путем перекристаллизации отвержденных геополимеров на основе метакаолинита и синтетических гелей N-A-S-H различного состава.

Исходный каолинит термоактивировали при 750 °C, с изотермической выдержкой в течение 2 ч. Полученный метакаолинит смешивался с раствором щелочного активатора заданного состава. Щелочной активатор для синтеза геополимеров был получен путем смешения растворов жидкого стекла и NaOH, концентрация которого составляла 10 М. Синтетический гель N-A-S-H получали смешением кремнезоля (40% масс. SiO_2) и твердого $NaAlO_2$.Затем проводилось формование полученных смесей и отверждение образцов при 25 °C в течение 5 сут в эксикаторе над насыщенным раствором $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, обеспечивающим относительную влажность 99.8%. Для отверждения образцов были использованы кубические силиконовые формы размером 10×10×10 мм. После отверждения образцы высушивались при 60 °C в течение 2 сут.

Полученные геополимерные материалы подвергались парофазной или гидротермальной обработке в среде 1 М NaOH при заданной температуре.

Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов представлены на рисунке 1. В образце, полученном в процессе геополимеризации метакаолинита в реакционной смеси с (SiO_2/Al_2O_3=2.2), в основном преобладает аморфная фаза, однако присутствуют кристаллические рефлексы относительно небольшой интенсивности, отвечающие формированию фазы цеолита NaY. Образец полученный парофазной обработкой геополимера при 75°C в течение 24 ч характеризуется существенно большей кристалличностью. В образце, полученном при гидротермальной обработке синтетического геля N-A-S-H в среде 1 М NaOH в течение 24 ч при 75°C, наблюдается формирование хорошо окристаллизованного цеолита NaY с примесями NaA.

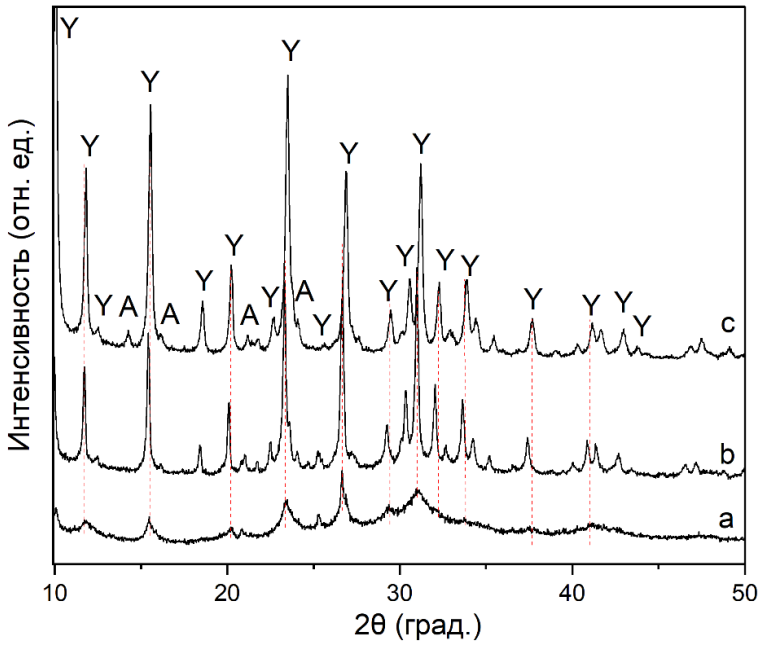
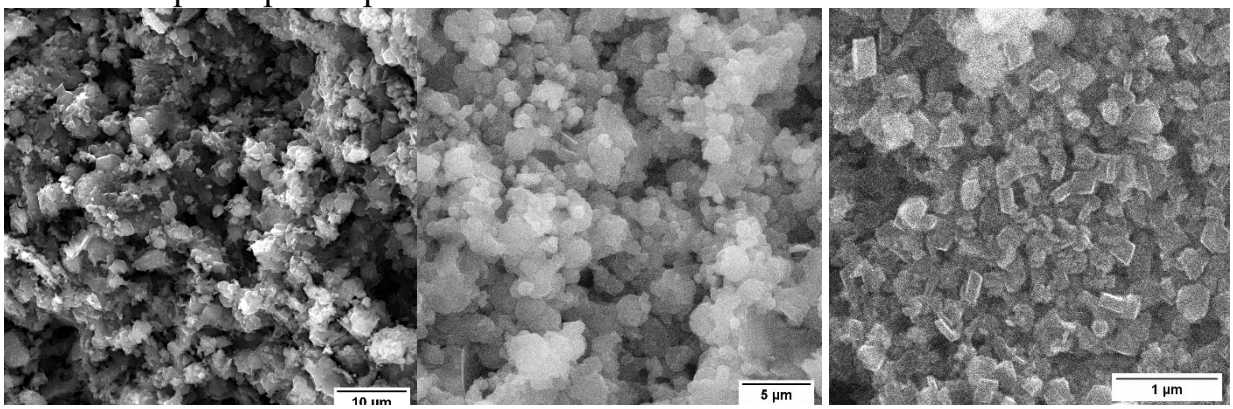


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы объемных цеолитов: *a* – геополимер (SiO_2/Al_2O_3=2.2); *b* – объемный цеолит, полученный парофазной перекристаллизацией (75°C, 24 ч) геополимера; *c* – объемный цеолит, полученный при гидротермальной перекристаллизации (75°C, 24 ч, 1M NaOH) синтетического геля N-A-S-H

На рисунке 2 представлены микрофотографии полученных объемных цеолитов. Из полученных данных видно, что синтезированные образцы имеют различную морфологию. В геополимере наблюдается формирование неоднородной структуры из кристаллов цеолита, соединенных аморфной фазой. После парофазной обработки происходит рост отдельных кристаллов NaY и формируется более плотная структура материала. Средние размеры отдельных кристаллов в данном образце составляют 2.0 мкм. Образец, полученный при гидротермальной обработке синтетического N-A-S-H геля, имеет однородную структуру,

сформированную из плотно сросшихся кристаллов NaY, средний линейный размер которых составляет 0.5 мкм.



a *b* *c*

Рис. 2. Микрофотографии объемных цеолитов, полученных при различных условиях синтеза: *a* – геополимер (SiO_2/Al_2O_3=2.2); *b* – объемный цеолит, полученный парофазной перекристаллизацией (75°C, 24 ч) геополимера; *c* – объемный цеолит, полученный из синтетического геля N-A-S-H (SiO_2/Al_2O_3=3.75) при гидротермальной перекристаллизации (75°C, 24 ч, 1M NaOH)

Данные низкотемпературной адсорбции азота показали, что условия синтеза объемных цеолитов существенно влияют на величину площади удельной поверхности (SSA) и объема пор ($V_п$) получаемых материалов. Так образец геополимера характеризуется относительно низкими значениеми SSA=27.6 $м^2/г$ и $V_п=4.9\cdot10^{-2}$. При парофазной обработке данного образца значения удельной поверхности и объема пор значительно возрастают (SSA=300 $м^2/г$ и $V_п=2.1\cdot10^{-1}$). Гидротермальная обработка синтетического геля N-A-S-H приводит к формированию высокоразвитой поверхности: SSA=404 $м^2/г$ и $V_п=3.6\cdot10^{-1}$. Все образцы являются мезопористыми.

Представленные данные показывают, что перекристаллизация и геополимеризация природного алюмосиликатного сырья позволяют получать объемные цеолитные материалы с развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью, приближающиеся по свойствам к синтетическим аналогам, а свойства конечных продуктов существенно зависят от состава исходной системы и условий синтеза.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 25-19-00076 ««Разработка геополимерных материалов широкого назначения с использованием минерально-сырьевой базы Российской Федерации» (https://rscf.ru/project/25-19-00076/)

Литература:
[1] Biel O., Rożek P., Florek P., Mozgawa W., Król M. Alkaline activation of kaolin group minerals // Crystals. 2020. V. 10. N 4. ID: 268.
[2] Król M., Mozgawa W. Zeolite layer on metakaolin-based support // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 282. P. 109-113.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Эльтеков А.Ю.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва
E-mail: a.eltekov@googlemail.com

В данной работе были синтезированы кристаллические мезопористые сорбенты типа СБА-15 и МСМ-41, с регулярной пористой структурой цилиндрической формы и определены их характеристики по результатам электронной микроскопии, малогоуглового рассеяния рентгеновских лучей и низкотемпературной адсорбции азота. С использованием метода жидкостной хроматографии (ЖХ) в трех различных вариантах - фронтальным, циркуляционным и импульсным были получены параметры удерживания поверхностно-активных веществ (ПАВ) на колонках, упакованной сорбентами СБА-15 и МСМ-41. Изучение обменных процессов водно-мицеллярных растворов ПАВ на поверхности мезопор адсорбентов проводили с помощью хроматографической установки с рефрактометрическим детектором К-2301 (Кнауер, Германия). Скорость потока составляла 1 мл/мин. Все входные и выходные параметры установки задавались и регистрировались с помощью персонального компьютера. Элюентом служила деионированная дистиллированная вода. Состав исследуемых соединений контролировался методом масс-спектрометрии МАЛДИ.

По данным ЖХ были рассчитаны контстанты уравнения равновесия межмолекулярных взаимодействия в системе ПАВ-сорбент, коэффициенты распределения молекул ПАВ между подвижной и адсорбционной фазами и изотермы адсорбции ПАВ мезопористым сорбентом СБА-15 при двух температурах. Изотермы адсорбции изученных ПАВ характеризуются S-образной формой и удовлетворительно описываются уравнением двухступенчатой модели адсорбции [4]. Вычислены константы уравнения изотермы адсорбции и обсуждены их зависимости от свойств ПАВ и температуры эксперимента.

Для начальной области изотерм адсорбции ПАВ были рассчитаны константы Генри и изменения энергии Гельмгольца. Пересечение изотерм

адсорбции при температурах 298 и 318 К, характерное для алкил-полиоксиэтиленов, указывает на фазовый переход от монослойной адсорбции к адсорбции в виде ассоциатов ПАВ при концентрациях близких к ККМ. Обсуждено поведение ПАВ в мезопорах СБА-15 и МСМ-41.

Показана возможность применения уравнения [4] для описания изотерм адсорбции водных растворов ПАВ кремнеземными адсорбентами, а также использования различных вариантов хроматографического метода для вычисления изотерм адсорбции, оценка влияния температуры и химического строения молекул ПАВ на их поведение в цилиндрических каналах кристаллов синтезированных адсорбентов. Рассмотрена модель структуры адсорбционного монослоя ПАВ. Рассчитаны приближенные толщины адсорбционных слоев ПАВ. Обсуждено влияние длины цепи молекулы ПАВ и температуры опыта на физико-химические параметры (размер и плотность упаковки мономеров) адсорбированных мицелл.

Литература

[1] Eltekov A.Yu., Liquid chromatography of dextrans on porous silica beds, // J.Chromatogr. A 2005. V.1100.P. 15-19.

[2] Eltekov A.Y., Findenegg G.H., Adsorption isotherms of nonionic surfactants in SBA-15 measured by micro-column chromatography, // J. Chromatogr. A 2007. V. 1150. P. 236-240

[3] Eltekov A.Yu. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т.15. С. 456-463.

[4] Zhu B.-Y. and Gu T., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1989, 85, 3813, 3819; 1992, 88, 61.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА АЛЮМОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ АОК-73-24

Фокин И.Г., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Бабак В.Н., Квурт Ю.П. Чижов П Е., Седов И.В., Максимчук М.Э.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, e-mail: fil1106@yandex.ru

Представлены результаты экспериментального исследования окислительного дегидрирования этана в присутствии диоксида углерода на алюмохромовом катализаторе АОК-73-24. Экспериментальное исследование процесса окислительного дегидрирования этана изучали в

проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в температурном интервале 773–1073 К. Мольное соотношение реагентов CO_2/C_2H_6 составляло 1/1 и 2/1. В качестве катализатора использовали промышленный микросферический алюмохромовый катализатор АОК-73-24 (АО СКТБ «Катализатор», г. Новосибирск), разбавленный кварцевыми частицами. Основными продуктами реакции были C_2H_4, CH_4, H_2, H_2O, CO. Наилучшие показатели конверсии сырья были достигнуты при максимальной температуре и малом расходе сырья. В то же время с ростом температуры снижалась селективность образования этилена и возрастала селективность образования оксида углерода. Выполнено сравнительное исследование газофазной и каталитической реакций дегидрирования этана в присутствии диоксида углерода. Сделан вывод, что при каталитическом взаимодействии C_2H_6 с CO_2 необходимо учитывать вклад газофазной реакции, скорость которой возрастает с увеличением температуры. Предполагается, что окислительное дегидрирование этана с участием CO_2 протекает по двум направлениям – дегидрирование этана и обратная реакция водяного газа. Для оценки вклада взаимодействия CO_2 и H_2 (обратной реакции водяного газа) в процесс окислительного дегидрирования этана предложен оригинальный метод вычисления кинетической константы этой реакции в канонической форме для данного катализатора. Представлены результаты расчётов.

Работа выполнена в рамках Соглашения о предоставлении субсидии из федерального бюджета на реализацию крупных научных проектов в приоритетных областях научно-технического развития № 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024 года.

ДЕФТОРИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Яшкова Д.Н.

Гришин И.С., Смирнов Н.Н. – ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново, grish.in.03.97@gmail.com
Яшкова Д.Н. – Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Россия, г. Иваново

Фосфорная кислота, наряду с серной и азотной, относится к основным продуктам крупнотоннажной химической промышленности. Практически

вся H_3PO_4 потребляется при получении сложных гранулированных удобрений и кормовых фосфатов.

В настоящее время фосфорную кислоту получают главным образом сернокислотным разложением обогащенных природных фосфатов, например апатитового концентрата различных месторождений. В состав сырья, помимо фосфатов кальция, входит целый ряд других компонентов, способных взаимодействовать с серной и фосфорной кислотами, в результате чего в жидкой фазе обнаруживаются примеси железа, алюминия, кремния, фтора и др. [1]. Эти примеси не только снижают качество экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), но и оказывают негативное влияние на технологические процессы вследствие инкрустации оборудования, что особенно выражено при упаривании и хранении ЭФК [2]. Особое внимание уделяют содержанию фтора, который способен образовывать устойчивые комплексные соединения с другими примесями. Именно разрушение фторидных комплексов (преимущественно с кремнием, алюминием и железом) является основной причиной образования твердой фазы [3]. Следовательно, разработка и совершенствование методов дефторирования ЭФК остаются актуальной научно-технической задачей.

Для очистки экстракционной фосфорной кислоты применяют методы химического осаждения, экстракции органическими растворителями, адсорбции, ионного обмена и др. [4, 5]. С целью максимально эффективного удаления примесей целесообразно использовать комбинированные подходы, например адсорбционную очистку и отгонку фтористых соединений в газовую фазу. В рамках данного процесса адсорбент, с одной стороны, способствует разрушению фторидных комплексов, а с другой – обеспечивает поглощение образующихся при этом нерастворимых соединений.

Перспективными объектами в области адсорбционной очистки ЭФК являются пористые кремнийоксиуглеродные композиты, представляющие собой продукты внедрения углеродной фазы в структуру силикатной матрицы. Данные материалы обладают высокой удельной площадью поверхности, прочностью, а также устойчивостью в агрессивных средах [6]. Дополнительным преимуществом кремнийоксиуглеродных композитов является возможность их получения методом механохимического синтеза, который отличается технологической простотой и относительно низкими затратами [7].

Известно, что адсорбционная емкость материалов определяется не только параметрами их пористой структуры, но и химическим строением поверхности, которое выражается концентрацией различных функциональных групп. Введение оксидов металлов создает дополнительные активные центры, увеличивающие адсорбционную емкость в отношении ряда адсорбатов. Например, оксиды алюминия,

цинка, циркония и церия значительно усиливают адсорбцию фторид-ионов из водных растворов. Интенсификация дефторирования ЭФК, на наш взгляд, способна увеличить эффективность удаления и других примесей, связанных с фтором в комплексные соединения.

Целью настоящей работы является исследование процесса дефторирования ЭФК на кремнийоксиуглеродных композитах, модифицированных оксидом алюминия.

В качестве сырья для получения адсорбентов использовали гранулированный активированный уголь (АУ) марки БАУ-А, белую сажу (БС) марки БС-120, а также $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. На первом этапе осуществляли окисление исходного АУ азотной кислотой при 70 °С для введения новых функциональных групп и более эффективного дальнейшего закрепления алюминия. Далее смешивали окисленный АУ с БС в определенном массовом соотношении и проводили механическую обработку в течение 15 мин в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4. После этого пропитывали полученный порошок раствором нитрата алюминия с концентрацией 10 мас. %, полученного растворением навески кристаллогидрата. Спустя сутки проводили медленное осаждение алюминия, вводя в суспензию аммиачную воду до pH 7-8. Затем отделяли твердую фазу фильтрованием, последовательно сушили при 120 °С в течение 6 ч и прокаливали в инертной среде при 450 °С в течение 4 ч.

Синтезированные образцы исследовали в процессе дефторирования неупаренной полугидратной ЭФК, произведенной на основе апатитового концентрата Хибинского месторождения. Лабораторная установка включает два основных элемента: парогенератор и реактор очистки. В колбе парогенератора находится дистиллированная вода, уровень которой поддерживается путем дозирования из бюретки. Образующийся при нагреве водяной пар в составе паровоздушной смеси под действием разрежения, создаваемого водоструйным насосом, поступает в реактор. Там смесь барботирует через суспензию, состоящую из ЭФК и адсорбента. Отходящие газы из реактора поступают в холодильник, образующийся конденсат собирается в приемной емкости, а неконденсируемые газы направляются в емкость с раствором NaOH для улавливания остаточных соединений фтора. Общая продолжительность процесса очистки составляла 1 ч. Для изучения кинетики дефторирования каждые 10 мин в ходе очистки отбирали пробы конденсата и раствора поглощения с их последующим анализом на содержание фтора.

В работе представлены результаты исследования процесса дефторирования полугидратной ЭФК с применением синтезированных материалов при различных соотношениях адсорбент/кислота, показано влияние модификатора на степень удаления фтора, а также установлена закономерность изменения мольного соотношения F/Si в отходящих в ходе дефторирования газах.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Литература:

[1] Gong X., Hu C., Jin Y., Liu H., Bai J., Niu L., Yang L. // Journal of Cleaner Production. 2024. V. 434. P. 140158.

[2] Khaless K., Chanouri H., Amal S., Ouaattou A., Mounir E.M., Haddar H., Benhida R. // Separations. 2022. V. 9. №. 4. P. 100.

[3] He B., Zhu Y., Zu Y., Nie Y., Mei Y. // Separation and Purification Technology. 2023. V. 320. P. 124219.

[4] Kouzbour S., Gourich B., Gros F., Vial C., Stiriba Y. // Journal of Cleaner Production. 2022. V. 380. P. 135072.

[5] Hu Z., Zhang T., Lv L., Chen Y., Zhong B., Tang S. // Separation and Purification Technology. 2021. V. 272. P. 118822.

[6] Stabler C., Ionescu E., Graczyk-Zajac M., Gonzalo-Juan I., Riedel R. // Journal of the American Ceramic Society. 2018. V. 101. P. 4817-4856.

[7] Grishin I.S., Smirnov N.N., Smirnova D.N. // Inorganic Materials: Applied Research. 2023. V. 14. P. 800-808.

СИНТЕЗ ФЕРРАТА НАТРИЯ ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ В КОМБИНИРОВАННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

***Гусев Г.И.* [1], *Гущин А.А.* [1], *Квиткова Е.Ю.* [1], *Извекова Т.В.* [1], *Хрущев Д.А.*[1], *Ле Тхи Май Хыонг* [2]**

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, gusev_gi@isuct.ru
[2]Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, Ханой.

В прикладном аспекте феррат натрия рассматривается как высокоэффективный реагент для решения актуальных задач водоподготовки и очистки промышленных стоков [1]. Окислительная деструкция органических загрязнителей, включая азот- [2] и серосодержащие соединения [3], и протекает со средней эффективностью (50-60 %), которая коррелирует с дозировкой окислителя и уровнем pH среды. Основными недостатками данного метода очистки является невысокая эффективность, низкая степень минерализации исходных органических токсикантов, а также сложность процесса получения ферратов. Одним из способов, позволяющих избежать данных

недостатков, является возможность комбинирования продвинутых окислительных методов, например применение феррата в процессах водоочистки в плазме барьерного разряда. Таким образом, в работе приведены результаты исследования совместного воздействия диэлектрического барьерного разряда (ДБР) и ферратов, синтезированных из железосодержащего шлама в электрохимической ячейке, на водные растворы, содержащие краситель – кислотно красный 2С (КК 2С).

Лабораторные исследования процесса синтеза феррата натрия проводились на установке, схема которой изображена на рисунке 1.

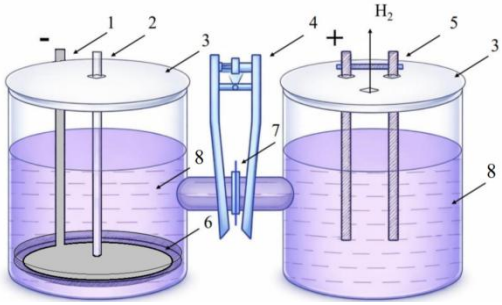


Рис. 1. *Экспериментальная установка для получения феррата. 1– никелевый катод, 2 – стержень, удерживающий платформу с железосодержащим шламом, 3 –фторопластовые крышки, 4 – фиксатор ячеек, 5 – никелевый анод, 6 –удерживающая платформа с отверстиями для отвода газовой фазы, 7 – катионообменная мембрана, 8 – раствор электролита (NaOH).*

Эксперимент проводился при силе тока 100 мА, напряжении 8 В, что соответствовало плотности тока 402 А/м^2, что согласуется с [4]. В качестве электролита использовался 15, 30 и 45 % раствор NaOH объемом 150 мл. Время обработки варьировалось от 30 до 60 минут. Для получения феррата натрия использовался шлам, полученный из шламонакопителя с оксидами и гидроксидами железа [5]. Обработку водных растворов красителя также проводили на установке, реализующей диэлектрический барьерный разряд (ДБР), с реактором коаксиального типа. Описание установки подробно представлено в [6]. Время контакта с разрядной зоной реактора τ изменялось в диапазоне 0,5 – 5,9 с. Величины τ, а также энергетическая эффективность процесса ($Y_{50\%}$, г/кВт·ч,), рассчитывались также как в [6].

Первоначальным этапом исследований являлась оценка влияния параметров обработки на эффективность синтеза феррата натрия. В результате экспериментов максимальный выход ферратов в ячейке составил 2,1 г/л и достигался при массе загрузки железосодержащего шлама равной 1 г, времени обработки раствора 60 мин, использовании 30 % NaOH, силе тока 100 мА, напряжении 8 В.

Результаты исследования влияния введения раствора ферратов на процесс деструкции красителя кислотного красного 2С в плазме ДБР

представлены на рисунке 2. Параметры, при которых проводилась обработка модельных растворов в плазме ДБР, представлены в [6].

Наибольшая эффективность деструкции красителя красного достигается в системе «феррат – ДБР» и составляет 95 %, что на 17 % больше, чем в ДБР (рисунок 6).

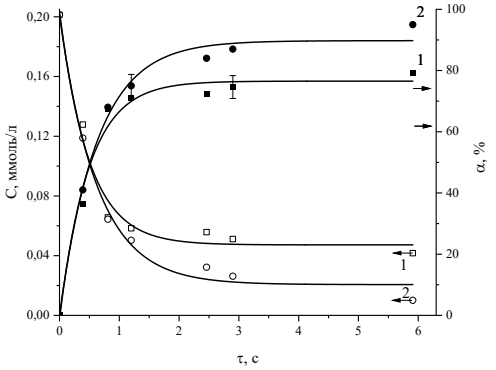


Рис. 2. *Снижение концентрации и эффективность деструкции красителя кислотного красного 2С от времени контакта с зоной разряда: 1 – ДБР; 2 – ДБР + феррат натрия*

Сравнение эффективности ДБР и совмещенного процесса, а также эффективных констант скоростей и энергетической эффективности процессов представлена в табл. 1. Полученные данные показывают, что процесс обработки водных растворов КК 2С в ДБР протекает достаточно эффективно, константа скорости деструкции составила 0,49±0,07 $с^{-1}$, а максимальная степень окисления 80 %. Энергетическая эффективность процесса составляет 0,28 г/кВт·ч.

При обработке растворов КК 2С в системе феррат натрия + ДБР эффективность деструкции возрастала до 95 %, а K = 0,63 ± 0,07 $с^{-1}$.

Табл. 1

Константы скорости и энергетическая эффективность деструкции процессов разложения КК 2С

Метод очистки	K, $с^{-1}$	$Y_{50\%}$, г/кВт·ч	α, %
ДБР [6]	0,49 ± 0,07	0,28	80
ДБР + феррат натрия	0,63 ± 0,07	0,76	95

Энергетическая эффективность при этом также возрастала практически в три раза и составила 0,76 г/кВт·ч, что указывает на синергетическое взаимодействие двух окислительных процессов. Эффективная константа скорости окисления КК 2С под действием только ферратов не превышает - 0,02 $мин^{-1}$. Следовательно, наблюдается не только существенный рост эффективности деструкции красителя, но и увеличиваются скорости протекания процессов, что позволит при масштабировании предлагаемого подхода для реальных систем обрабатывать большие объемы стоков в реакторах меньшего размера, что положительно скажется на эколого-экономических параметрах процесса очистки.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Литература:

[1] Клипов Н.В., Квиткова Е.Ю., Извекова Т.В., Гусев Г.И., Le Thi Mai Huong, Гордина Н.Е., Гущин А.А. Окисление супертоксикантов в диэлектрическом барьерном разряде в присутствии ферратов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2025. Т. 68. Вып. 9. С. 126-133. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.7273.

[2] Sharma V.K., Zboril R., Varma R.S. Ferrates: greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies. Acc. Chem. Res. 2015. V. 48. N 2. P. 182-191. DOI: 10.1021/ar5004219.

[3] Sharma, V.K. Oxidation of nitrogen-containing pollutants by novel ferrate (VI) technology: A review. Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering. 2010. 45(6). P. 645-667.

[4] Bouzek K. and Rousar, I. Current efficiency during anodic dissolution of iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. Journal of Applied Electrochemistry, 23(12). 1993. P.1317-1322.

[5] Извекова Т.В., Гусев Г.И., Гордина Н.Е., Ситанов Р.Д., Гущин А.А. Оценка влияния шламонакопителя железосодержащих отходов на компоненты окружающей среды. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 145-153. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7140.

[6] Гусев Г.И., Клипов Н.В., Заварихин И.В., Квиткова Е.Ю., Гридин Г.А., Гордина Н.Е., Гущин А.А. Кинетические закономерности разложения водных растворов красителей с использованием плазменно-каталитических систем. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2026. Т. 69. Вып. 4. С. 111-120. DOI: 10.6060/ivkkt.20266904.6940.

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКТОРА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Гусев Г.И. [1]***, Гущин А.А.*** [1]***, Квиткова Е.Ю.*** [1]***, Хрущев Д.А.***[1]***, Мостова Е.М., Заварихин И.В.***[1]

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, gusev_gi@isuct.ru

Использование синтетических органических красителей в современных текстильных технологиях приводит к интенсивному загрязнению гидросферы. Поэтому, удаление красителей из сточных вод становится основной экологической проблемой текстильной промышленности [1]. В процессе трансформации красителей в окружающей среде, они способны образовывать более токсичные соединения, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами, негативно воздействую на живые организмы [2].

Экспериментальные исследования показали, что красители из водных растворов могут быть удалены с использованием продвинутых окислительных процессов (AOPs) [3]. Например, для обработки красителей используют деструкцию ультрафиолетом в сочетании с H_2O_2/O_3 или реактивом Фентона в растворе [3]. Импульсная разрядная плазма также считается применимым и эффективным методом для удаления органических загрязнителей из сточных вод [4, 5]. Кроме того, в зависимости от проводимости раствора и мощности, вкладываемой в разряд, деструкция может достигаться за счет ударной волны и самого ультрафиолетового излучения [6]. Использование различного рода разрядов в воде для деструкции органических красителей, исследовались в работах [7]. Следует отметить, что энергоэффективность AOPs методами при деструкции красителей ниже, чем при использовании диэлектрического барьерного разряда (ДБР) [8, 9]. Таким образом, *целью данной работы* является изучение процессов очистки сточных вод от красителей с возможностью комбинирования каталитического метода и плазмы ДБР.

В качестве модельного красителя был выбран и метиленовый синий – тиазиновый краситель, применяющийся в различных отраслях промышленности [10]. В качестве катализатора использовали Pt/Al_2O_3. Катализатор Pt/Al_2O_3 обладает достаточно большой удельной поверхностью (155,4 ± 1,1 $м^2/г$). Масса катализатора, помещаемого в зону горения плазмы, во всех экспериментах составляла 1 г, который располагался внутри разрядной зоны на специальной подложке, сделанной из фторопласта.

Эффективность очистки (α) растворов, содержащих краситель, оценивали спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра ПЭ-5400 УФ (ПромЭкоЛаб) по поглощению излучения на 663 нм:

$$\alpha(\%) = \frac{A_0 - A}{A} \cdot 100, \% \qquad (1)$$

где A_0 и A – величина начального и конечного поглощения раствором излучения на длине волны, соответствующей максимуму поглощения (λ_{max}).

Схема экспериментальной установки представлена в [11], основным элементом которой являлся реактор диэлектрического барьерного разряда. Объем разрядной зоны реактора ДБР с коаксиальным расположением электродов составлял 25 см^3. В качестве плазмообразующего газа во всех экспериментах использовался технический кислород, расход которого во всех опытах составлял 500 мл/мин (8,33 мл/с). Время контакта с разрядной зоной реактора τ изменялось в диапазоне приблизительно 0,39 – 5,91 с. Величины τ рассчитывались по формуле (2), где h, см^2 – толщина слоя жидкости при ламинарном течении в поле силы тяжести; L = 8 см – длина зоны разряда, Q, см^3/с – скорость потока раствора.

Поскольку температура в процессе обработки изменяется мало, то время контакта τ можно рассчитать по формуле:

$$\tau = \frac{\pi D \cdot h \cdot L}{Q} \qquad (2)$$

Предполагая, что МС в рассматриваемых совмещенных процессах подвергается деструкции, то изменение концентрации красителя в растворе (рис. 1), будет описываться уравнением:

$$C = C_н \cdot \exp\left(-K \cdot \tau\right) \qquad (3)$$

где: K – константа скорости деструкции (с$^{-1}$), C – концентрация красителя после обработки в ДБР, $C_н$ – начальная концентрация в растворе, τ – время контакта (с). Оптимальные параметры, использующиеся в дальнейшем в работе, представлены в [11].

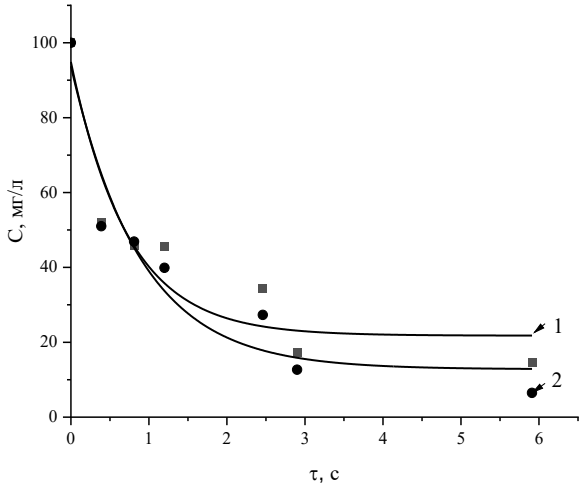


Рис. 1. *Снижение концентрации МС от времени контакта с зоной разряда. 1 – без катализатора; 2 – катализатор+МС.*

Константа скорости деструкции составляет без катализатора составила 0,72 ± 0,026, а с катализатором – 0,88± 0,029 с$^{-1}$, что говорит о синергетическом эффекте при обработке с катализатором и в плазме. Эффективности при этом составляют 85,4 и 93,53 % соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 25-23-20200).

Литература:

[1] Атаманова О. В. и др. Совершенствование методов очистки сточных вод текстильных предприятий //Вопросы современной науки и практики. Университет им. ВИ Вернадского. – 2022. – Т. 1. – №. 83. – С. 1-7.

[2] Баландина А. Г., Хангильдин Р. И., Мартяшева В. А. Каталитические процессы очистки трудноокисляемых сточных вод и их аппаратурное оформление // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22. – №. 3. – С. 31-40.

[3] S.F. Kang, H.M. Chang, Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent, Water Sci. Technol. 36 (1997) 215–222.

[4] A.K. Sharma, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney, A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for degradation of phenol in aqueous solution, Hazard. Waste Hazard. Mater. 10 (1993) 209–219.

[5] A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney, Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, J. Hazard. Mater. 41 (1995) 3–30.

[6] B. Sun, M. Sato, J.S. Clements, Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water, J. Electrostatics 39 (1997) 189–202.

[7] D.M. Willberg, P.S. Lang, R.H. Hochemer, A. Kratel, M.R. Hoffmann, Degradation of 4-chlorophenol, 3,4-dichloroanilin, and 2,4,6-trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 2526–2534.

[8] Malik M. A. Water purification by plasmas: Which reactors are most energy efficient? // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2010. – V. 30. – №. 1. – P. 21-31

[9] Sano N. et al. Decomposition of organic compounds in water by direct contact of gas corona discharge: influence of discharge conditions //Industrial & engineering chemistry research. – 2002. – V. 41. – №. 24. – P. 5906-5911.

[10] Maehara T, Miyamoto I, Kurokawa K, Hashimoto Y, Iwamae A, Kuramoto M, Yamshita H, Mukasa S, Toyota H, Nomura S, Kawashima A (2008) Plasma Chem Plasma Process 28:467.

[11] Гусев Г.И., Клипов Н.В., Заварихин И.В., Квиткова Е.Ю., Гридин Г.А., Гордина Н.Е., Гущин А.А. Кинетические закономерности разложения водных растворов красителей с использованием плазменно-каталитических систем. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2026. Т. 69. Вып. 4. С. 111-120. DOI: 10.6060/ivkkt.20266904.6940.

ДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА СОПРЯЖЕННОГО ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ-ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕОНА

Коровин М.А., Лебедев И.В.

Коровин М. А., Лебедев И.В. - МИРЭА – Российский технологический университет,
E-mail: korovin.maks.1983@gmail.com

Переработка попутного нефтяного газа (ПНГ) и отходящих заводских газов (ОЗГ) в ценные химические продукты имеет важное экономическое и экологическое значение. Получаемый из них метилэтилкетон (МЭК) является перспективным полупродуктом для синтеза, например, высокооктановых присадок к топливу – в частности, 5-метил-3-гептанона – реакцией конденсации-гидрирования. Ключевой фактор управления эффективностью, селективностью и механизмом процесса – поведение активных центров раннее разработанного гетерогенного катализатора Pd/активированный уголь [1]. Методами элементного анализа, титрования, РФЭС, РФА, EXAFS/XANES и ПЭМ охарактеризована природа этих центров и их эволюция в ходе реакции.

Согласно данным элементного анализа и атомно-эмиссионной спектрометрии, носитель содержит примеси кальция (7 % масс.) и серы (2,7 % масс.). Титрование по Боэму в сочетании с селективным химическим удалением Ca и S показало: основные центры, катализирующие стадию конденсации МЭК, полностью определяются соединениями кальция и серы.

Методами РФА и EXAFS/XANES прослежены изменения фазового состава и локального окружения активных компонентов в период выхода катализатора на стационарный режим (1–10 ч работы). Кальций присутствует в виде сульфида CaS, карбида CaC_2 и карбоната $CaCO_3$. Палладий существует в трёх формах: металлической (наноразмерной), окисленной и гидрида PdH_n. Зафиксировано постепенное формирование сульфида палладия Pd_4S, что может быть связано как с ростом кристалличности этой фазы (если она образовалась ещё на стадии нанесения палладия на активированный уголь), так и с её возникновением непосредственно в ходе каталитической реакции (Рис. 1). При этом возрастает селективность по целевому 5-метил-3-гептанону и снижается скорость образования побочного 3-метилгептана, что может подтверждать влияние образующихся фаз на маршрут реакции.

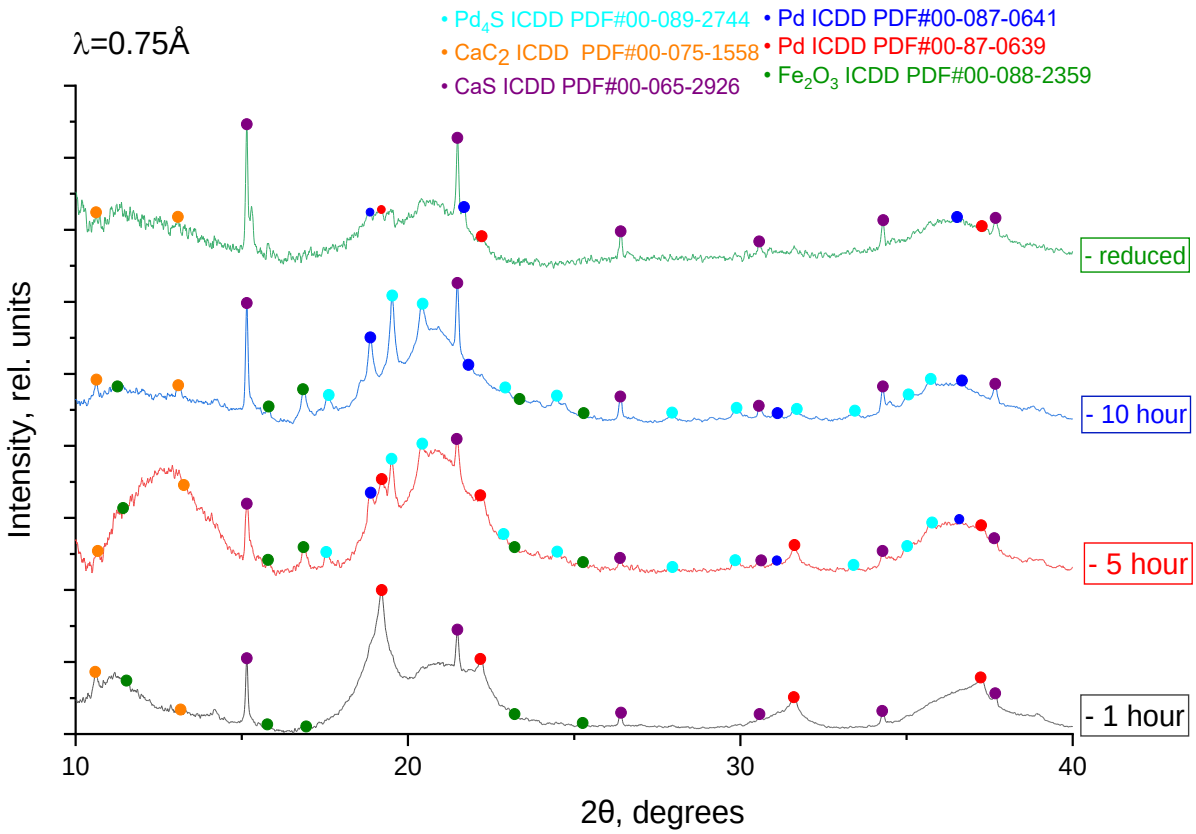


Рис. 1. *Дифрактограмма восстановленного катализатора (reduced), а также отработавшего 1, 5 и 10 часов (1 hour, 5 hour и 10 hour соответственно).*

Отдельное нанесение компонентов катализатора и изучение их влияния на показатели процесса подтверждают структуру активного центра конденсации-гидрирования как комплекса $CaS{\cdot}PdH_n$.

ПЭМ зафиксировала также агломерацию и укрупнение наночастиц палладия при выходе катализатора на стационарный режим. Таким образом, обнаружена взаимосвязь между составом продуктов, размером частиц Pd и формированием активных центров: более крупные частицы, содержащие фазы Pd_4S и PdH_n, преимущественно ускоряют синтез кетона, тогда как более мелкие (на начальном этапе) – ведут к повышенному выходу алкана.

Список литературы:

[1] Лебедев И. В., Марцинкевич Е. М., Исхакова Л. Д., Милович Ф. О., Чешков Д. А., Флид В. Р., Брук Л. Г. Сопряженный процесс конденсации—гидрирования метилэтилкетона в 5-метилгептан-3-он на катализаторе Pd/активный уголь // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73, № 3. С. 488–496.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА ПАЛЛАДИЙ/АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ 5-МЕТИЛ-3-ГЕПТАНОНА СОПРЯЖЁННЫМ ПРОЦЕССОМ КОНДЕНСАЦИИ-ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА

Лебедев И.В., Коровин М.А.

Лебедев И.В., Коровин М.А. - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", Россия, Москва, ilya1647@mail.ru

Разработан гетерогенный катализатор сопряжённого процесса конденсации-гидрирования метилэтилкетона – 0,3% Pd/АУ для получения 5-метил-3-гептанона (селективность порядка 95%) в условиях: температура - 300 ℃, время контактирования - 17 с, мольное отношение H_2/МЭК - 1,25/1 [1-2].

Установлено, что в указанных условиях гетерогенно-каталитический сопряжённый процесс конденсации-гидрирования метилэтилкетона протекает в переходной области, а наблюдаемая энергия активации при протекании процесса в кинетической области (линейная скорость подачи реагентов 1,83 см/с, время контакта 3 с, средний размер гранул катализатора 4 мм, температура 300 °С) равна 116,9 кДж/моль [1].

Показано, что 5-метил-3-гептанон в смеси с метилэтилкетоном в соотношении 1/1 по объёму увеличивает октановое число по исследовательскому методу прямогонного бензина на 54 пункта при содержании высокооктановой присадки – 10% об. Был поставлен эксперимент по изучению стабильности топлива, содержащего предлагаемую оксигенатную композицию. Показано, что после добавления присадки не произошло изменения свойств топлива за период в два месяца. Расслаивание топлива также не наблюдалось.

Определена зависимость давления насыщенных паров 5-метил-3-гептанона от температуры. Получены экспериментальные данные по парожидкостному равновесию систем вода-5 метил-3-гептанон и МЭК-5-метил-3-гептанон, проведена оценка параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL-RK и математическое моделирование равновесия жидкость-жидкость-пар в тройной системе.

Адекватность модели установлена удовлетворительным описанием экспериментальных характеристик азеотропов и данных парожидкостного равновесия тройных смесей.

На основе анализа предельных заданных разделений синтезированы принципиальные технологические схемы ректификации реакционной смеси. На рисунке 1 приведена одна из возможных схем получения и

выделения 5-метил-3-гептанона в сопряжённом процессе конденсации-гидрирования метилэтилкетона.

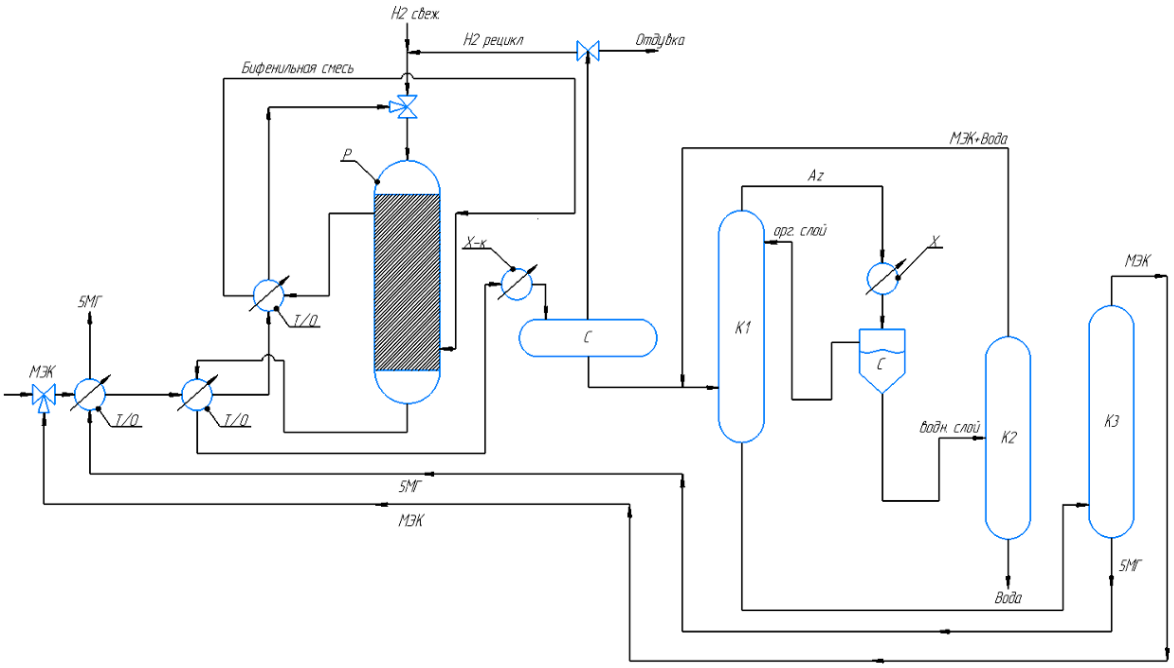


Рис. 1. *Принципиальная технологическая схема получения 5-метил-3-гептанона*

Т/О – теплообменник; Х-К – холодильник-конденсатор; Х – холодильник; С – сепаратор; Р – кожухотрубчатый реактор; К1, К2 и К3 – ректификационные колонны; Az – бинарный азеотроп МЭК-вода

Таким образом, разработаны основы технологии и принципиальная технологическая схема получения и выделения 5-метил-3-гептанона сопряжённым процессом конденсации-гидрирования МЭК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2025-461 от 30.05.2025).

Литература:

[1] Lebedev, I.V., Martsinkevich, E.M., Iskhakova, L.D. et al. Coupled condensation—hydrogenation processing of ethyl methyl ketone to 5-methylheptan-3 one on Pd/C catalyst. Russ. Chem. Bull. – 2024. – №73. – P. 488–496.

[2] Afaunov A.A. Coupled process of aldol condensation/hydrogenation of methyl ethyl ketone in the presence of a bifunctional heterogeneous catalyst / A.A. Afaunov, E.M. Martsinkevich, E.E. Turischeva et al. // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – V.71. – № 9. – P. 1940-1948.

РОЛЬ СОЛЬВАТАЦИИ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ СТИРОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Лефедова О.В., Федорова А.А.

Лефедова О.В., Федорова А.А. - *ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново,* e-mail: physchem.606@yandex.ru

Важнейшим фактором, определяющим стадийность и кинетические характеристики гидрирования органических соединений в гетерогенном катализе, является растворитель. Правильный выбор растворителя позволяет не только влиять на скорость и селективность процесса, но и обеспечить стабильную работу гетерогенного катализатора. Выявляя количественную связь между кинетическими и термодинамическими характеристиками реакций, в частности, между константами скорости каталитического процесса на поверхности - $\mathbf{K_s}$, теплотами сольватации органического субстрата и теплотами смачивания поверхности катализатора - $\Delta H_{\text{смач}}$ можно провести оценку вклада сольватации и более обоснованно подходить к выбору растворителя. В настоящей работе в качестве гидрируемого соединения использовали стирол, катализатора - скелетный никель, растворителей – 2-пропанол, гексанол, анилин, диметилформамид (ДМФА) и пиридин. Гидрогенизацию проводили в реакторе при интенсивном перемешивании жидкой фазы для исключения вклада внешней диффузии в общую скорость процесса. Теплоты смачивания поверхности катализатора определили с помощью прямых калориметрических измерений.

В таблице сопоставлены значения рассчитанных констант скорости гидрирования стирола на поверхности катализатора (K_s) с теплотами смачивания катализатора ($\Delta H_{\text{смач}}$) и параметрами акцепторной (A) и донорной способности (D) растворителя по Гутману[1] [1] и Коппель-Пальму[2] [2].

Таблица.1

Влияние растворителя на теплоты смачивания катализатора и константу скорости гидрирования стирола (T=298 K; начальная концентрация стирола - $(8.6 \pm 0.5)\cdot 10^{-2}$ M; масса катализатора - 0.2 г; объем жидкой фазы - 100 $см^3$; $Р_{H_2}$ = 1.0 МПа)

Растворитель	D	A	$\Delta H_{\text{смач}}$, кДж/моль	$K_s \cdot 10^3$, $с^{-1}$
2-пропанол	236[1]; 19.4[2]	8.7[1]; 33.5[2]	18.81± 0.54	2.10± 0.18
Гексанол	30.0[2]	—	- 17.56± 0.42	1.12± 0.12
Анилин	346[1];35.0[2]	62[1]	- 32.19± 0.42	0.41± 0.02

ДМФА	291[1];26.6[2]	2.6[1];16[2]	- 33.02± 0.84	0.31± 0.01
Пиридин	472[1];33.1[2]	0[1];14.2[2]	- 50.16± 4.18	0.0

Из приведенных данных следует, что экзотермичность процесса смачивания поверхности катализатора возрастает с увеличением донорного числа растворителя, что указывает на рост его сольватирующей способности. Так как адсорбция из растворов на твердой поверхности может протекать как по конкурентному, так и вытеснительному механизмам, то интенсивное взаимодействие растворителя с поверхностью катализатора может привести к падению адсорбции гидрируемого соединения и, как следствие, к уменьшению скорости гетерогенно-каталитической реакции. Этот факт согласуется с полученными нами результатами: снижение константы скорости реакции на поверхности катализатора при гидрировании стирола симбатно росту нуклеофильности растворителя и его сольватирующей способности. Можно констатировать, что между теплотами смачивания поверхности катализатора и константами скорости гидрирования стирола на поверхности скелетного никеля имеется пропорциональная зависимость.

[1] Gutmann V. The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. NY: Springer US. 1978. 279 p.

[2] Коппель И.А., Коппель Ю.Б. // Реакционная способность органических соединений. ТАРТУ: Тартусский гос. ун-т, 1978. Т.XV. Вып. 1 (53). С.58-68.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ОКАТЫВАНИЯ НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТА

Липин А.А., Крисанова В.А.

Липин А.А., Крисанова В.А. - Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, lipin.a@mail.ru.

Гранулирование является одной из технологических стадий производства катализаторов, на которой формируются частицы с заданными качественными характеристиками: размер, форма, прочность, удельная поверхность и т.д. Гранулирование методом окатывания в тарельчатом или барабанном грануляторах позволяет получить гранулы сферической формы с достаточной механической прочностью [1]. Образование гранул с требуемыми качественными характеристиками во многом зависит от свойств исходных компонентов и от технологических

параметров процесса, таких как угол наклона и скорость вращения тарели гранулятора, расходы мелкодисперсного материала и связующего. Поэтому настройка технологических параметров процесса гранулирования индивидуальна для каждого продукта.

В работе процесс гранулирования в тарельчатом грануляторе рассматривался как одна из стадий технологии утилизации жидких техногенных отходов методом капсулирования [2]. Такие отходы представляют собой концентрированные солевые растворы, полученные в результате очистки загрязненных промышленных сточных вод, и требуют утилизации. Капсулирование жидких отходов напрямую затруднительно, сначала необходимо перевести их в твёрдую форму, а затем наносить оболочку на частицы дисперсного материала. Для получения качественной оболочки наиболее подходящей формой частиц является сферическая, поэтому для их получения выбран метод окатывания в тарельчатом грануляторе [2]. В качестве мелкодисперсных материалов использовались зола, алебастр и доломитовая мука, а в роли связующего – раствор солей NaCl и Na_2SO_4.

Целью работы являлось исследование влияния угла наклона и скорости вращения тарели гранулятора на гранулометрический состав получаемого продукта и определение наиболее рациональных значений этих параметров.

Исследование процесса гранулирования проводилось на лабораторной установке, состоящей из: тарельчатого гранулятора; системы подачи раствора связующего, включающей емкость для раствора, перистальтический насос, механическую форсунку; ИК-излучателя. Опыты проводились при углах наклона тарели 40, 45, 50, 55 ° и скоростях вращения тарели n=30-55 $с^{-1}$. Полученные гранулы подвергались анализу на гранулометрический состав ситовым методом.

Максимально допустимый угол наклона составил 55 °, при большем наклоне происходил выброс частиц. Наиболее устойчиво процесс шёл при угле наклона 50 °, наблюдалось мономодальное распределение гранул по размерам, весь исходный материал агломерировался. Установлено, что с уменьшением угла наклона для обеспечения стабильного протекания процесса агломерирования, необходимо уменьшать скорость вращения тарели. При выбранном значении угла наклона тарели 50 ° варьировалась скорость её вращения в диапазоне n=30-55 $с^{-1}$. Процесс шёл стабильно при скоростях вращения тарели n=30-50 $с^{-1}$, распределение гранул по размерам в этих опытах было мономодальным, с преобладанием фракции 7-8 мм при n=30-45 $с^{-1}$ и фракции 6-7 мм n=50 $с^{-1}$. При n=55 $с^{-1}$ материал отбрасывался центробежной силой к стенкам тарели, агломерирование шло медленно и не весь материал подвергся агломерации (массовая доля мелкодисперсного остатка составила 21 %). Установлено, что с увеличением скорости

вращения тарели происходит уменьшение среднемассового диаметра гранул (рис. 1).

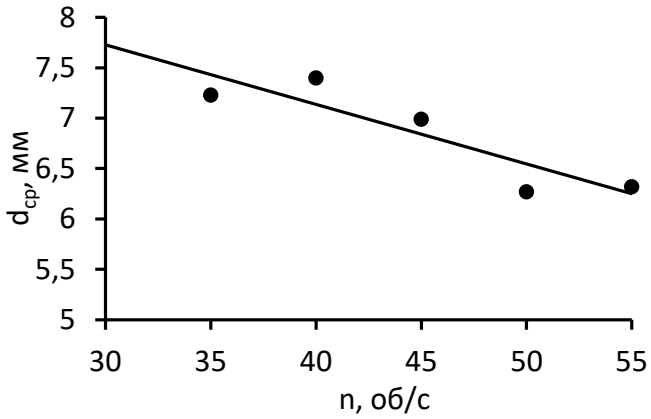


Рис. 1. *Зависимость среднего диаметра гранул от скорости вращения тарели гранулятора*

Таким образом, показано влияние технологических параметров процесса гранулирования методом окатывания: угла наклона и скорости вращения тарели гранулятора на стабильность протекания процесса и гранулометрический состав продукта.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004)

[1] Lipin, A.A., Lipin A.G. Particle coating with composite shell in a pan granulator // *Particulate Science and Technology*. 2022. V. 40. N 1. P. 123-130.

[2] Крисанова В.А., Липин А.А., Липин А.Г. Выбор дисперсного материла для совместного гранулирования с жидкими техногенными отходами методом окатывания // *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение.* 2026. № 1(85). С. 142-149.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА NCM-R

Максимчук М.Э., Кнерельман Е.И., Костин А.Ю., Шульга Ю.М.

Максимчук М.Э., Кнерельман Е.И., Костин А.Ю., Шульга Ю.М. – Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Россия, г. Черноголовка, maksimchukme@icp.ac.ru.

Максимчук М.Э. – Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова.

Развитие технологий использования природного газа, в частности в качестве газомоторного топлива, требует создания эффективных систем

его хранения и транспортировки. Традиционные подходы, основанные на компримировании или сжижении, характеризуются низкой энергоэффективностью, высокой материалоёмкостью и ужесточёнными требованиями к безопасности. Перспективной альтернативой является адсорбционное хранение природного газа, реализуемое за счёт обратимого поглощения метана (основного компонента природного газа) пористыми материалами [1]. Ключевая задача при этом – подбор сорбента, отвечающего заданным критериям [2].

Чтобы адсорбционные системы были конкурентоспособны по отношению к существующим, в программе MOVE DOE [3] были установлены требования к ёмкости сорбентов по метану, которые составляют:

– гравиметрическая: 0,5 г/г сорбента (или 50%; 31,25 ммоль/г; 700 $см^3$ (СТД: 298 К, 1 бар)/г);

– объемная: 11,75 ммоль/$см^3$ (0,188 г/$см^3$; 263 $см^3$ (СТД)/$см^3$).

В качестве стандартного давления хранения обычно принимают значения 35 или 65 бар – максимально достижимое давление недорогих одноступенчатых и двухступенчатых компрессоров, соответственно [1].

Среди перспективных адсорбентов для адсорбции метана рассматриваются металлоорганические и полимерные каркасы, а также углеродные материалы. Среди последних традиционно выделяются активированные угли, обладающие высокой пористостью и удельной поверхностью и отличающиеся хорошей термической и химической стабильностью, невысокой стоимостью, нетоксичностью и производимые в промышленном масштабе.

В работе [4] был описан углеродный материал NCM-R, полученный путём щелочной активации карбонизированной смеси оксида графена и декстрина и охарактеризованный рядом физико-химических методов. Это структурно однородный материал, обладающий высокой удельной поверхностью и пористостью. Представляло интерес исследовать NCM-R в применении к запасанию метана и сравнить с известными коммерческими марками высокопористых активированных углей (СКТ-3 и ФАС-Э), которые традиционно считаются эффективными сорбентами.

Текстурные характеристики образцов определяли статическим волюметрическим методом по низкотемпературной адсорбции азота (таблица 1 и рис. 1) в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 10^{-6} до близких к 1. Изотермы адсорбции-десорбции всех исследованных углей относятся к 1 типу по классификации ИЮПАК, характерному для микропористых тел. Поскольку образцы микропористые, значения удельной поверхности определяли как методом BET (S_{BET}), так и QSDFT (S_{DFT}), основанным на теории функционала плотности. Общий объём пор (V_p) рассчитывали при P/P_0, близком к 1, а также по QSDFT (V_{DFT}) [5].

Таблица 1. *Результаты определения поверхностных и поровых характеристик углеродных образцов.*

Образец	Удельная поверхность, (S_{BET} / S_{DFT}), $м^2/г$	Общий объем пор (V_p / V_{DFT}), $см^3/г$	Объем микропор V_{mp-DFT}, $см^3/г$	Удельная поверхность, микропор S_{mp-DFT}, $м^2/г$	Внешняя удельная поверхность $S_{ext-DFT}$, $м^2/г$
NCM-R	3101/2355	2,14/1,87	1,06	1834	521
СКТ-3	1689/1660	0,92/0,84	0,62	1564	96
ФАС-Э	1129/1213	0,99/0,80	0,42	1139	74

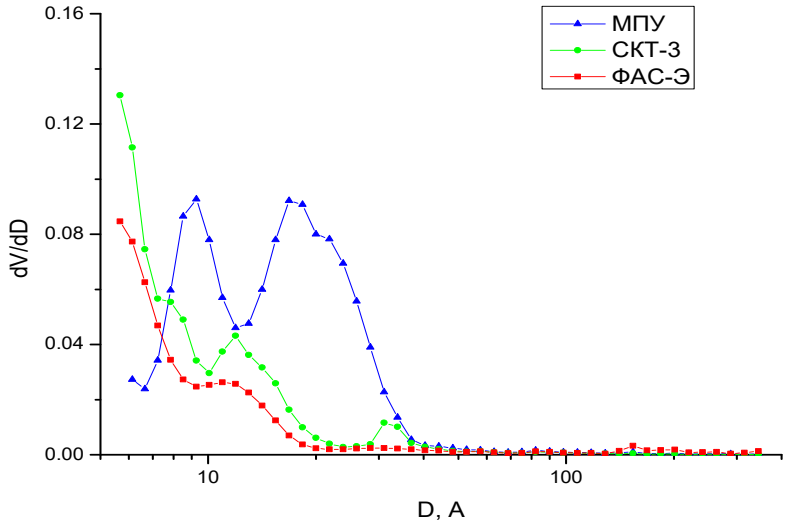


Рис. 1. *Распределение объёма пор по размерам углеродных образцов.*

Уголь NCM-R обладает высокой удельной поверхностью и развитой пористой системой и, следовательно, может быть потенциальным адсорбентом метана. Поэтому на образцах углей была проведена сорбция метана при давлениях до 65 бар. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. *Результаты сорбции метана при давлении 65 бар.*

Образец	Удельная поверхность S_{DFT}, $м^2/г$	Плотность сорбента, d, $г/см^3$	Удельный объём адсорбированного метана, (СТД) при 65 бар и 25 °С	
			V_{g_CH4}, $см^3$ $CH_4/г$ сорбента	V_{v_CH4}, $см^3$ $CH_4/см^3$ сорбента
NCM-R	2355	0,11	369	40,6
СКТ-3	1660	0,38	196	74,5
ФАС-Э	1213	0,44	135	59,4

Действительно, гравиметрическая ёмкость по метану угля NCM-R существенно выше соответствующих значений V_{g_CH4} для образцов СКТ-3 и ФАС-Э. Это связано с различием в пористости этих материалов. Распределение объёма пор по размерам (рис. 1) свидетельствует о том, что основное количество пор СКТ-3 и ФАС-Э лежит в диапазоне до 7 Å, и в них может адсорбироваться не более одного слоя молекул метана. В отличие от этих углей, в NCM-R преобладают микропоры и мелкие мезопоры (от 7 до 40 Å), которые более эффективны в сорбции метана. Однако из-за небольшой плотности угля значение объёмной сорбции V_{v_CH4} невысоко.

Таким образом, исследованы сорбционные свойства высокопористого угля NCM-R и получены данные по адсорбции метана до 65 бар.

Работа выполнена по теме Государственного задания FFSG-2024-0016 (№ государственной регистрации 124020500064-2) с использованием оборудования ЦКП «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» ФИЦ ПХФ и МХ РАН (№ 77601).

Литература.

[1] Е. И. Кнерельман, Ю. А. Карозина, И. Г. Шунина, и др. Высокопористые материалы как потенциальные компоненты систем хранения природного газа. Часть 1 (обзор) // Нефтехимия. 2022. Том 62. №4. С. 431–458.

[2] Casco M.E., Martinez-Escandell M., Gadea-Ramos E., et al. High-pressure methane storage in porous materials: Are carbon materials in the pole position // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 959–964.

[3] DOE MOVE program. Methane opportunities for vehicular energy, advanced research project agency-energy. U.S. Dept. of Energy. Funding Opportunity No. DE-FOA-0000672. 2012. [сайт]. URL: https://arpa-e.energy.gov/technolo-gies/programs/move.

[4] Volfkovich, Y. M.; Sosenkin, V. E.; Rychagov, et al. Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: Possible application in supercapacitors // Microporous and Mesoporous Materials. 2021, 319, 111063.

[5] *Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M.* Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density // Springer. Dordrecht, Netherlands, 2006, 2nd. ed., 349 pp.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАСНЫЙ ПОЛИМЕР ТИПА HKUST-1 В ПОГЛОЩЕНИИ BODIPY

Моисеева А.Р., Ларионов А.С., Яковлева Е.Д., Муштаков А.Г., Маркова Е.Б.

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия, email: 1132237101@rudn.ru

Бор-дипирометены (соединения типа BODIPY) являются перспективной платформой для развития персонализированной медицины, благодаря возможности создания на их основе мультифункциональных агентов, сочетающих в себе высокую яркость для точной диагностики и эффективную генерацию активных форм кислорода для селективной фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Инкапсулирование молекул BODIPY в пустоты металл-органических каркасных полимеров МОКП (координационных соединений гибридной металл-органической природы с пустотами внутри) является новым современным направлением исследования диагностирования рака за счет усиления флуоресценции. **Цель** данной работы – оценка адсорбционной активности МОКП типа HKUST-1 по отношению к 5,5-дифтор-10-(бензотиофен-3-ил)-5H-4λ^4,5 λ^4-дипиррол [1.2-c:2',1'-*f*][1.3,2] диазаборинину.

Образец CuBTC был синтезирован на водяной бане из $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты ($C_6H_3(COOH)_3$ = H_3BTC) (молярное соотношение 1.5:1 соответственно) в смеси ДМФА:C_2H_5OH:H_2O (объемное соотношение 1:1:1) при t = 82±2 °C в течение τ = 3 ч. Соединение 5,5-дифтор-10-(бензотиофен-3-ил)-5H-4λ^4,5 λ^4-дипиррол [1.2-c:2',1'-*f*][1.3,2] диазаборинин (здесь и далее BODIPY) было получено в работе [1].

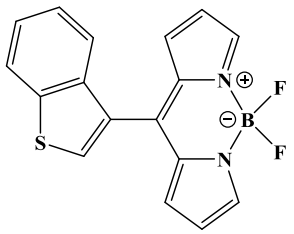


Рис. 1. *Структурная формула (5,5-Дифтор-10-(бензотиофен-3-ил)-5H-4λ^4,5 λ^4-дипиррол[1.2-c:2',1'-f][1.3,2]диазаборинина (BODIPY) [1]*

Полученный образец CuBTC однофазный со структурой типа HKUST-1 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, Z = 16) с обобщенным составом $\{[Cu^{2+}_2(BTC)^{3-}_2)(Solv)_x]\cdot G_y\}_n$ (где *Solv* – молекулы растворителя в составе каркаса; *G*, гостевые молекулы в пустотах каркаса), обладает развитой микропористой

удельной поверхностью ($S_{уд}$ = 810 м^2/г), частицы которого октаэдрической формы с размером от 10 до 60 мкм с присутствием сростков и двойников.

Адсорбция BODIPY на активированном CuBTC (t = 200 °C, τ = 5 ч) была проведена из смеси растворителей ДМФА и H_2O (объемное соотношение 1:1) по причине хорошей растворимости исследуемого соединения, а также гидролитической устойчивости каркаса HKUST-1 в этих условиях. Соответствие изотермы адсорбции (рис. 2а) модели Генри (рис. 2в) свидетельствует о низкой насыщенности поверхности CuBTC молекулами BODIPY. При этом степень извлечения (*R*, %) составила ~18%, что может быть связано большим размером молекулы (~8 Å) и малым диаметром пустот (14, 11 и 5 Å). Судя по успешной линеаризации кинетической кривой (рис. 2б) по уравнению псевдо-второго порядка (рис. 2г), адсорбция BODIPY на CuBTC – химическая (хемосорбция): образование химической связи между молекулой BODIPY с активными центрами CuBTC.

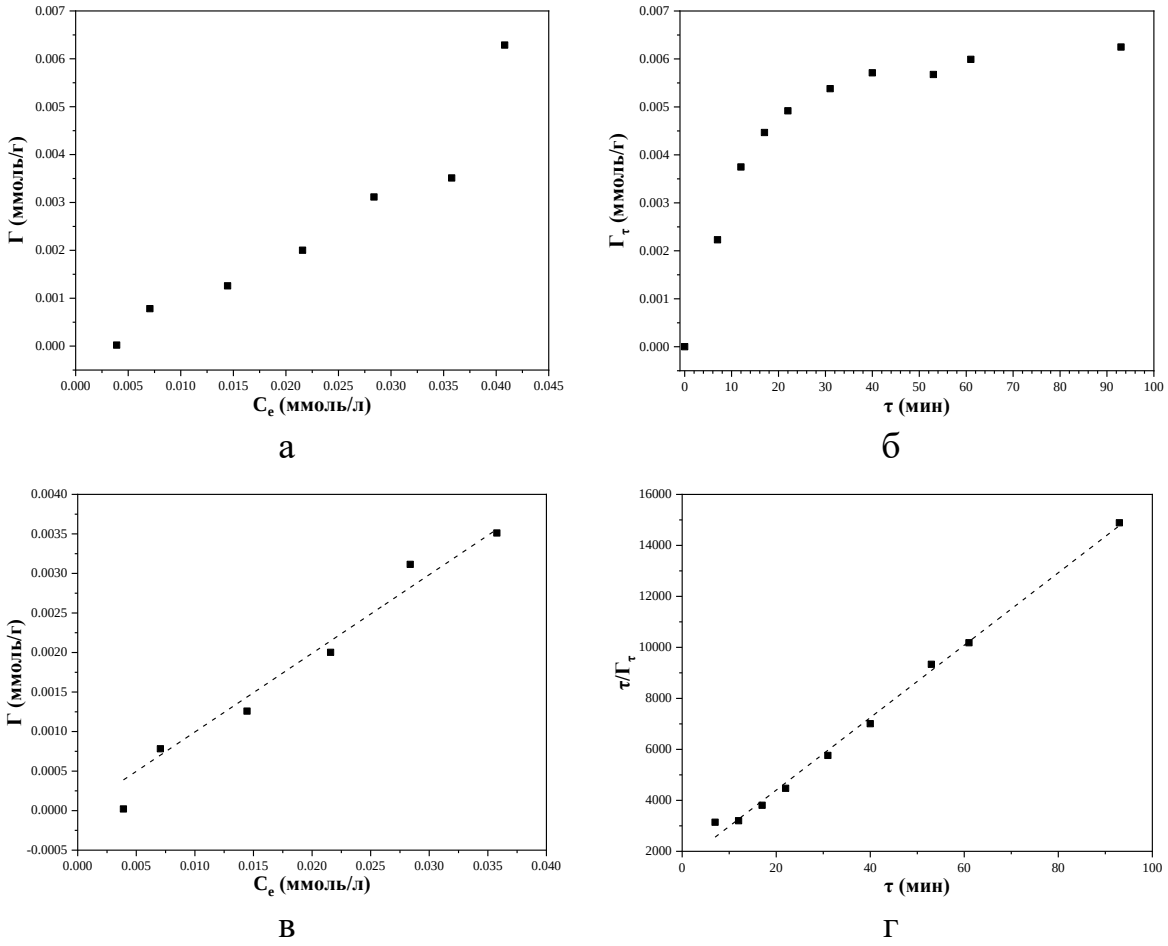


Рис. 2. *Изотерма адсорбции (а), кинетическая кривая адсорбции, линеаризация изотермы адсорбции в координатах Генри (в), линеаризация кинетической кривой адсорбции в координатах модели псевдо-второго порядка (г) BODIPY на CuBTC.*

Табл. 1. Результаты линеаризации данных адсорбционных экспериментов

Уравнение Генри	**Уравнение псевдо-второго порядка**
$\Gamma = k_{адс} C_e$	$\frac{\tau}{\Gamma_\tau} = \frac{\tau}{\Gamma_e} + \frac{1}{k_2 \Gamma_e^2}$
$k_{адс}$ = 0.10 л/г R^2 = 0.9900	k_2 = 12.04 г/(ммоль×мин) $\Gamma_e = 7.04 \times 10^{-3}$ ммоль/г R^2 = 0.9952

где Γ, Γ_τ и Γ_e – величина избыточной адсорбции в момент времени τ, в момент достижения адсорбционного равновесия, $k_{адс}$ – константа адсорбционного равновесия, k_2 – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка.

Об этом свидетельствуют изменение цвета образца CuBTC с голубого на темно-зеленый, а также изменения ИК-спектра CuBTC после адсорбции BODIPY по сравнению с исходным (рис. 3): появлению полос 1591, 1500 и 1059 $см^{-1}$, а также сдвигу полосы 1635 $см^{-1}$, что, вероятно, вызвано координации молекулы BODIPY с атомом Cu.

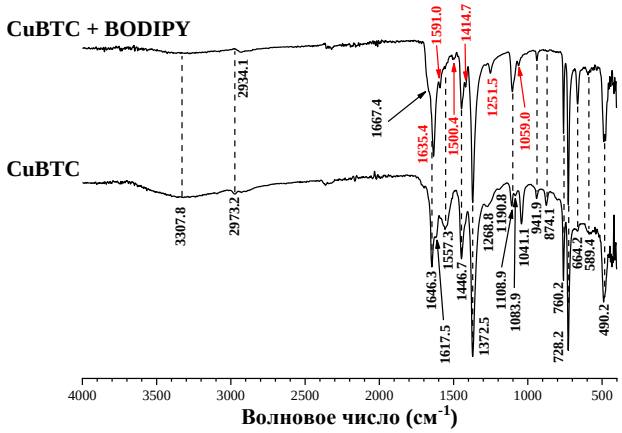


Рис. 3. *ИК-спектры исходного и CuBTC после адсорбции BODIPY*

Снижение интенсивности полосы поглощения при 3308 $см^{-1}$ (рис. 3), соответствующей валентным колебаниям O–H связей координационных молекул H_2O, указывает на частичное замещение последних в координационной сфере ионов меди, что подтверждает образование протекание хемосорбции BODIPY на CuBTC.

Результаты нашей работы могут быть применимы в дизайне композитов на основе как известных, так и новых МОКП с молекулами типа BODIPY.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации (проект № FSFZ-2024-0003), РУДН им. Патриса Лумумбы (проекты в рамках конкурса на

грантовое финансирование молодых ученых «Совместный старт: сделаем науку вместе»)

[1] Ларионов А.С. и др. // Сборник тезисов докладов XXIX конференции молодых ученых химиков. 2026. С. 77.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДОПИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ (III, IV) КОМПОЗИТА TiO_2-МОНТМОРИЛЛОНИТ

Овчинников Н.Л., Яшин Д.В., Бутман М.Ф.

Овчинников Н.Л., Яшин Д.В., Бутман М.Ф. - Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, e-mail ovchinnikovnl_1972@mail.ru

Гетерогенный фотокатализ с использованием полупроводниковых материалов является одним из наиболее перспективных методов очистки воды и воздуха, позволяющий удалять органические загрязнители и достигать высокой степени их минерализации [1]. В этой сфере применения наибольшее распространение получил диоксид титана (TiO_2), являющийся полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3.0–3.2 эВ, за счет высокой активности под действием УФ-излучения ближнего диапазона, химической стабильности и нетоксичности [2]. Для расширения спектрального рабочего диапазона TiO_2 в видимую область спектра и повышения его фотокаталитической активности разработаны многочисленные синтетические процедуры, среди которых широкое распространение получили, в частности, (1) его допирование *d*- и *f*-элементами и (2) создание композитов с использованием различных неорганических матриц, например, глинистых минералов смектитовой группы. В частности, среди допантов-лантаноидов уникальными свойствами обладает церий, который образует пару Ce^{3+}/Ce^{4+} с разным электронным строением ($4f^15d^0$ и $4f^05d^0$, соответственно) в сочетании с индуцированной кислородной вакансией. В качестве матрицы для композитов наибольший интерес вызывает монтмориллонит (ММ) за счет его высокой катионообменной способности и набухаемости, что обусловливает высокую эффективность интеркаляции катионов различной химической природы, в частности, титана. Кроме этого, важно отметить, что сам по себе ММ проявляет фотокаталитическую активность в УФ и даже в видимой области спектра. В данной работе предложено совмещение двух упомянутых выше направлений синтеза фотокатализаторов на основе TiO_2 для получения допированного церием композита TiO_2-монтмориллонит (Ce/TiO_2/ММ). Следует отметить, что известно лишь небольшое число работ, в которых успешно реализован подобный подход.

Целью настоящей работы является получение композита Ce(III,IV)/TiO_2/ММ методом пропитки механо- и термоактивированного ММ раствором, содержащим полигидроксокомплексы титана/церия(III,IV), и исследование его физико-химических свойств и фотокаталитической активности в УФ- и видимой областях на примере обесцвечивания красителя Родамина Б (RhB) в водном растворе.

Допированные церием (1.1–2.4 мол. % Ce^{4+}, 1.4 мол. % Ce^{3+}) мезопористые композиты TiO_2/ММ, получены пропиткой в автоклаве в мягких гидротермальных условиях (115°C, 0.5 ч) механо- (активация ММ в планетарно-центробежной мельнице АГО-2С с циркониевыми мелющими телами и при соотношении массы ММ и мелющих тел 7.5:1.0) и термоактивированного (термическая обработка на воздухе в электрической печи при температуре 200°C в течение 2ч.) монтмориллонита раствором, содержащим полигидроксокомплексы титана/церия.

С использованием метода спектрофотометрии оценены адсорбционная способность и фотокаталитическая активность композитов по отношению к модельному красителю Родамину Б в водном растворе под действием излучения УФ (начальная концентрация RhB, C_0^{RhB} = 40 мг/л) и видимого диапазонов (C_0^{RhB} = 20 мг/л) (рис.1 a,b). Обнаружено существенное влияние концентрации церия и его степени окисления в пропиточном растворе на величины равновесной адсорбции (q_{RhB}) и константы скорости реакции (k_{app}) обесцвечивания красителя (табл. 1).

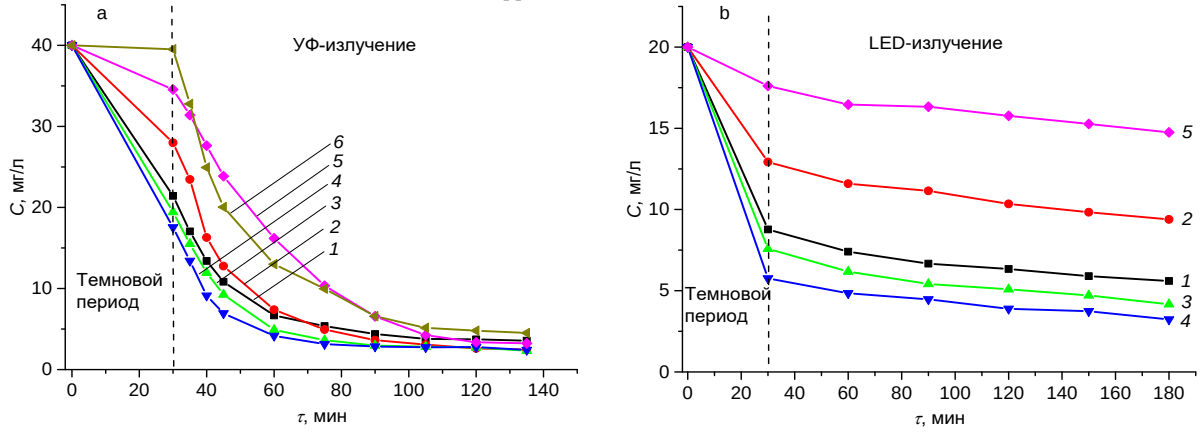


Рис. 1. *Кинетика фотокаталитической деструкции RhB под действием УФ- (a) и LED-излучения (b) для композитов 1 - TiO_2/ММ, 2 - 1.4Ce^{3+}/TiO_2/ММ, 3 - 1.1Ce^{4+}/TiO_2/ММ, 4 - 1.7Ce^{4+}/TiO_2/ММ, 5 - 2.4Ce^{4+}/TiO_2/ММ и 6 - TiO_2 P25*

Таблица 1. Равновесная адсорбция и кажущиеся константы скорости реакции фотодеградации RhB под воздействием УФ- и LED-излучения

Композит	q_{RhB}^{40*}, мг/г	q_{RhB}^{20*}, мг/г	Кинетическая модель *псевдо-первый порядок*			
			УФ		LED	
			$k_{app}\times100$ (мин$^{-1}$)	R^2	$k_{app}\times100$ (мин$^{-1}$)	R^2
ММ	29.9	17.5	0.70±0.36	0.9517	0.152±0.020	0.9162
TiO_2/ММ	18.6	11.2	3.87±0.23	0.9861	0.266 ±0.037	0.9097
1.4Ce^{3+}/TiO_2/ММ	12.0	7.1	4.53±0.15	0.9768	0.206±0.015	0.9729
1.1Ce^{4+}/TiO_2/ММ	20.6	12.4	4.62±0.12	0.9972	0.347±0.024	0.9320
1.7Ce^{4+}/TiO_2/ММ	22.5	14.2	4.81±0.18	0.9572	0.367±0.023	0.9800
2.4Ce^{4+}/TiO_2/ММ	5.5	2.4	2.57±0.07	0.9970	0.109±0.010	0.9579
TiO_2 P-25	0.1	0.06	3.74±0.22	0.9753	не активен	

*Верхние индексы соответствуют начальной концентрации C_0

Полученные композиты охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, динамического рассеяния света, рентгенофазового анализа, энергодисперсионной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектрофотометрии диффузного отражения.

Установлено, что допирование церием влияет на соотношение фаз анатаза и рутила, размер их нанокристаллитов, а также на текстурные свойства композитов (табл. 2). Изменение физико-химических свойств допированных композитов, по всей вероятности, существенным образом зависит от результатов гидролиза титана в присутствии ионов $Ce^{3+/4+}$, интенсифицированного в гидротермальных условиях. В присутствии монтмориллонита церийсодержащие гидроксокомплексы титана преимущественно интеркалируют в его межслоевое пространство.

Таблица 2. Фазовый состав и средний размер TiO_2 кристаллитов в композитах и текстурные характеристики полученных композитов

Образец	Размер кристаллитов, нм		Фазовый состав, %		S_{BET}, $м^2/г$	$\sum V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{ср}$, нм
	Анатаз	Рутил	Анатаз	Рутил			
ММ	-	-	-	-	96	0.17	7.0
TiO_2/ММ	7.9	5.9	82	18	132	0.32	9.6
$1.4Ce^{3+}/TiO_2$/ММ	8.0	6.9	89	11	193	0.32	6.7
$1.1Ce^{4+}/TiO_2$/ММ	8.8	7.1	83	17	179	0.30	6.8
$1.7Ce^{4+}/TiO_2$/ММ	10.9	17.4	83	17	159	0.33	8.2
$2.4Ce^{4+}/TiO_2$/ММ	7.1	8.7	51	49	129	0.27	8.5
TiO_2 P-25	-	-	80	20	56	0.25	17.5

Показано, что в случае успешно подобранного количества церия как допанта можно 1) существенно повысить адсорбционную способность композита, и 2) получить оптимальную по составу и размеру кристаллитов фотокаталитически высокоактивную гетероструктуру «анатаз-рутил» для работы как в УФ-, так и видимом диапазоне излучений.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2024-0004)

Литература:

[1] Wang B., Sha J., Chen S. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2023. V. 443. P. 114883.

[2] Nasr M., Eid C., Habchi R. et al. // Chemsuschem. 2018. V. 11. P. 3023.

СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ХЕМОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА С ДОБАВКАМИ CuO/Cu

Сальникова Н.В., Смирнов Д.В.

Сальникова Н.В. – ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иванов, nata_salnikova@list.ru

Природный газ содержит до 1000 ppm сероорганических соединений, что представляет собой серьезную проблему из-за их токсичности для катализаторов. Сера снижает эффективность и срок службы оборудования, а также требует обязательной предварительной очистки. Эффективная очистка важна для обеспечения импортозамещения, предотвращения коррозии и защиты дорогостоящего оборудования.

Традиционный метод очистки заключается в превращении сероорганики в сероводород (H_2S) путем гидрирования, с последующим его поглощением (хемосорбцией) на оксидах металлов. Оксид цинка (ZnO) является предпочтительным сорбентом благодаря высокой скорости реакции, простоте конструкции установок, возможности многократной регенерации (до 3-5 лет эксплуатации) и, как следствие, снижению затрат.

Однако даже после такой очистки в газе остается 10-30 ppm сероорганики. Для их полного удаления предлагается модифицировать хемосорбент, добавляя в него переходные металлы или их оксиды, что позволяет совместить две стадии очистки [1-3].

Данное исследование направлено на изучение влияния добавления меди и оксида меди в хемосорбент на основе оксида цинка с целью придания ему способности к гидрированию сероорганических соединений.

Синтез каталитического хемосорбента происходил следующим образом. Использовали оксид цинка (марка х.ч., плотность 0,745 $см^3/г$, удельная поверхность 5,5 $м^2/г$). Обрабатывали его карбонатом аммония в соотношение 1:(1÷5) и подвергали механической обработки в течении 30 минут. Продукт прокаливали при 200 °C (2 часа). Полученный оксид цинка (удельная поверхность ~45 $м^2/г$) смешивали с добавками ($NaHCO_3$, CuO/Cu) и проводили керамический синтез. Массу гранулировали, сушили при 100 °C (2 часа), затем прокаливали при 350 °C (2 часа).

Составы образцов, полученных в работе, и их основные эксплуатационные характеристики приведены в таблицах 1 и 2. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что добавление 2 масс.% $NaHCO_3$ приводит к заметному повышению прочности. Превышение этой концентрации нецелесообразно, поскольку не наблюдается соответствующего увеличения прочностных характеристик. В то же время, введение незначительных количеств оксидов переходных металлов способствовало росту каталитической активности хемосорбента, что положительно сказалось на эффективности деструктивной гидрогенизации органических сернистых соединений.

Таблица 1. Основные характеристики образцов системы ZnO/NaO/Cu

Образец	Условия синтеза			$S_{уд}$, $м^2/г$	P, Н
	Соотношение $ZnO/(NH_4)_2CO_3$	$NaHCO_3$, масс.%	Cu, масс.%		
1	5:1	2	0,3	12,6	16,68
2	1:1	1	0,4	26,9	15,15
3	2:1	1,5	0,5	32,2	13,75
4	4:1	2	0,6	19,1	17,36
5	3:1	2	0,3	20,0	12,05

Таблица 2. Основные характеристики образцов системы ZnO/NaO/CuO

Образец	Условия синтеза			$S_{уд}$, $м^2/г$	P, Н
	Соотношение $ZnO/(NH_4)_2CO_3$	$NaHCO_3$, масс.%	CuO, масс.%		
6	5:1	2	0,3	12,9	17,58
7	1:1	1	0,4	38,1	17,16
8	2:1	1,5	0,5	35,9	17,00
9	4:1	2	0,6	18,3	18,75
10	3:1	2	0,3	16,0	24,42

Введение в состав хемосорбента оксида меди (II) приводит к получению гранул с улучшенными механическими свойствами и развитой удельной поверхностью, достигающими прочности до 24 Н и 38 м²/г соответственно, при насыпной плотности около 0,7 г/см³. Замена оксида меди (II) на металлическую медь в эквивалентных количествах приводит к снижению прочности до 17 Н и удельной поверхности до 32 м²/г, при этом насыпная плотность остается неизменной.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2026.

Литература:

[1] Hanbo Cui, Changhui Zhou, Yan Zhang, Tingsheng Zhou, Chaoyue Xie, Lei Li, Jiahen Wang, Jinhua Li, Abdolreza Simchi, Jing Bai, Baoxue Zhou. // *Journal of Hazardous Materials*. 2024. Vol. 463. P. 132823. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.132823.

[2] Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Смирнов Е.П., Гордина Н.Е., Румянцев Р.Н., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А. // Росс. хим. Журнал. 2022. Т. 66. № 4. С. 55. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.

[3] Овезалиев Б., Мухамметбердиев А., Аннагелдиев Д., Джумадурдыев Ы. // *Наука и мировоззрение*. 2025. №43. С. 77-84.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА FE-ZSM-5, ПОЛУЧЕННОГО СВЧ-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Севергина Е.С., Гусев Г.И., Румянцев Р.Н., Гущин А.А., Гордина Н.Е.

Севергина Е.С., Гусев Г.И., Румянцев Р.Н., Гущин А.А., Гордина Н.Е. – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, esevergina@yandex.ru

Загрязнение водных ресурсов синтетическими красителями является серьёзной экологической проблемой, особенно для регионов с развитой текстильной промышленностью, таких как Ивановская область [1]. Среди методов очистки наиболее перспективна адсорбция – экономичный и экологичный процесс [2]. Цеолиты, в частности ZSM-5, привлекают внимание благодаря развитой микропористой структуре, высокой стабильности и ионообменной способности. Однако немодифицированный цеолит часто показывает недостаточную эффективность по отношению к органическим красителям. Модифицирование переходными металлами, особенно железом – доступным и нетоксичным элементом, позволяет создавать дополнительные центры сорбции и улучшать функциональные характеристики [3]. Особый интерес представляет прямой гидротермальный синтез с предварительной СВЧ-активацией, обеспечивающий равномерное распределение оксидной фазы [4].

Таким образом, целью работы является исследование процессов формирования композитов Fe-ZSM-5 при варьировании содержания железа (1 – 5 мас.%) и установление влияния концентрации Fe на фазовый состав, структуру, морфологию, текстурные характеристики и сорбционную активность по отношению к метиленовому синему.

Исходную реакционную смесь для получения цеолита с пониженным содержанием Na^+ готовили по формуле: $0{,}4Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}50SiO_2{\cdot}525H_2O{\cdot}50$МЭА (МЭА – моноэтаноламин). Смесь подвергали СВЧ-излучению (печь «HAMiLab-V1500», 2,45 ГГц, 4 кВт, 5 мин). Затем добавляли нитрат железа, полученный из красного шлама Заволжского химического завода, в количестве, соответствующем 1, 3 и 5 мас.% Fe. Кристаллизацию проводили в автоклаве при 150 °C в течение 48 ч. Образцы исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), NH_3-ТПД. Сорбционную активность определяли по удалению метиленового синего из водных

растворов (начальная концентрация 10 – 100 мг/л, объём 50 мл, масса сорбента 1 г, 298 К).

По данным РФА, исходный цеолит ZSM-5 имеет характерные рефлексы структуры MFI (5 – 7° и 22 – 25°) и пик кварца при 26°. При введении 1% Fe наблюдается изоморфное замещение Si/Al в каркасе, о чём свидетельствует снижение интенсивности пиков ZSM-5 и появление рефлекса при 21,5° (Fe_2SiO_4 или $FeSiO_3$). На всех Fe-содержащих образцах присутствуют рефлексы гематита (α-Fe_2O_3) при 35,7° и 52,8°. Увеличение содержания Fe до 3 и 5% приводит к усилению пика кварца, снижению степени кристалличности ZSM-5 с 96% (при 1% Fe) до 28% (при 5% Fe) и исчезновению рефлексов в области 5 – 7°, что указывает на частичную деструкцию структуры MFI (рис. 1) [5].

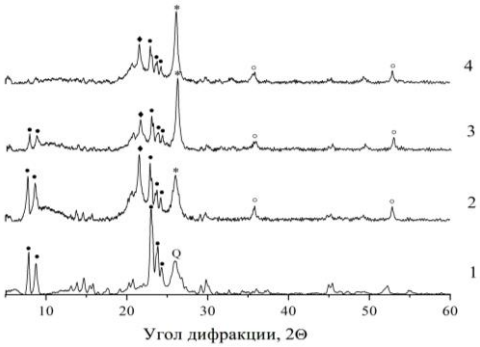


Рис. 1. *Рентгенограммы исходного и железосодержащих образцов цеолита ZSM-5: 1 – низконатриевая форма (исходный); 2 –1 % Fe-ZSM-5; 3 –3 % Fe-ZSM-5; 4 –5 % Fe-ZSM-5. ● – рефлексы фазы ZSM-5 со структурой MFI; * – Fe_2SiO_4 или $FeSiO_3$;○ – α-Fe_2O_3 (гематит); Q – кварц*

ИК-спектроскопия подтвердила оптимальное встраивание железа в каркас при 1% Fe (максимальная интенсивность полосы Si–O–Fe в области 870 – 680 $см^{-1}$). При 3 и 5% Fe металл вытесняется из каркаса с образованием внекаркасных оксидных фаз. В области 3750–3050 $см^{-1}$ (Бренстедовские центры) интенсивность полос снижается с ростом содержания Fe из-за дегидроксилирования и замещения протонов катионами Fe [6].

Текстурные характеристики, определённые методом низкотемпературной адсорбции азота, демонстрируют закономерное снижение удельной поверхности и объёма пор с увеличением содержания железа (рис.2-I). Ухудшение обусловлено деструкцией каркаса, блокировкой пор оксидами и уплотнением агломератов (рис. 2-II).

Сорбционные испытания на метиленовом синем показали, что модификация железом существенно повышает эффективность адсорбции. Исходный цеолит: извлечение 63,4%, ёмкость 12,75 мг/г. При 1% Fe – 94,2% и 18,84 мг/г. Максимум достигнут при 3% Fe – 98,4% и 19,67 мг/г. При 5% Fe показатели незначительно снижаются (93,3% и 18,66 мг/г). Методом NH_3-ТПД установлено, что в исходном ZSM-5 доминируют

Бренстедовские кислотные центры. Введение железа приводит к формированию Льюисовских центров (координационно-ненасыщенные ионы Fe^{3+}), максимальная доля которых достигается при 3% Fe. Высокая сорбционная активность при 3% Fe объясняется сочетанием обоих типов центров и наличием внекаркасных оксидов железа, создающих дополнительные адсорбционные центры [7].

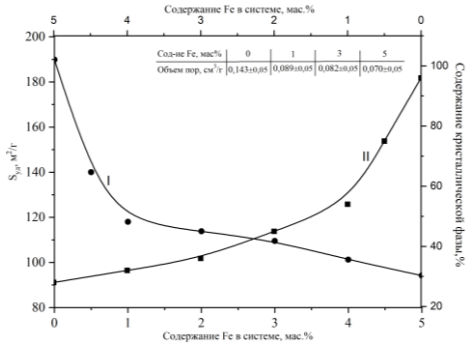


Рис.2. *Зависимости удельной поверхности (I) и содержания кристаллической фазы (II) образцов цеолита ZSM-5 от содержания железа*

Оптимальное содержание железа в композите Fe-ZSM-5, синтезированном СВЧ-гидротермальным методом, составляет 3 мас.%. При этой концентрации достигается наилучший баланс между сохранением кристаллической структуры (частичная деструкция компенсируется формированием активных Льюисовских центров Fe^{3+}), текстурными характеристиками и сорбционной способностью: степень извлечения метиленового синего – 98,4%, сорбционная ёмкость – 19,67 мг/г, что значительно превышает показатели исходного цеолита. Дальнейшее увеличение содержания Fe до 5 мас.% приводит к избыточной деструкции структуры MFI, снижению удельной поверхности и незначительному ухудшению сорбционных свойств. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования композита Fe-ZSM-5 с 3 мас.% Fe в качестве эффективного сорбента для очистки сточных вод от катионных органических красителей.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.

Литература:

[1] Легкая промышленность в России и мире 2026: центры, отрасли, товары, производство, предприятия, особенности развития [Электронный ресурс]. URL: https://www.kp.ru/expert/proizvoditeli/lyogkaya-promyshlennost. Текст: электронный.

[2] Гусев Г.И., Гущин А.А., Квиткова Е.Ю. и др. // Успехи химии и хим. технологии. 2024. Т. 38. Вып. 3 (282). С. 37-39.

[3] Shi D., Haw K.G., Kouvatas C. et al. //Angewandte Chemie International Edition. 2020. V. 59. N 44. P. 19576-19581. DOI: 10.1002/anie.202007514.

[4] Severgina E.S., Kamanova T.A., Kravchuk D.A. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2026. V. 100. N 2. P. 187-192.

[5] Ali I.O., Ali A. M., Shabaan S. M. et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2009. V. 204. N 1. P. 25-31.

[6] Li D., Xing B., Wang B. et al. // Molecules. 2019. V. 24. N 24. P. 4466.

[7] Ning M., Li L., Xu X. // Journal of Physics: Conference Series. 2023. V. 2463. N 1. P. 012055.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬЦИНКАЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Смирнова А.А., Смирнов Д.В., Румянцев Р.Н.

Смирнова А.А., Смирнов Д.В., Румянцев Р.Н. – ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, 326813@bk.ru

Катализаторы на основе оксидной системы $CuO/ZnO/Al_2O_3$ являются неотъемлемой частью крупных химических производств, например, процесса синтеза метанола [1], конверсии монооксида углерода водяным паром в производствах аммиака и водорода [2] и во многих других процессах [3-5].

Основными характеристиками катализаторов являются их физико-химические и каталитические свойства, помимо этого они должны обладать высокой активностью, селективностью, прочностью и устойчивостью к каталитическим ядам [6].

Текстурные и физико-химические свойства в значительной степени зависят от способа получения катализатора. Механохимическая активация (МХА) является одним из современных, актуальных, экологичных и экономичных методов получения катализаторов [7]. МХА используется для создания дефектной структуры катализаторов и ускорения процессов их химического взаимодействия, также этот метод позволяет изменять каталитические свойства [8] и способствует усилению термической обработки [9].

Целью данной работы является изучить влияние состава исходной смеси оксидов металлов, используемых в процессе синтеза, на изменение текстурных характеристик готового катализатора.

В качестве исходных веществ в работе использовались порошки оксидов меди, цинка и алюминия. Смешивание оксидов проводили путем

совместной механохимической активации в вибрационной ролико-кольцевой мельнице VM-4 (Чехия). МХА проводилась в течение 15 минут, затем полученные образцы подвергались термической обработке при температуре 350 °С в течение 6 часов. Состав и соотношения образцов приведены в таблице 1.

В работе использовались современные методы исследования, такие как, метод качественного рентгеновского анализа, определение площади удельной поверхности и пористости, а также энергодисперсионный анализ.

В результате проделанной работы изучено влияние соотношения исходных компонентов на физико-химические и текстурные свойства при механохимическом синтезе катализаторов конверсии монооксида углерода.

Таблица 1. *Химический состав исследуемых образцов*

№	ZnO, масс. %	CuO, масс. %	Al_2O_3, масс. %
I	30	60	10
II	35	55	10
III	40	50	10
IV	45	45	10
V	50	40	10
VI	55	35	10
VII	60	30	10
VIII*	25	57	18

С использованием метода БЭТ определены величины площади удельной поверхности и пористости. В работе рассчитаны размеры кристаллитов. Выявлены закономерности взаимосвязи величины площади удельной поверхности и состава катализатора. Механохимическая активация и дальнейшая термическая обработка не приводят к изменениям фазового и элементного состава катализаторов.

Снижение количества меди приводит в некоторых образцах к увеличению размера областей когерентного рассеяния (ОКР). Максимальное значение ОКР достигается при содержании оксида меди в катализаторе равном 30 масс.% для непрокаленных образцов и составляет 23 нм. При прокаливании образцов в большинстве случаев наблюдается увеличение размера кристаллитов. Максимальное значение ОКР достигает 32 нм при содержании CuO в катализаторе в количестве 35 масс.%.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004)

Литература:

[1] Матеос-Педреро С., Сильва У., Пахеко Танака Д. А., ЛигуориС. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2019. 19-21. 45-60.

[2] Баркер С. Пат. РФ № 2758773, 2021.

[3] Кипнис М. А., Белостоцкий И. А., Волнина Э. А., Лин Г. И. // Катализ в промышленности. 2018, 5, 12-18.

[4] Щанкина В.Г., Шаркина В.И., Боевская Е.А., Мельникова Т.И., Серегина Л.К., Меньшиков В.В. // Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова. 2013, 8(2), 79-85.

[5] Jasur S., Normurot F. // Universum: химия и биология. 2023, 6, 57-61.

[6] ОвчинниковН.А., СмирноваА.А., РумянцевР.Н., ПапуловаЭ.Л., МороховаЕ.С. // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2024, 2(78), 129-135.

[7] Андрюшкова О.В., Полубояров В.А., Паули И.А., Коротаева З.А. Механохимия создания материалов с заданными свойствами. Новосибирск: изд. НГТУ, 2007, 352 с.

[8] Болдырев В.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий, под ред. Е.Г. Аввакумова, Новосибирск : Издательство СО РАН, 2009, 343 с.

[9] Гордина Н.Е. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2018, 61(7), 4-22.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Софронов А.Р., Никифорова Т.Е.

Софронов А.Р., Никифорова Т.Е. – Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, artemijsofronov@gmail.com, te_nikiforova@mail.ru

В данной работе рассматривается методика получения сорбента на основе хитозана и альгината натрия, способного к сорбции в сухом состоянии, что является преимуществом перед аналогичными хитозановыми сорбентами, используемыми в форме гидрогелевых гранул.

Было проведено исследование сорбционных характеристик данного сорбента, выполнено сравнение с характеристиками альгинатного сорбента, произведенного по аналогичной технологии.

Процесс получения заключается в формировании гранул из гомогенной смеси гелей хитозана и альгината натрия, сшитых эпихлоргидрином, в щелочном растворе.

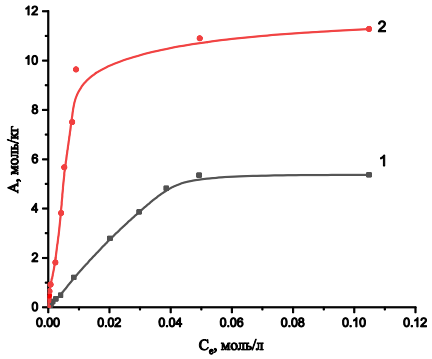


Рис. 1. *Изотермы сорбции ионов Cu (II) из водного раствора сорбентом на основе альгината натрия (1) и сорбентом на основе смеси хитозана и альгината натрия (2).*

Полученный сорбент показывает высокую механическую стойкость и величину сорбции, значительно превышающую таковую для распространенных синтетических сорбентов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2024-0004.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ

Литература:

[1] A. R. Sofronov, T. E. Nikiforova, V. A. Kozlov, P. B. Razgovorov Extraction of Copper (II) Ions with a Sorbent Based on Cellulose and Sodium Alginate Modified with Guanidine // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2026. - Vol. 100, №2. - pp. 199-206.

CATALYSTS BASED ON NICKEL (II) COMPLEX WITH 1-AZA-18-CROWN-6 FOR LIQUID-PHASE HYDROGENATION REACTIONS IN WATER-ORGANIC SOLVENTS

Usacheva T.R., Kuranova N.N., Prozorov D.A.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia, Ivanovo, oxt@isuct.ru

The establishment of the relationship between the thermodynamic characteristics of the processes of complexation and solvation of reagents makes it possible to predict the thermodynamic parameters of reactions in various media by changing the solvate state of reagents. It is of practical interest to establish the relationship between thermodynamic and kinetic parameters of

reactions involving coordination compounds. The development of new catalysts with specified parameters of activity and selectivity is one of the main scientific and applied problems. Traditional catalysts consisting of transition metals and their oxides show practically no selective properties in the reduction of almost all functional groups.

The development of new chemical technologies based on macrocycles are promising. Crown ethers are known as macrocyclic molecules with the ability to form guest-host complexes with high selectivity. This ability has determined the widespread use of crown esters in the processes of selective ion extraction, transmembrane ion transfer, catalysis, etc. The use of water-organic solvents can provide an additional effect on complexations by macrocycles.

This work is aimed at evaluate the possibility of a reaction of reduction of a multiple carbon bond in the liquid phase on the surface of silica gel and γ-Al_2O_3 with a deposited nickel (II) complex with 1-Aza-18-crown-6 (1-aza18C6). The catalytic properties of the obtained samples were tested in the reaction of liquid-phase reduction of a multiple carbon bond in a molecule of diethyl maleate. Catalytic hydrogenation of diethyl maleate was carried out in 5 solvent systems: water, water + ethanol (40 vol%), ethanol, aqueous dimethylsulfoxide (40 vol. %), dimethyl sulfoxide. For catalytic activity were tested a complex of 1-aza18C6 with $Ni(NO_3)_2$ in solution, and deposited on the surface of a carrier: silica gel and aluminum oxide.

Preliminary application of the $[Ni\ 1\text{-}aza18C6]^{2+}$ complex to a solid carrier either had practically no effect on activity (alcoholic solutions) or significantly increased the hydrogenation efficiency (aqueous solution). A slight increase in the hydrogenation activity on both carriers was noted during the transition from the solvent water + dimethyl sulfoxide to water + dimethyl sulfoxide. In the absence of a carrier, the activity decreases monotonously with increasing dimethyl sulfoxide concentration in the solvent. It has been established that the $[Ni\ 1\text{-}aza18C6]^{2+}$ complex deposited on γ-Al_2O_3 in an aqueous solution exhibits the best catalytic activity and, therefore, is the most promising for use in catalytic hydrogenation processes. In addition, the complex heterogenized on γ-Al_2O_3 has catalytic properties significantly superior to heterogeneous porphyrinates of platinum group metals under similar conditions.

The use of binary water-organic solvents, as well as individual ethanol and dimethylsulfoxide, does not contribute to the growth of the activity of the catalyst based on $[Ni\ 1\text{-}aza18C6]^{2+}$ compared with water, which is probably due to increased solvation of the nickel ion when moving from water to binary solvents. In the case of the formation of the $[Ni\ 18C6]^{2+}$ complex it is possible to estimate changes in the solvate state of $[Ni\ 18C6]^{2+}$ based on changes in the solvate state of Ni^{2+} ion. In this regard, it can be assumed that the change in the Gibbs energy of solvation of the complex particle $[Ni\ 1\text{-}aza18C6]^{2+}$ is determined by changes in the Gibbs energy of the nickel (II) ion.

The study was carried out with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (projects FZZW-2026-0004).

ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНА ОТ pH СРЕДЫ

Вокурова Д.А., Никифорова Т.Е.

Вокурова Д.А., Никифорова Т.Е. – ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, г. Иваново, fresh-limon@mail.ru, te_nikiforova@mail.ru

Промышленные стоки, в состав которых входят тяжелые металлы и органические соединения, представляющие угрозу не только для человечества, но и для окружающей среды, вызывают одну из наиболее острых экологических проблем современности – загрязнение водных ресурсов [1]. Существующие методы очистки воды и традиционные адсорбенты имеют недостатки, которые ограничивают их применение. Однако адсорбция признана наиболее эффективным способом удаления ионов тяжелых металлов [2-3]. В связи с этим целью настоящей работы является разработка метода химической модификации хитозана углеродными нанотрубками для получения композиционных сорбентов с высокими сорбционными характеристиками для эффективной очистки водных сред от ионов меди.

В данной работе получен композиционный гидрогелевый сорбент путем растворения хитозана, допамина гидрохлорида и углеродных нанотрубок, предварительно окисленных в растворе $KMnO_4$ при pH 2–3, в уксусной кислоте с последующим введением по каплям в раствор NaOH, промывкой дистиллированной водой до pH 7. Далее полученный сорбент был использован для исследования сорбционных характеристик в отношении ионов Cu^{2+} из модельных растворов в зависимости от pH.

Установлено, что оптимальное значение pH для сорбента на основе хитозана и углеродных нанотрубок при сорбции ионов меди составляет 5.5, при этом максимальная сорбционная емкость достигла 13,54 моль/кг.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024–0004).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования.

Литература:

[1] Никифорова Т. Е., Вокурова Д. А., Софронов А. Р. // От химии к технологии шаг за шагом. 2022 Т. 3. №3. С. 16–26.

[2] Никифорова Т. Е., Козлов В. А., Вокурова Д. А., Иванов С. Н. // Российский химический журнал. 2023 Т. 67. № 3. С. 63–72.

[3] Nikiforova T. E., Vokurova D. A. SORPTION OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY CELLULOSE SORBENT AGENT// From Chemistry Towards Technology Step-By-Step. 2022. Т. 3. № 1. С. 76-87.

УПРАВЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ АДСОРБЦИИ Cr(VI) ПУТЕМ НАПРАВЛЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИИ

Воронов И.А., Разговоров П.Б.

Воронов И.А., Разговоров П.Б. – Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль, Россия, voronovia@ystu.ru.

Активность нефтегазовых и металлургических предприятий приводит к аккумуляции в сточных водах высокотоксичных соединений Cr(VI) [1, 2]. Характерно, что традиционные сорбционные технологии с использованием активированных углей ограничены недостаточной селективностью. Природные алюмосиликаты (отечественные глины и диатомиты в порошковом виде) являются вполне привлекательной альтернативой [3, 4], однако их нативная форма требует направленного модифицирования поверхности. Вовлечение техногенных отходов, в частности, пылевидного отхода Череповецкого металлургического завода, также расширяет сырьевую базу для создания гибридных адсорбентов, концентрирующих на своей поверхности соединения тяжелых металлов из водных растворов. В настоящей работе теоретически обоснованы принципы создания и результаты использования органо-неорганических поглотителей Cr(VI) на основе отечественного сырья – порошковой зеленой глины (Московская обл.), диатомита (Ульяновская обл.) и пылевидного отхода Череповецкого металлургического завода (Вологодская обл.). Последний содержит преимущественно соединения железа (II, III) и ряда металлов с небольшим включением в состав примесных органических ингредиентов. Модифицирующим агентом для указанных соединений неорганических веществ (оксиды кремния, алюминия, калия, магния, железа и др.) служила янтарная кислота, группы которой, как предполагалось, обладают способностью к взаимодействию с соединениями хрома.

Показано, что для нативной зеленой глины, поверхность которой, согласно данным pK_a-спектроскопии, характеризует наличие нейтральных и кислотных центров Бренстеда, максимальная степень извлечения Cr(VI)

из водных сред (41,4%) достигается при pH ≈ 6,4 уже в течение 30 мин. Термическая активация при 700 °C приводит к дегидратации и росту (с 55 до 64 $м^2$/г) удельной поверхности данного адсорбента, смещению точки нулевого заряда. При этом оптимум сорбции при pH 6,7–6,8 и удаление из раствора до 63,8% вышеуказанных опасных соединений достигается при доминировании электростатического механизма притяжения анионов хрома (в виде дихроматов) поверхностью алюмосиликатов.

Принципиально иная картина наблюдается при создании органо-неорганического гибридного адсорбента, получаемого обработкой алюмосиликата 6%-м раствором янтарной кислоты. Анализ pK_a-спектров подтвердил прививку карбоксильных групп и изменение концентрации на поверхности активных центров Льюиса [6]. Хотя итогом модифицирования является снижение удельной поверхности (до 38 $м^2$/г), привитые карбоксильные группы выступают дополнительными центрами комплексообразования. При pH, близком к pK_a карбоксильных групп, происходит эффективное связывание форм хрома. Этим объясняется сдвиг оптимума сорбции в кислую область pH = 3,3–3,7 и замедление процесса до 60–120 мин.

Эффект гибридизации ярко проявился при извлечении Cr(VI) путем введения в растворы 1–5 масс.% активированного отхода Череповецкого металлургического завода (Вологодская обл.). Его обработка янтарной кислотой привела к росту адсорбционной емкости с 1,72 до 2,12 мг/г, а степень извлечения загрязнителя после фильтрации достигла 91% (при pH 3,3). Этому способствовали высокая аффинность шероховатой поверхности отхода к анионам органической кислоты и присутствие катионов переходных металлов (Fe, Zn, Cu), усиливающих комплексообразование.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в разработке принципов конструирования гибридных органо-неорганических адсорбентов, применяемых для извлечения соединений тяжелых металлов из водных сред предприятий химического и электрохимического профиля. Природа неорганической матрицы определяет способность к закреплению модификатора, а проведение термо- и кислотной обработки позволяет управлять механизмом адсорбции при подборе pH среды, подходящем для технической реализации процесса. Отработанные осадки предлагается использовать в качестве основы антикоррозионных пигментов для композиционных окрасочных материалов [7].

Литература:

[1] Sulyman M., Namiesnik J., Gierak A. // Polish Journal of Environmental Studies. 2017. No. 26. P. 479-510.

[2] Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V. et al. // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018. Vol. 148. P. 702-712.

[3] Разговоров П.Б., Игнатьев А.А., Абрамов М.А., Нагорнов Р.С. // Умные композиты в строительстве. 2020. Т. 1. № 1. С. 10-26.

[4] Кошелев А.В., Скиданов Е.В., Тихомирова Е.И. // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 158-172.

[5] Chakroun S., Herchi M., Mecht W., Gaied M.E. // Environmental Science and Pollution Research. 2017. Vol. 42. No. 28. P. 22557-22569.

[6] Бельчинская Л.И., Хохлов В.Ю., Тхи Лы Иен и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 274-279.

[7] Калаева С.З., Макаров В.М., Маркелова Н.Л., Калаев Р.Э. // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. № 9. С. 10-13.

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУНЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НОРБОРНЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ. СТЕРЕОХИМИЯ, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ

Замалютин В.В., Окунева Е.В., Флид В.Р.

МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им М.В. Ломоносова, Россия, Москва, zamalyutin@mail.ru, vitaly-flid@yandex.ru

Ненасыщенные соединения норборненовго ряда являются универсальными и доступными субстратами, обладающими уникальной бициклический структурой, часть энергии напряжения которой передается на внутрициклическую двойную связь. Селективное гидрирование этих насыщенных карбоциклических алкенов и диенов с сохранением напряженного углеродного каркаса является важной фундаментальной и прикладной задачей. Знание его закономерностей открывает широкие возможности для последующей модификации структуры таких соединений, качественной и количественной оценки относительной реакционной способности кратных связей. Использование различных синтетических приемов позволяет разрабатывать уникальные стратегии получения карбоциклических структур [1, 2].

Для рассмотрения влияния различных функциональных групп на реакционную способность норборненовой связи проводилось жидкофазное гидрирование норборнена и широкого спектра его замещенных производных: *E*/*Z*-5-этилиден-2-норборнен (*E*/*Z*-ЭНБ), *эндо*/*экзо*-бутил-5-норборнен-2-карбоксилат (эндо/экзо-НБА) и *эндо*/*экзо*-2-бутилнорборнан (эндо/экзо-БНБ). Эти объекты обладают интересной стереохимией, представляют собой смеси E/Z- и *эндо*/*экзо*-изомеров в определенном массовом соотношении, зависящий от способа и условий получения веществ. Важно отметить, что это соотношение сохраняется в ходе опыта

не только для исходных веществ, но и для продуктов реакции.

Согласно результатам проведенных исследований, оптимальным катализатором гидрирования следует признать мезопористый «корочковый» палладиевый катализатор с достаточно низким содержанием активного компонента – 0,25 % масс. Pd/ γ-Al_2O_3 (ПК-25). Для определения наблюдаемой энергии активации норборненовой связи процесс проводился в интервале температур 25 – 75 ^oC при атмосферном давлении водорода в среде *н*-декана. Такой растворитель выбран для исключения возможного разбавления водорода парами растворителя. Доказательством кинетического режима является установление изотопного эффекта и его оценка в опытах по дейтерированию субстратов. Для *эндо*- и *экзо*-НБА он составляет около 1,5. Для всех соединений стадия гидрирования норборненовой связи имеет нулевой порядок по субстрату и первый по водороду.

Влияние различных заместителей на скорость гидрирования норборненовой связи излучалось путем сравнения констант скорости гидрирования замещенных норборненов с незамещенным. По существенному ослаблению и смещению на ~10 $см^{-1}$ в высокочастотную область полосы валентных колебаний C=O сложноэфирной группы в экзо/эндо-НБА и продуктах его гидрирования, предварительно нанесенных на катализатор, было доказано дополнительное связывание бутилкарбоксилатной группы с поверхностью палладия. Наличие этой группы способствует повышению наблюдаемой энергии активации норборненовой связи (до 40 кДж/моль) по сравнению с остальными норборненами (15 – 25 кДж/моль) [1, 2]. Донорная же алкильная группа в *эндо/экзо*-БНБ ускоряет процесс гидрирования за счет быстрой десорбции продукта гидрирования с поверхности катализатора (15 кДж/моль). С помощью дейтериевой метки с привлечением ЯМР-спектроскопии была доказана *экзо*-координация норборненового фрагмента к поверхности палладиевого катализатора [3].

Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках проекта №23-73-00123

Литература:

[1] Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 1169-1205.

[2] Замалютин В.В., Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Ничуговский А.И., Окунева Е.В. //Катализ в промышленности. 2025. Т. 25. С. 59 – 82.

[3] Nichugovskiy A.I., Zamalyutin V.V., Flid V.R., Cheshkov D.A. // Magnetic Resonance in Chemistry. 2026. P. 1 – 11.

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО_КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Конюхов В.Ю., Щербина Н.А., Кудряшов Н.И.

Конюхов В.Ю., Щербина Н.А.- НИЯУ (МИФИ) volkon_1@mail.ru
Кудряшов Н.И. - РХТУ имени ДИ. Менделеева, Москва

Термокинетический метод достаточно широко применялся для исследования кинетики гетерогенно-каталитических реакций во второй половине XX века, но в новом 21 веке практически полностью забыт. Теоретические основы этого кинетического метода были разработаны в трудах Лившица В.С., Франк-Каменецкого Д.А., Розовского А.Я. и т.д. [1-3] Практически этот метод применялся одним из авторов тезисов [4-5] для исследования кинетики глубокого окисления некоторых органических веществ.

Суть метода заключается в определении т.н. критической температуры воспламенения $T_к$ (с нее начинается нестационарный режим протекания экзотермической реакции) в зависимости от условий проведения реакции. Для установления порядка реакции по реагенту получают зависимость $T_к$ от его концентрации N (молярной доли в газовой фазе) при постоянной массовой скорости потока G[5]. Полученные данные представляют в координатах ($\lg\delta + 2\lg T_к + E/19{,}147T_к$) от lgN [1-3], порядок реакции n определяют из тангенса угла наклона прямой. Здесь δ - безразмерный параметр:

$$\delta = (1 + RT_к/E + (RT_к/E)^2)/e,$$

R - универсальная газовая постоянная, e - основание натурального логарифма.

Для определения энергии активации реакции E получают зависимость критической температуры воспламенения $T_к$ от массовой скорости потока G при постоянной N. Полученные данные представляют в координатах ($0.65\lg G + 2\lg T_к$) от $1/T_к$ [1-3]. Величину энергии активации вычисляют из тангенса угла наклона прямой.

Следует учитывать, что применение термокинетического метода для обработки опытных данных возможно, если зависимость коэффициента теплоотдачи α от G может быть аппроксимирована степенной функцией с показателем степени близком к $m = 0{,}65$. Это означает, что полученные опытные данные по зависимости $T_к$ от G должны линеаризоваться в координатах ($\lg\delta + 2\lg T_к + E/19.147T_к$) от $\lg G$ с тангенсом угла наклона прямых близком к 0,65.

В работах [4-5] указанное условие выполнялось, что позволило определить кинетические параметры реакций глубокого окисления этанола, бутанола, формальгликоля (1,3-диоксолан) и т.п. на

алюмоплатиновом катализаторе, согласующиеся с литературными данными.

1. Лившиц В.С. Методы термокинетического анализа химических реакций// Успехи химии. 1968. Т. 37. Вып. 10. С. 1880.
2. Каган Ю.Б., Розовский А.Я., Слинько М.Г., Пономаренко А.Т.// Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С.920.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.:, Наука. 1967.
4. Конюхов В.Ю., Читава В.Э., Наумов В.А. //Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. Вып. 2. С.288.
5. Конюхов В.Ю., Читава В.Э., Наумов В.А. //Кинетика и катализ, 1993. Т. 34. N 2, С. 319.

ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖЕЛЕЗОХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

М.М. Куликов[1], Р.Н. Румянцев[1], Н.А. Овчинников[1], Т.Е. Строганова[1], Н.Е. Гордина[1], Ле Тхи Май Хыонг[2], Данг Чан Тхо[3]

[1]Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем, Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия
[2]Центр по ядерному обучению, Вьетнамский институт атомной энергии, г. Ханой, Вьетнам
[3]Институт энергетических технологий Ханойского университета науки и технологий
E-mail: rnr86@ya.ru

Конверсия монооксида углерода водяным паром является ключевой стадией в технологиях получения водорода, аммиака и метанола. Железохромовые катализаторы среднетемпературной конверсии CO традиционно синтезируются методом осаждения гидроксидов с последующей термообработкой. В последние годы перспективным направлением считается механохимический синтез, позволяющий формировать высокодисперсные системы с развитой поверхностью. Кроме того, использование металлического железа в качестве исходного сырья открывает возможности для ресурсосберегающих технологий и переработки вторичных материалов. Однако влияние предэксплуатационной активации на свойства таких катализаторов

практически не изучено, хотя именно в процессе восстановления формируется активная магнетитная фаза.

Целью работы является комплексное исследование влияния восстановительной предэксплуатационной активации на физико-химические свойства железохромового катализатора, синтезированного механохимическим методом из металлического железа и щавелевой кислоты.

Катализатор состава 93 % Fe_2O_3 / 7 % Cr_2O_3 (масс. %) получали двухстадийным механохимическим синтезом: активация порошка железа с щавелевой кислотой в ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (930 мин$^{-1}$, 60 мин) с образованием оксалата железа, совместная активация с Cr_2O_3 (5 мин) и прокаливание при 450 °C. Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), мессбауэровской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота (BET) и температурно-программируемого восстановления (ТПВ). Каталитическую активность измеряли на проточной установке в интервале 360–460 °C при давлении 0,15 МПа, объёмной скорости 3500 ч$^{-1}$ и соотношении пар/газ = 0,8.

РФА показал, что в исходном образце присутствуют α-Fe_2O_3, Fe_3O_4, CrO_3 и $FeCr_2O_4$. После восстановления рефлексы гематита и триоксида хрома исчезают, появляются фазы Fe_3O_4 и FeO, при этом фаза $FeCr_2O_4$ сохраняется, демонстрируя высокую структурную стабильность. Мессбауэровская спектроскопия подтвердила полное превращение гематита (61 % атомов Fe) в магнетит: доля Fe_3O_4 возросла с 23 % до 77 %. Содержание нестехиометрических кластеров увеличилось с 4 % до 16 %, что свидетельствует о формировании дефектной структуры с повышенной реакционной способностью. Парамагнитная фаза снизилась с 9 % до 5 %, металлическое железо отсутствовало, что указывает на отсутствие перевосстановления.

Текстурный анализ выявил незначительный рост удельной поверхности (с 61,6 до 64,6 м²/г) и объёма пор (с 0,106 до 0,124 см³/г). Произошло перераспределение порового пространства: доля пор диаметром 14,9 нм возросла с 35,6 % до 49,4 %, тогда как мелкие поры (3,5 и 4,4 нм) сократились. Размер областей когерентного рассеяния остался практически неизменным (347 – 352 Å), что свидетельствует об отсутствии рекристаллизации и сохранении высокодисперсной структуры.

ТПВ-спектр продемонстрировал многостадийный механизм восстановления. Основной максимум поглощения H_2 при 278 °C соответствует восстановлению α-Fe_2O_3 до Fe_3O_4. Высокотемпературный пик при 700 °C обусловлен восстановлением Fe_3O_4 и $FeCr_2O_4$ до FeO, при этом полное превращение хромита не происходит даже при 840 °C, что коррелирует с данными РФА.

СЭМ-исследование показало, что восстановление сопровождается укрупнением агломератов (с 5 – 25 мкм до 15 – 80 мкм) за счёт твёрдофазной перекристаллизации, однако размер первичных агрегатов (0,5 – 1 мкм) и кристаллитов остаётся стабильным.

Каталитические испытания установили, что температура зажигания катализатора составляет 340 – 360 °C. Максимальная степень превращения CO достигается при 440 °C и составляет 70,16 % с остаточным содержанием CO 3,73 об.%, что удовлетворяет промышленным требованиям (менее 4 %).

Таким образом, предэксплуатационное восстановление катализатора, полученного механохимическим синтезом из металлического железа, обеспечивает формирование активной магнетитной фазы (77 % Fe_3O_4) при сохранении высокодисперсной структуры (Dокр ≈ 350 Å) и развитой поверхности (Sуд = 64,6 м²/г). Увеличение доли нестехиометрических кластеров до 16 % создаёт дополнительные активные центры. Каталитическая активность (70,16 % при 440 °C) соответствует промышленным стандартам. Результаты подтверждают перспективность механохимического синтеза с использованием металлического железа для создания эффективных ресурсосберегающих каталитических систем.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2024-481).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТОМ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ: РОЛЬ pH И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Меретин Р.Н.

Меретин Р.Н. ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева», Российская Федерация, Астрахань, roman_meretin@mail.ru

Изменение pH раствора в значительной степени влияет на величину сорбции катионов металлов, так как определяет степень диссоциации функциональных групп и заряд поверхности сорбента, а также формы нахождения металлов в растворе.

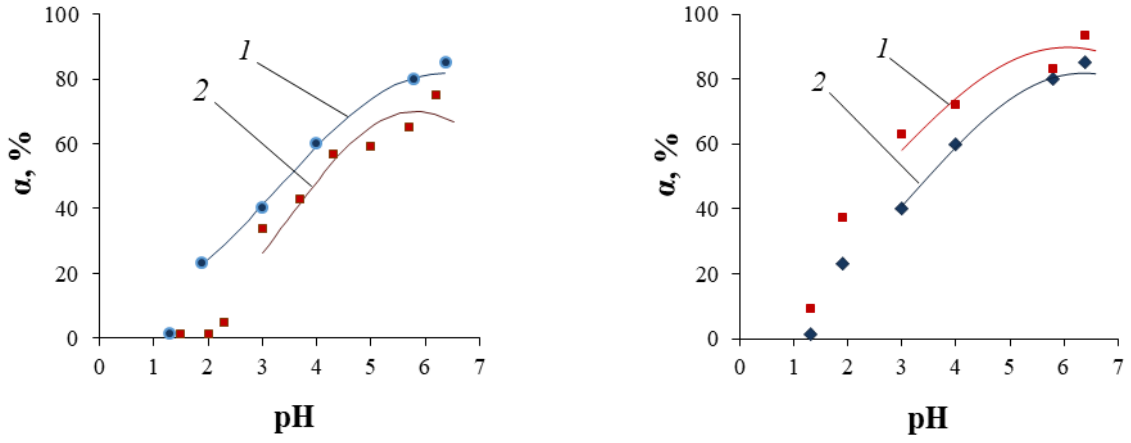
Изучение влияния pH среды на сорбцию ионов Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} осуществлялось экспериментальным путём из растворов солей с концентрацией по металлу 0,03 мМ, модуль раствор/сорбент -100 см³/г.

Сорбент представляет собой материал, полученный в результате термической обработки рисовой шелухи в условиях недостатка кислорода с последующей активацией путём погружения в водную фазу и в раствор уксусной кислоты [1].

Целью работы являлось исследование влияния кислотности среды на состояние сорбционных центров сорбента и эффективность извлечения ионов тяжёлых металлов, определение оптимальных для данной гетерофазной системы значений pH, при которых сорбционная ёмкость сорбента достигает максимума.

Эффективность процесса сорбции оценивалась по величине сорбционной ёмкости при различных значениях pH раствора. Начальную и конечную концентрации ионов металлов в растворе определяли фотометрическим методом с использованием органического реагента.

На рис. 1 показана зависимость степени извлечения сорбентом ионов тяжёлых металлов различного уровня токсичности от величины pH раствора. В частности, на рис. 1*а* данная зависимость относится к металлам, которые оказывают токсическое воздействие при превышении уровня допустимых концентраций - медь (II), цинк (II), на рис. 1*б* представлены металлы – «супертоксиканты» – свинец, кадмий – одни из самых опасных и высокотоксичных элементов, для которых значения ПДК в различных объектах окружающей среды крайне низкие. Чтобы наиболее точно установить положение максимума, для экспериментальных точек были построены огибающие кривые как графики функции с максимальным коэффициентом детерминации R^2.



а *б*

Рис. 1. *Зависимость степени извлечения от pH раствора (C_0 = 0,03 мМ) для: а – умеренно токсичных ионов (1 - Zn^{2+}, 2 - Cu^{2+}); б – высокотоксичных ионов (1 - Pb^{2+}, 2 - Cd^{2+}). Кривые аппроксимированы полиномом 2-й степени ($R^2 \geq 0,97$).*

В целом, согласно рис. 1, функциональная зависимость степени сорбции от pH раствора имеет сложный характер. Отмечено увеличение сорбции ионов тяжёлых металлов с ростом pH в интервале от 1 до 6,5. Такая зависимость сорбции катионов от pH водной фазы связана с изменением состояния металлов в водной среде. Экспериментально

наблюдаемый характер влияния кислотности водной фазы на сорбцию ионов тяжёлых металлов сорбентом объясняется также изменением состояния сорбционных центров в зависимости от pH раствора.

Анализ кривых (рис. 1) выявил три характерных области сорбции в кислой среде, различающиеся механизмами взаимодействия ионов с сорбентом:

pH 1.0–2.0 – сорбция минимальна из-за конкуренции ионов H^+ с ионами металлов за отрицательно заряженные группы сорбента (–COO^-, –O–, –Si–O^-).

pH 2.0–5.5 – рост сорбции связан с освобождением сорбционных центров при снижении концентрации протонов.

pH 5.5–6.5 – максимум сорбционной ёмкости обусловлен полной диссоциацией функциональных групп сорбента.

Детальный анализ кривых позволил точно определить pH максимумов сорбционной ёмкости для каждого иона.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что оптимальный диапазон pH для сорбции составляет 5,5-7,0. Максимумы достигаются при: Zn^{2+} – 6.38, Cu^{2+} – 5.82, Pb^{2+}– 6.21, Cd^{2+} – 6.42. В этой области функциональные группы сорбента переходят в координационно - активную форму, а осаждение гидроксидов и основных солей металлов ещё маловероятно. Дальнейшее повышение pH нецелесообразно из-за выпадения металлов в осадок.

Литература:

1. Меретин, Р. Н. Закономерности процесса сорбции ионов тяжёлых металлов углерод-минеральным сорбентом, полученным из рисовой лузги / Р. Н. Меретин, Т. Е. Никифорова, А. Е. Панасенко // Журнал физической химии. — 2025. — Т. 99, № 10. — С. 1744–1755.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Никитин К.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю.

Никитин К.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. – Иваносвский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, e-mail kirillnikitin09@gmail.com

Катализаторы на основе никеля широко применяются в процессах гидрирования благодаря высокой активности и доступности. Одним из перспективных методов их синтеза является механоактивация, позволяющая за счет механического воздействия интенсифицировать

процесс нанесения активной фазы на носитель и модифицировать её структурно-морфологические характеристики. В данной работе для получения катализаторов использовалась механоактивация смеси гексагидрата нитрата никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и силикагеля (SiO_2) в планетарной мельнице, приводящая к гомогенному распределению соли по поверхности носителя. Ключевым этапом последующей термической обработки является прокаливание промежуточного соединения для разложения соли и формирования активной оксидной или металлической фазы. Термогравиметрический анализ (ТГА) применялся для исследования кинетики разложения нанесенной соли и определения оптимального температурно-временного режима прокаливания. На (рис. 1) представлены типичные термогравиметрические кривые (ТГ) для исходной соли ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и её смеси с силикагелем после механоактивации.

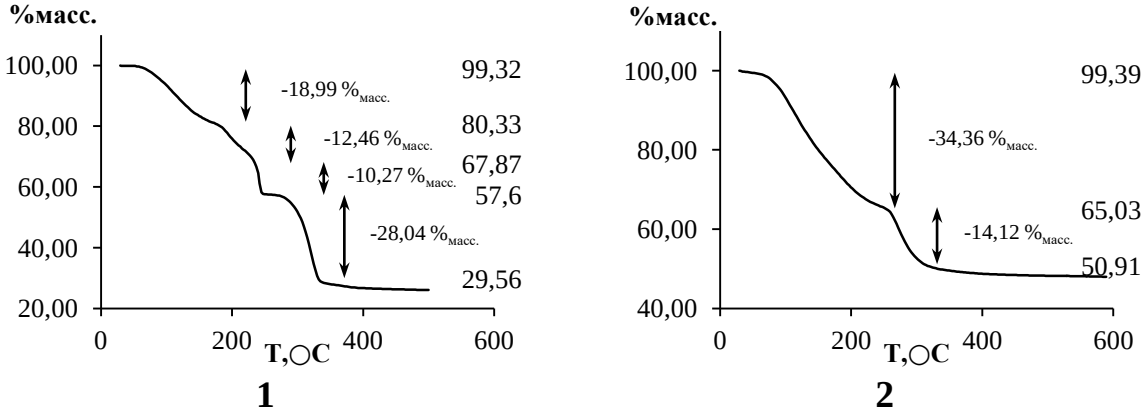


Рис. 1. *Термогравиметрические кривые:* ***1*** *- чистый ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$);* ***2*** *- активированная смесь ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)/силикагель.*

В случае активированной смеси с силикагелем процесс разложения смещается в область более низких температур, что свидетельствует о диспергировании соли и увеличении её реакционной способности вследствие механоактивации. Полное разложение соли с образованием термостабильного остатка завершается к 400 °C. Полученные данные позволяют определить оптимальный температурный режим прокаливания промежуточного соединения в интервале 350–400 °C, обеспечивающий полное удаление нитрат-ионов и предотвращающий спекание активной фазы.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с координационным планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2026.

ОБРАЗОВАНИЕ КАРВАКРОЛА ИЗ КАРВОНА на Pd/Al_2O_3, Au/Al_2O_3 В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Сальникова Н.В., Прозоров Д.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия
**E-mail: osadchayatyu@gmail.com*

Реакции гидрирования являются одними из наиболее важных процессов в химической промышленности. Для проведения реакций гидрирования используется два типа реакторов: периодического действия и проточные. В работе исследовано жидкофазное гидрирование карвона на нанесённых палладиевом и золотом катализаторах (1,1% Au/Al_2O_3) в температурном интервале 323–573 К при давлении водорода до 35 атм в проточном режиме. Карвон, содержащий карбонильную группу и эндо- и экзо-олефиновые связи, представляет собой сложный объект для селективного каталитического присоединения H_2 вследствие различной реакционной способности указанных акцепторов водорода, а также возможной изомеризации. Целью работы являлось повышение селективности образования карвакрола – ценного промежуточного продукта и функционального ингредиента для парфюмерной, косметической и фармацевтической промышленности. В работе [1] показано, что в присутствии катализатора Au/Al_2O_3 при 573 К и атмосферном давлении водорода в реакторе периодического действия селективность по карвакролу достигает 60%. Результаты демонстрируют потенциал применения катализатора Au/Al_2O_3 для эффективного и селективного гидрирования и изомеризации карвона в промышленности. Настоящее исследование может стать основой для разработки новых технологий получения карвакрола, карвеола и дигидрокарвона в проточном реакторе.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2026.

Список литературы

1. Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Никитин К.А. Образование карвакрола в ходе гидрирования карвона на Au/Al_2O_3 // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2026. Т. 85. №. 1. С.

КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Покровская Е.А., Смирнов Е.П., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Шахов Д.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, lispokr@yandex.ru

Рентгеновскую дифракцию традиционно используют для анализа фазового состава и структуры катализаторов и адсорбентов на основе металлов и их оксидов. Инфракрасную спектрометрии также возможно применять для изучения характеристик катализаторов, нанесенных на различные подложки, однако при ее применении обычно ограничиваются лишь качественным определением модификации подложки катализатора на основе оксида алюминия. В работе [1] демонстрируется возможность оценки параметров, характеризующих степень кристалличности конденсированных фаз с использованием ИК-спектров.

Цель работы – исследование возможности оценки степени кристалличности никелевых и медных катализаторов, нанесенных на α- и γ-Al_2O_3, на основе анализа данных инфракрасной спектрометрии.

В качестве источника меди использовался медно-аммиачно-карбонатный раствор (МАКР) состава $[Cu(NH_3)_4 \cdot CO_3] \cdot [Cu(NH_3)_4 \cdot (OH)_2]$, содержащий 103,4 г (Cu)/л. В качестве источника никеля использовался гексагидрат нитрата никеля(II). Рентгеновскую дифрактометрию проводили на приборе Bruker D8 Advance с использованием CuKα-излучения (λ = 0.15406 нм, напряжение 40 кВ, ток 20 мА, диапазон углов 2Θ = 10°-90°, скорость сканирования – 3°/мин, шаг – 0.01°). Идентификация фаз осуществлялась по данным баз МИНКРИСТ и American Mineralogist Crystal Structure Database. ИК-спектры регистрировались на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP в диапазоне 350-4000 $см^{-1}$. Оценку степени кристалличности по ИК-спектрам проводили по аналогии с методикой [1]. Критерием корректности служило совпадение результатов с данными рентгеновской дифрактометрии.

В результате были определены полосы, отражающие упорядоченность кристаллической структуры. При анализе нанесенных катализаторов следует учитывать, что полученные значения отражают кристалличность именно оксида металла, а не подложки.

В таблице 1 приведены текстурные свойства каталитических систем (удельная поверхности, пористость и ОКР), а также рассчитанные степени кристалличности, полученные на основании экспериментальных данных рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

Таблица 1. Текстурные характеристики и степень кристалличности катализаторов

№	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	ОКР, нм	ε*	Кр**, %	Кр***, %
1	82,1±1,1	0,077	2,88	-	-	-
2	260±4,1	0,520	3,73	0,018	100	100
3	206,0±2,0	н.д.	4,45	0,015	42	35
4	226,4±2,9	н.д.	4,30	0,016	51	34
5	243,2±4,0	0,300	3,53	0,028	45	36
6	224±0,2	0,287	6,06	0,011	48	36
7	130±0,2	0,176	41,06	0,002	100	100
8	121±1,0	0,156	39,91	0,003	75	99
9	33,4±0,2	0,018	39,47	0,002	93	98
10	55,1±0,2	н.д.	35,32	0,002	91	99
11	57,5±0,2	н.д.	4,188	0,016	91	99

Примечания:

* – микродеформации по данным рентгеновской дифракции;

** – степень кристалличности по данным рентгеновской дифракции;

*** – степень кристалличности по данным ИК-спектроскопии.

Проведённое исследование подтвердило возможность использования ИК-спектроскопии для оценки степени кристалличности активных компонентов катализаторов, нанесённых на носители из α- и γ-Al_2O_3. Установлено, что степень кристалличности оксидов меди и никеля, рассчитанная по интенсивности характерных полос в ИК-спектрах, согласуется с результатами рентгеновского анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2026.

Литература:

[1] Shukla D.B., Pandya V.P. // J. Chem. Technol. Biotech. 1989. Vol. 44. № 2. P. 147-154.

СВОЙСТВА МАГНЕЗИОХРОМИТА $MgCr_2O_4$, ПОЛУЧЕННОГО СООСАЖДЕНИЕМ

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Хренов Д.В., Галайко А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, zyanata@mail.ru

Магнезиохромит привлекает большое внимание из-за своих уникальных физико-химических свойств и огромных технологических

возможностей. Выбранный метод синтеза соосаждением экономичен, позволяет получать сложные оксиды, достичь однородного перемешивания компонентов, регулировать гомогенность, размеры частиц, удельную площадь поверхности порошков и др. Сведения о свойствах соосажденного $MgCr_2O_4$, включая данные по фотокатализу и адсорбции, весьма немногочисленны, поэтому нами была предпринята попытка синтезировать данное соединение и оценить его фотокаталитические свойства.

Нами были использованы два варианта соосаждения гидроксидов из смешанных растворов нитратов магния (0,15 М) и хрома (0,3 М):

1) соосаждение аммиаком: $Mg(NO_3)_2 + 2Cr(NO_3)_3 + 8NH_4OH = Mg(OH)_2\downarrow + 2Cr(OH)_3\downarrow + 8NH_4NO_3$;
2) соосаждение карбамидом: $Mg(NO_3)_2 + 2Cr(NO_3)_3 + 4CO(NH_2)_2 + 12H_2O = Mg(OH)_2\downarrow + 2Cr(OH)_3\downarrow + 8NH_4NO_3 + 4CO_2\uparrow$.

По данным рентгенофазового анализа продукт соосаждения в обоих вариантах был рентгеноаморфным, а значит, обладал высокой реакционной способностью. Признаки слабо закристаллизованного хромита магния появлялись при 400 °С. При этом присутствовали небольшие пики, соответствовавшие Cr_2O_3. Начиная с 500 °С, дифрактограммы не содержали рефлексов свободных оксидов. Не обнаружена также фаза хромата магния Mg_2CrO_4. Обжиг смешанных гидроксидов при 700-800 °С давал мономинеральный продукт – магнезиохромит $MgCr_2O_4$. Дифрактограммы для прекурсоров, осажденных аммиаком и карбамидом, практически идентичны. Сравнение этих данных с ранее полученными [1] для керамического синтеза при 800 и 1150 °С из реактивных гидроксидов показало, что использование соосажденного вещества является более эффективным. Твердофазная реакция даже после обжига даже при 1150 °С давала продукт, содержавший оксид хрома Cr_2O_3. При прокаливании (1150°С) средний размер областей когерентного рассеяния, нм, составил для продукта: осажденного аммиаком – 23,2; осажденного карбамидом – 20,4; полученного твердофазным синтезом из гидроксидов – 44,3.

Эндотермические эффекты на кривой ТГА (рис. 1) указывали на ступенчатое отщепление воды: до ~150 °С – удаление адсорбционной и гидратной воды; резкое уменьшение массы с экстремумами при 195 °С и 295 °С, соответствовавшими переходам $Cr(OH)_3 \rightarrow CrOOH$ и $Mg(OH)_2 \rightarrow MgO$. Обезвоживание продукта до оксидов MgO и Cr_2O_3 продолжалось до ~450 °С. Отсутствие эффектов при 378 и 460°С, отвечавших за переходы $CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3$ и $MgCrO_4 \rightarrow MgCr_2O_4$ [2], свидетельствовало о том, что соединения Cr(VI) в изученных условиях не образуются. Слабый растянутый экзотермический пик при ~810°С (со ступенькой при 765 °С), не сопровождавшийся изменением массы, был отнесен к образованию и кристаллизации магнезиохромита $MgCr_2O_4$.

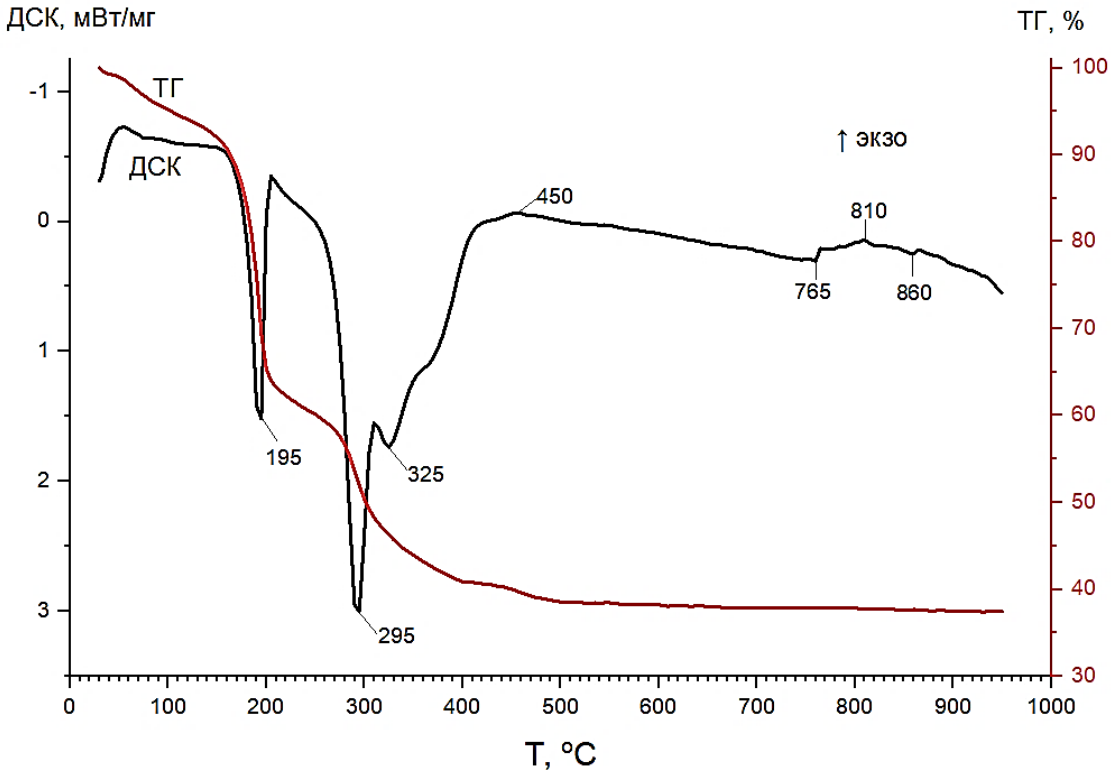


Рис. 1. *Термический анализ продукта соосаждения в виде гидроксидов аммиаком*

Четко выраженные полосы пропускания (644 и 526 $см^{-1}$) на ИК-спектре продукта, осажденного аммиаком, после обжига при 700 °С свидетельствовали о формировании характерной для шпинели структуры.

Полученные порошки имели высокую удельную площадь поверхности ($м^2/г$) по БЭТ: 52,5 при осаждении аммиаком и 66,7 при осаждении карбамидом. Эти величины превышали значения для магнезиохромита, синтезированного золь-гель методом (~34 $м^2/г$) [3].

Для оценки фотокаталитических свойств синтезированного магнезиохромита была выбрана реакция разложения родамина 6Ж, чтобы иметь возможность сопоставить данные для образцов магнезиохромита, полученных нами соосаждением и золь-гель методом [3]. Фотокаталитическую активность изучали спектрофотометрически при облучении ультрафиолетом красителя в суспензии исследуемого порошка магнезиохромита. Интенсивность максимума поглощения родамина 6Ж при ~555 нм понижалась с увеличением времени облучения. Эффективная константа скорости фотокатализа k была рассчитана по уравнению псевдопервого порядка ($\ln(C/C_o) = -k\tau$, где τ – время): $(8.6 \pm 0.5)\cdot 10^{-2}$ $мин^{-1}$. Показано (рис. 2), что вид осадителя гидроксидов практически не влияет на эффективность деструкции красителя. Для сравнения: использование в качестве фотокатализатора аналогичной шпинели, полученной путем прокаливания геля, который образовывался при добавлении оксида пропилена к этанольному раствору, содержащему $MgCl_2\cdot 6H_2O$ и $CrCl_3\cdot 6H_2O$ [3], приводило в 30 % и 92,5 % деградации того же красителя

за 30 и 150 мин облучения. Аналогичная константа скорости псевдопервого порядка составляла $9{,}9 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$. Следовательно, магнезиохромит, полученный соосаждением, проявил более высокие фотокаталитические свойства.

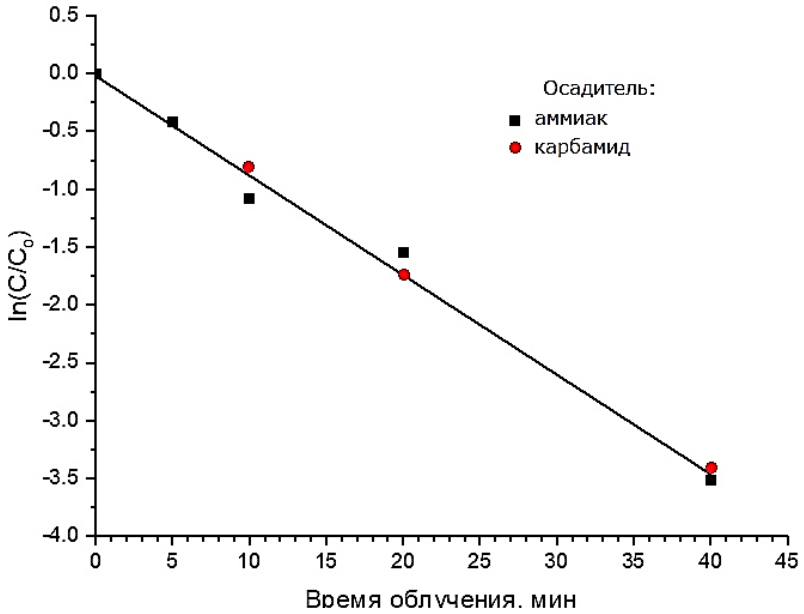


Рис. 2. *Снижение концентрации родамина 6Ж в процессе облучения ультрафиолетом в присутствии магнезиохромита, полученного осаждением аммиаком/карбамидом и прокаливанием при 700 °С*

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).

Литература:

[1] Kosenko N.F., Filatova N.V., Egorova A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 8. P. 96-102.

[2] El-Sheikh S.M., Rabbah M. // Thermochim. Acta. 2013. V. 568. N 13. P. 15-9.

[3] Tripathi V.K., Nagarajan R. // J. Am. Cer. Soc. 2016. V. 99. N 3. P. 814-818.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНАТА НАТРИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРА

Шахов Д.С., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Катализаторы различных крупнотоннажных реакций в большинстве случаев представляют собой нанесённые на подложку переходные металлы. В качестве подложек используют различные пористые материалы, обладающие инертностью по отношению к реагирующим веществам. С помощью подложки возможно регулировать такие физико-химические и эксплуатационные характеристики катализаторов, как величина площади удельной поверхности, пористость и прочность. Целью данной работы являлся синтез алюмината натрия и определение его основных характеристик.

Синтез проводили следующим образом: в колбе смешивали 50 г гидроксида натрия и 150 мл воды. После полного растворения гидроксида натрия, в раствор поштучно добавляли 10 гранул алюминия. После этого раствор выдерживали на водяной бане до полного растворения гранул. Далее раствор выпаривали при 85°С в течение часа, после этого повышали температуру до 150°С и выдерживали в течение 2 часов.

В работе были исследованы физико-химические и текстурные характеристики полученной подложки, с помощью рентгено-фазового анализа (рисунок 1) и низкотемпературной адсорбции азота.

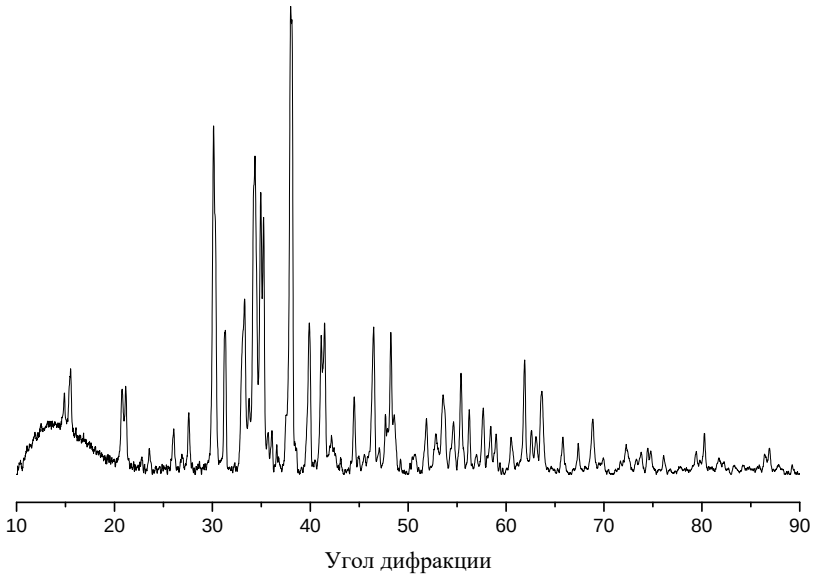


Рис. 1. *Дифрактограмма подложки для катализатора состава* $NaAlO_2$

В результате проведённой работы синтезировали образец алюмината натрия. Исходя из результатов рентгенофазового анализа, можно сделать вывод, что полученный образец обладает высокой степенью кристалличности. Данное заключение сделано на основании того, что пики, присутствующие на дифрактограмме, интенсивные и острые. Методом низкотемпературной адсорбции азота была получена величина

площади удельной поверхности, составившая 11 м^2\г. Имеющиеся в литературе данные [1,2] показывают, что подобными характеристиками обладают подложки, используемые для синтеза катализаторов реакций, протекающих в газовой фазе. Данные процессы не требуют наличия больших значений площади удельной поверхности и размеров пор. В этой связи было сделано предположение о возможности использования полученной подложки для синтеза катализаторов таких процессов, как дегидрирование пропан-бутановой смеси и разложение сероводорода, а так же в процессе газофазной полимеризации бутадиена [1,2].

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Литература

1. Высокотемпературные каталитические мембранные реакторы для процессов с участием водорода / О.К. Алексеева, С.Ю. Алексеев, Д.М. Амирханов, А.А. Котенко, М.М. Челяк, Б.Л. Шапир // Серия. Критические технологии. Мембраны – 2003. – №3 (19) – С. 20–31.
2. Салманов С.С. Влияние условий реакции на процесс газофазной полимеризации бутадиена в присутствии гетерогенизированнных кобальтдитиофосфатных катализаторов / С.С. Салманов. – Баку, Азербайджан: Институт Нефтехимических Процессов Национальной Академии Наук Азербайджана, 2019. – 37–43 с.

ПОЛУЧЕНИЕ α-Fe_2O_3 ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Смирнова А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, morgandvs37@gmail.com

Одним из самых распространенных металлов в мире является железо. Его мировое использование достигает 2 млрд тонн в год. Несмотря на большие запасы железоносных руд в настоящее время актуальным вопросом является добыча железа из вторичных источников. В число таких источников входят как уже перерабатываемые: отходы сталелитейного и металлообрабатывающего производства, так и перспективные и экологически важные, например переработка «красного шлама».

Красный шлам представляет собой железосодержащий отход производства алюминия методом Байера. Он может содержать в своем составе более 50 % железа, которое может быть переработано в полезные продукты. Однако в связи с особенностями процесса выплавки алюминия существуют трудности получения чистого оксида железа, что отрицательно сказывается на возможности его использования. Так использование оксида железа требует определенной степени его чистоты: строительная керамика – более 90 мас.%, техническая керамика – более 98,5 мас.%, сырье для катализаторов и адсорбентов – более 99,8 мас.%.

В работе была предпринята попытка получения чистого оксида железа из «красного шлама». Очистка происходила в несколько этапов. Вначале исходное сырье прокаливали при температурах от 300 до 1000 °С. Далее образец с наименьшим содержанием примесей выдерживали в азотной, серной и соляной кислотах. Аналогично со вторым этапом наилучший по количеству примесей образец подвергался осаждению из раствора с помощью 25 % водного раствора аммиака.

Проведенные в работе исследования текстурных характеристик синтезированных и промежуточных образцов показали возможность получения оксида железа (III) с чистотой достигающей 98,7% и величиной площади удельной поверхности порядка 15 $м^2$/г. Подобные характеристики позволяют использовать полученные продукты как компонент ферритовой керамики, либо в качестве сорбента углеводородов и сероводорода после процесса гранулирования.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481.

ЦИФРОВАЯ КОЛОРИМЕТРИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ И ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Телегин Ф.Ю., Сальникова Н.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия, e-mail: f.telegin@mail.ru

В работе лаборатории обнаружено, что катализаторы на основе оксида цинка (ZnO) после гидротермальной обработки приобретают визуально различимую окраску от белой до кирпично-красной. Это явление эмпирически связанно с повышенной фотокаталитической активностью. Красное смещение в окраске образцов объясняют появлением внутризапретнозонных состояний, обусловленных кислородными

вакансиями (V_O), однако в настоящее время отсутствует количественный и быстрый метод, позволяющий коррелировать цвет с плотностью дефектов и электронной структурой. В настоящей работе представлен комплексный подход, объединяющий цифровую колориметрию как развитый вариант оптической спектроскопии, основанный исключительно на изображениях, полученных с помощью смартфона или цифрового фотоаппарата.

Методика заключается в автоматическом выделении области порошка катализатора и извлечении координат цветового пространства CIELAB (a*, b*, L*) из стандартизированных RGB-изображений. На основе этих данных восстанавливается полный спектр диффузного отражения R(λ) в диапазоне 400–700 нм с использованием калиброванного обратного преобразования (осветитель D65, цветовое пространство sRGB). Полученные данные преобразуются в функцию Кубелки–Мунка F(R), аппроксимирующую поглощение для рассеивающих образцов. Далее с применением уравнение Тауца (Tauc) для непрямых переходов (корректно для вюртцитного ZnO с дефект-индуцированными переходами), оценена ширина оптической запрещенной зоны E_g.

Анализ графиков Тауца демонстрирует необычное поведение с двумя линейными участками:

- участок высоких энергий дает $E_g \approx 2{,}72$ эВ со средней корреляцией ($R^2 \approx 0{,}6–0{,}65$) (в литературе для чистого белого ZnO указывается ширина запрещенной зоны 3,18 эВ),

- средний участок (соответствующий кирпично-красному цвету) дает $E_g \approx 1{,}8–1{,}9$ эВ с высокой корреляцией ($R^2 \approx 0{,}8–0{,}99$).

Это двухкомпонентное строение является важным открытием: компонента 2,72 эВ присутствует во всех образцах (включая белые), тогда как компонента 1,8–1,9 эВ усиливается с ростом концентрации кислородных вакансий и напрямую коррелирует с интенсивностью красного цвета (значение a*). Это свидетельствует о том, что гидротермальная модификация формирует сложную электронную структуру, в которой кислородные вакансии создают дополнительные состояния внутри запрещенной зоны, а не просто сужают фундаментальный зазор.

Для пяти гидротермально модифицированных образцов ZnO установлены надежные линейные корреляции: a* vs. S_{BET} ($R^2 = 0{,}98$) и a* vs. размер кристаллитов ($R^2 = 0{,}94$, обратная зависимость). Эти зависимости подтверждают, что красный цвет обусловлен накоплением кислородных вакансий, что увеличивает удельную поверхность, уменьшает размер кристаллитов и вводит дополнительные электронные состояния в запрещенную зону. Образцы с минимальной эффективной шириной запрещенной зоны (≤1,8–1,9 эВ) демонстрируют высокую скорость разложения метиленового синего под действием видимого света,

что напрямую связывает колориметрические параметры с каталитической активностью.

Предложенный подход превращает визуальный образ в количественный диагностический инструмент: одно фотоизображение позволяет оценить удельную поверхность, размер кристаллитов, плотность дефектов и двухкомпонентную структуру оптической запрещенной зоны, обеспечивая возможность оперативного контроля качества и рационального проектирования катализаторов в промышленных условиях. Открытие двухкомпонентной структуры запрещенной зоны дает новые представления об электронной структуре дефектно-инженерного ZnO и закладывает основу для создания более эффективных фотокатализаторов, активных в видимой области спектра.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2024-0004.

СОДЕРЖАНИЕ

Алексеев А.А., Голубева О.Ю., Андреева О.М.
Получение объемных цеолитов путем перекристаллизации и геополимеризации природных и синтетических алюмосиликатов 6-9

Эльтеков А.Ю.
Синтез и применение кристаллических мезопористых кремнеземов в жидкостной хроматографии 9-10

Фокин И.Г., Семенцова Л.А., Дорофеева Т.В., Бабак В.Н., Квурт Ю.П. Чижов П Е., Седов И.В., Максимчук М.Э.
Кинетические закономерности окислительного дегидрирования этана в присутствии диоксида углерода на алюмохромовом катализаторе АОК-73-24 10-11

Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Яшкова Д.Н.
Дефторирование экстракционной фосфорной кислоты с применением кремнийоксиуглеродных адсорбентов, модифицированных оксидом алюминия 11-14

Гусев Г.И., Гущин А.А., Квиткова Е.Ю., Извекова Т.В., Хрущев Д.А., Ле Тхи Май Хыонг
Синтез феррата натрия из железосодержащих отходов и его использование для очистки воды в комбинированных плазмохимических процессах 14-17

Гусев Г.И., Гущин А.А., Квиткова Е.Ю., Хрущев Д.А., Мостова Е.М., Заварихин И.В.
Очистка воды от красителя метиленового синего с применением реактора диэлектрического барьерного разряда 17-20

Коровин М.А., Лебедев И.В.
Динамика поверхности катализатора сопряженного процесса конденсации-гидрирования метилэтилкеона 21-22

Лебедев И.В., Коровин М.А.
Разработка катализатора палладий/активированный уголь для получения высокооктановой добавки на основе 5-метил-3- 23-24

гептанона сопряжённым процессом конденсации-гидрирования метилэтилкетона
Лефедова О.В., Федорова А.А.
Роль сольватации при гидрировании стирола на скелетном никеле в индивидуальных растворителях 25-26

Липин А.А., Крисанова В.А.
Влияние технологических параметров процесса гранулирования методом окатывания на гранулометрический состав продукта 26-28

Максимчук М.Э., Кнерельман Е.И., Костин А.Ю., Шульга Ю.М.
Сорбционные свойства высокопористого углеродного материала NCM-R 28-31

Моисеева А.Р., Ларионов А.С., Яковлева Е.Д., Муштаков А.Г., Маркова Е.Б.
Металл-органический каркасный полимер типа HKUST-1 в поглощении BODIPY 32-35

Овчинников Н.Л., Яшин Д.В., Бутман М.Ф.
Фотокаталитическая активность допированного церием (III, IV) композита TiO_2-монтмориллонит 35-38

Сальникова Н.В., Смирнов Д.В.
Синтез каталитического хемосорбента на основе оксида цинка с добавками CuO/Cu 38-41

Севергина Е.С., Гусев Г.И., Румянцев Р.Н., Гущин А.А., Гордина Н.Е.
Влияние содержания железа на структуру и сорбционные свойства композита FE-ZSM-5, полученного СВЧ-гидротермальным методом 41-44

Смирнова А.А., Смирнов Д.В., Румянцев Р.Н.
Влияние химического состава на текстурные свойства медьцинкалюминиевого катализатора 44-46

Софронов А.Р., Никифорова Т.Е.
Получение гранулированного композиционного сорбента на основе хитозана 46-47

Usacheva T.R., Kuranova N.N., Prozorov D.A.
Catalysts based on nickel (II) complex with 1-aza-18-crown-6 for liquid-phase hydrogenation reactions in water-organic solvents 47-49

Вокурова Д.А., Никифорова Т.Е.
Зависимость сорбционных свойств модифицированного хитозана от pH среды 49-50

Воронов И.А., Разговоров П.Б.
Управление селективностью адсорбции Cr(VI)
путем направленного модифицирования поверхности алюмосиликатов
и техногенных отходов металлургии 50-52

Замалютин В.В., Окунева Е.В., Флид В.Р.
Жидкофазное гидрирование фунционализированных норборненовых соединений. Стереохимия, кинетика и механизм 52-53

Конюхов В.Ю., Щербина Н.А., Кудряшов Н.И.
Термокинетический метод исследования кинетики гетерогенно_каталитических реакций 54-55

Куликов М.М., Румянцев Р.Н., Овчинников Н.А., Строганова Т.Е., Гордина Н.Е. , Ле Тхи Май Хыонг, Данг Чан Тхо
Влияние восстановления на структурно-фазовые и каталитические характеристики железохромового катализатора конверсии монооксида углерода водяным паром 55-57

Меретин Р.Н.
Извлечение ионов тяжелых металлов сорбентом растительного происхождения: роль pH и оптимальные условия 57-59

Никитин К.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю.
Термогравиметрический анализ нанесенных никелевых катализаторов гидрирования, полученных методом механоактивации 59-60

Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Сальникова Н.В., Прозоров Д.А.
Образование карвакрола из карвона на Pd/Al_2O_3, Au/Al_2O_3 в проточном режиме 61

Покровская Е.А., Смирнов Е.П., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Шахов Д.С.
Кристалличность катализаторов гидрирования по данным ик-спектрометрии и рентгеновской дифрактометрии 62-63

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Хренов Д.В., Галайко А.А.
Свойства магнезиохромита $MgCr_2O_4$, полученного соосаждением 63-66

Шахов Д.С., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В.
Применение алюмината натрия в качестве носителя для катализатора 66-68

Смирнов Д.В., Прозоров Д.А., Смирнова А.А.
Получение α-Fe_2O_3 из железосодержащих отходов для изготовления ферритовой керамики 68-69

Телегин Ф.Ю., Сальникова Н.В.
Цифровая колориметрия при определении концентрации кислородных вакансий и ширины запрещенной зоны в модифицированных катализаторах на основе оксида цинка 69-71