

Новосибирский государственный технический университет
Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Сибирское отделение Российской Академии наук

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МАТЕРИАЛЫ
IX Международной Российско-Казахстанской
научно-практической конференции

г. Новосибирск, 25-27 мая 2023 г.

НОВОСИБИРСК
2023

УДК 620.22-419 : 66.08 + 66.02] (063)

X 463

Ответственный редактор

А.И. Апарнев

X 463 **Химические технологии функциональных материалов:**
материалы IX Международной Российско-Казахстанской научно-
практической конференции / отв. ред. А.И. Апарнев. – Новосибирск:
Изд-во НГТУ, 2023. – 328 с.

ISBN 978-5-7782-4948-6

В сборнике представлены материалы ежегодной научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов».

Для широкого круга специалистов, работающих в области химии и химической технологии, химического материаловедения, экологии.

УДК 620.22-419 : 66.08 + 66.02] (063)

ISBN 978-5-7782-4948-6

© Коллектив авторов, 2023

© Новосибирский государственный
технический университет, 2023

Novosibirsk State Technical University
Al Farabi Kazakh National University
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

CHEMICAL TECHNOLOGIES OF FUNCTIONAL MATERIALS

Proceedings of the IX International Russia-Kazakhstan
scientific-practical conference

Novosibirsk, May 25-27, 2023

NOVOSIBIRSK
2023

УДК 620.22-419 : 66.08 + 66.02] (063)

X 463

Executive editor

A.I. Aparnev

The book was prepared at the Department of chemistry
and chemical technology, Novosibirsk state technical University

X 463 **Chemical technologies of functional materials:** Proceedings of the
IX International Russia-Kazakhstan scientific-practical conference/Executive
ed. A.I. Aparnev. – Novosibirsk: NSTU Publisher, 2023. – 328 pp.

ISBN 978-5-7782-4948-6

The Proceedings contains materials of scientific-practical conference
«Chemical technologies of functional materials».

УДК 620.22-419 : 66.08 + 66.02] (063)

ISBN 978-5-7782-4948-6

© Composite authors, 2023
© Novosibirsk State
Technical University, 2023

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ КОНФЕРЕНЦИИ!

В этом году мы проводим IX Международную Российско-Казахстанскую научно-практическую конференцию «Химические технологии функциональных материалов», традиционно организуемую Новосибирским государственным университетом и Казахским национальным университетом им. Аль-Фараби. В качестве соорганизаторов конференции выступил Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. Эту, уже девятую по счету, конференцию мы проводим в Новосибирске, – крупном промышленном и культурном центре России, столице сибирской науки.

Тематика конференции охватывает широкий круг проблем, включающих научные основы процессов синтеза, модификации и изготовления функциональных материалов, исследование характеристик новых функциональных материалов, экологические аспекты получения функциональных материалов, процессы и аппараты химических технологий, физико-химические исследования каталитических процессов и катализаторов нефтехимии и нефтепереработки. В программу конференции включены пленарные и ключевые доклады известных специалистов из научно-исследовательских и образовательных учреждений России и Казахстана, занимающихся проблемами, связанными с синтезом, исследованием свойств новых материалов, а также с разработкой новых химических технологий.

Конференция является удобной научной площадкой для дискуссий, обмена опытом и установления рабочих контактов между вузовской наукой России и Казахстана в области химической технологии. В рамках конференции будет проведен конкурс лучших докладов студентов, аспирантов и молодых ученых.

В этом году проведение конференции осложнилось напряженной международной обстановкой, в которой оказалась Россия. В связи с этим, конференция будет проведена в смешанном очно-дистанционном формате. Надеемся, что в следующем году нам удастся провести, ставшую уже традиционной, конференцию в обычном формате.

От имени Организационного комитета благодарим всех участников конференции за то, что нашли время и возможность принять участие в работе конференции, и внести вклад в наше общее дело развития российской и казахстанской науки. Мы особо признательны нашим казахстанским коллегам за помощь в организации и проведении конференции.

Желаем удачи студентам, аспирантам и молодым ученым и надеемся, что участие в конференции станет хорошей основой их будущих научных успехов.

*Заместитель Председателя
Организационного комитета Н.Ф. Уваров*

НЕГЭНТРОПИЯ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т.

ТОО «ModernChemistry», Алматы, Казахстан
aldabergenov_m@mail.ru

Процессы эволюции в химических реакциях могут быть описаны на основе превращения фазового состава соединений системы как причинно-следственные связи между фазами. Такая задача может быть решена через учение Курнакова посредством триангуляции систем. Диаграмма состав-свойство - точная геометрическая модель той сложной функции, которая отображает зависимость между температурой, объемом, концентрацией и другими физическими и химическими факторами, определяющими состояние открытой системы. Переход в устойчивое состояние может происходить только через неустойчивость. Иерархия смены одних устойчивых состояний системы другими вызывает последовательность фазовых переходов от одних структурно устойчивых режимов к другим и осуществляется через точку бифуркации. Нами показано, что точка бифуркации является порогом устойчивости термодинамической ветви и легко определяется через триангуляцию системы.

На основе «среднеэлектронной функции Гиббса» и триангуляции системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ показано, что в точке бифуркации компоненты системы претерпевают индивидуальные и сопряженные превращения с переходом в химическую реакцию. В открытой системе при химических реакциях компоненты претерпевают прямые и обратные необратимые превращения. При этом необратимые процессы характеризуются производством энтропии как прямого, так и обратного превращений. Негэнтропия – производство энтропии обратного превращения [1]. В соответствии со II началом термодинамики производство энтропии является положительной величиной. Поэтому величина негэнтропии не отрицательна, а положительна. От количества произведенной энтропии как в прямом, так и в обратном направлениях зависит эволюция системы в прямом или в обратном направлениях.

Производство энтропии и негэнтропия рассматриваются совместно как состояние системы и они существуют параллельно. Производство энтропии начинается при неравновесных условиях, оно действует в прямом направлении, а негэнтропия возникает сразу же, но в обратном направлении. Производство энтропии является причиной образования новых структур, а негэнтропия – сила, разрушающая образование новых структур, ограничивающая беспорядочное движение элементов, тем самым противодействующая общей тенденции возрастания энтропии, возвращающая систему в первоначальное состояние, которое характеризовалось строгой упорядоченностью и направленностью. Как и производство энтропии негэнтропия связана с химическим потенциалом, термодинамической силой, средством, константой скорости и другими параметрами. Негэнтропия оказывает сжимающее действие на систему, приводит к нарушению симметрии и переходу унитарной эволюции в неунитарную. Негэнтропия передается из одной системы в другую, связана с процессами самоорганизации, структуризацией. Вероятность образования диссипативных структур характеризуется крательной зависимостью как от производства энтропии, средства и константы скорости.

Литература

1. Aldabergenov M. Production Entropy and Negentropy /American J. of Physical Chem. 2021. V.10, N.2, pp.25-30. Doi: 10.11648/j.ajpc.20211002.12.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В МЕТАНОЛЕ МЕТОДОМ ПМР

Гафаров Ш.А., Алиева Н.М., Мамедов Е.Е., Гамзаева Г.Н., Алиева А.А., Гасымова Ф.И.

МНО Азербайджана Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева

E-mail: fatimahuseynova89@gmail.com

Известно, что гетерополиокислоты (ГПО) образуют гидратно-сольватные комплексы с кислородсодержащими органическими веществами [1]. Изучение механизма образования этих комплексов представляет большой интерес с точки зрения исследования свойств ГПО в растворах. Это также интересно с точки зрения изучения ГПО как катализаторов превращения органических соединений.

В данной работе методом ПМР были исследованы гетерополиокислоты в метаноле в зависимости от концентрации и водности (n) фосфорновольфрамовой ($H_3PW_{12}O_{40}nH_2O$, ФВК). Образцы ГПО с переменной гидратностью готовились из высоководных гидратов кислоты путем изотермического обезвоживания на воздухе. Очистку растворителя производили по методике [2]. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре «Tesla-BS-487C» комнатной температуре. В качестве стандарта применяли ГМДС ($[(CH_3)_3Si]_2O$) как внутренний эталон. Точность измерения химических сдвигов ± 0.02 м.д.

В чистом MeOH сигналы от протонов CH_3 - группы [$\delta(CH_3) = -3.20$ м.д.] расщеплены в дублет ($J=4.0$ Гц) вследствие спин-спинового взаимодействия с протонами OH группы, а сигналы от протонов OH группы ($\delta_{OH} = -4.80$ м.д.) расщеплены в квартет ($J=4.0$ Гц) вследствие спин-спинового взаимодействия с протонами CH_3 - группы. При добавлении кислоты сигналы протонов OH и CH_3 - группы превращаются в синглет. В системе ФВК $\times nH_2O + CH_3OH$ линия метильной группы сдвигается в слабое поле на 0.1 м.д. в интервале концентрации кислоты 0–1С (моль/1000г), т.е. очень слабо зависит от концентрации и водности кислоты. В ПМР спектрах ФВК $\times nH_2O + CH_3OH$ обменная линия сильно зависит от концентрации и водности кислоты. Основной вклад в эту линию дают молекулы воды, ионы H^+ кислоты и OH группы спирта. Из-за ускоренного протонного обмена при подкислении водно-органических средотдельные линии воды, ионы H^+ кислоты и OH группы метанола не наблюдаются. Результаты этих измерений представлены в таблице. Пологая полную диссоциации кислоты, нами были рассчитаны положения этой линии (химический сдвиг) по следующей формуле:

$$\delta = \alpha\delta(H_3O^+) + \beta\delta(H_2O) + \gamma\delta(OH) \quad (\alpha + \beta + \gamma = 1),$$

где α , β , γ – доля протонов соответственно в ионе H_3O^+ , в воде и OH группе;

$$\alpha = 3n_1 / [n_1 + 2n + 1000 / CM_p], \quad \beta = 2(n - n_1) / [n_1 + 2n + 1000 / CM_p],$$

$$\gamma = (1000 / CM_p) / [n_1 + 2n + 1000 / CM_p],$$

где n – водность кислоты, n_1 – число протонов (в данном случае $n_1 = 3$), M_p – молекулярная масса одноатомного спирта, C – молярная концентрация кислоты (моль/1000г).

Относительная линии воды [$\delta(H_2O) = -4.70$ м.д.] эта формула имеет следующий вид:

$$\delta_{o.l.v.} = [3n_1 / (n_1 + 2n + 1000 / CM_p)] \delta(H_3O^+)_{o.l.v.} + [(1000 / CM_p) / (n_1 + 2n + 1000 / CM_p)] \delta(OH)_{o.l.v.}$$

Линия функции $\delta_{o.l.v.} = [3n_1 / (n_1 + 2n)] \delta(H_3O^+)_{o.l.v.}$ является асимптотой линии выше указанных функций.

Поскольку химический сдвиг иона гидроксония точно не известно (показывается различные значения) [3], нами рассчитаны химического сдвига обменной линии в двух значениях химического сдвига иона H_3O^+ , $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{о.л.в.}} = -9$ и -13 м.д., результаты, которых представлены в таблице.

Зависимость химического сдвига обменной линии относительно линии воды от концентрации $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{nH}_2\text{O}$ в метаноле ($\delta_{\text{он}} = -0.1$ м.д. о.л.в.)

C, МОЛЬ/КГ	0.02	0.04	0.08	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	$\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{о.л.в.}}$	n
$\delta_{\text{экс}}$	-0.10	-0.11	-0.22	-0.30	-0.44	-0.62	-0.70	-0.76	-0.78		28
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.15	-0.19	-0.27	-0.30	-0.45	-0.65	-0.78	-0.87	-0.93	-9	
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.17	-0.23	-0.35	-0.40	-0.62	-0.91	-1.10	-1.23	-1.33	-13	
$\delta_{\text{экс.}}$	-0.11	-0.13	-0.29	-0.32	-0.49	-0.74	-0.91	-0.98	-1.02		19
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.15	0.19	-0.28	-0.32	-0.49	-0.75	-0.93	-1.06	-1.16	-9	
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.17	-0.24	-0.36	-0.42	-0.67	-1.05	-1.31	-1.51	-1.66	-13	
$\delta_{\text{экс.}}$	-0.13	-0.15	-0.28	-0.34	-0.54	-0.87	-1.13	-1.33	-1.46		11
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.15	-0.20	-0.29	-0.33	-0.53	-0.86	-1.12	-1.32	-1.50	-9	
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.17	-0.24	-0.38	-0.44	-0.73	-1.21	-1.58	-1.89	-2.14	-13	
$\delta_{\text{экс.}}$	-0.15	-0.16	-0.31	-0.41	-0.61	-1.00	-1.30	-1.58	-1.80		6
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.15	-0.20	-0.30	-0.34	-0.56	-0.95	-1.28	-1.57	-1.62	-9	
$\delta_{\text{теор.}}$	-0.17	-0.24	-0.38	-0.45	-0.77	-1.34	-1.82	-2.24	-2.60	-13	

Установлено, что значения химических сдвигов в случае $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{о.л.в.}} = -9$ м.д. более ближе к экспериментальному значению, чем в случае $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{о.л.в.}} = -13$ м.д. Разница между этими двумя теоретическими значениями химических сдвигов обменной линии ($\Delta\delta = \delta_{\text{т}}(-13) - \delta_{\text{т}}(-9)$) по абсолютной величине растет с увеличением концентрации и равна:

$$|\Delta\delta| = \frac{12n_1}{n_1 + 2n + \frac{1000}{CM_p}} \cdot$$

Вообще в реальном случае возможно влияния анионов $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$, протонирование аниона $[\text{A}^{-3} \times \text{H}^+]$ на химических сдвиг обменной линии. Имеется также влияние Н-связи на химические сдвиги. При высоких концентрациях возможно усиление взаимодействия между ионами. Помимо этого, имеется частичная диссоциация кислоты. Все эти перечисленные факторы в конечном счете приводит к отклонению экспериментальных значений от теоретических.

Литература

1. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. – М.: Госхимиздат. 1962. – 424с.
2. Юрьев Ю.К. и др. Практические работы по органической химии. – М.: МГУ. 1969. – 420с.
3. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Перевод с англ. В. Ф. Быстрова [и др.]; Под ред. д-ра физ.-мат. наук Н. Д. Соколова. – М.: ИЛ. 1962. – 592 с.

МОДИФИКАЦИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НОНИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Гаджизаде С.М., Абдуллаева Н.Р., Аббасов В.М.

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики
seva_qadji@mail.ru*

Для борьбы с коррозией широкое применение находят химически стойкие материалы, полученные на основе полимеров в виде футеровок, защитных покрытий, а также ингибиторов. Так эмаль, полученная из фенолформальдегидной смолы, применяется как материал для защиты металлических поверхностей, подверженных коррозионному воздействию горячих смазочных материалов [1]. Антикоррозионное покрытие на основе высоко- и низкомолекулярных полифенолов, экстрагированных из коры сосны обыкновенной, исследовано в работе [2]. Гидроксилсодержащие алкидные смолы, модифицированные касторовым маслом и отвержденные меламинаформальдегидной смолой, используются как антикоррозионные покрытия [3]. Полимеры могут успешно использоваться в качестве ингибиторов коррозии, так как по средствам своих функциональных групп они образуют комплексы с ионами металлов на металлических поверхностях. Эти комплексы занимают большую площадь поверхности, тем самым защищая металлы от коррозионно-агрессивных агентов. Ингибирующая способность полимеров повышается с введением в их структуру циклических гетероатомов. Таким образом, молекулы полимеров структурно связанные с циклическими кольцами гетероатомов – сера, кислород, азот – становятся основными активными центрами адсорбции [4].

Данное исследование посвящено изучению процесса модификации оксиэтилированных нонилфенолформальдегидных смол (ОНФФС), имидазолинами и возможности их использования в качестве противокоррозионных присадок к минеральным маслам с целью создания консервационных жидкостей. Для достижения данной цели синтезированы имидазолинамины на основе природных нефтяных кислот (ПНК) и полиэтиленполиаминов (ПЭПА) по известной методике [5] и применены в процессе модификации оксиэтилированных нонилфенолформальдегидных смол. Соотношение кислот к полиаминам составляло 1-2-3:1. Процесс модифицирования имидазолинаминами различного состава ОНФФС проводился при температуре 95-98°C.

Условия получения ОНФФС, модифицированных имидазолинаминами различного состава приведены в таблице.

Получение ОНФФС, модифицированных имидазолинаминами различного состава

№	Мольный состав модификатора ПНТ:ПЭПА	Мольное соотношение оксиэтилированный нонилфенол: формальдегид: имидазолинамин	Массовое соотношение оксиэтилированный нонилфенол: формальдегид: имидазолинамин	Выход модифиц. ОНФФС, %(масс)
1	1:1	1: 0.85:0.1	106:64:16	95
2	2:1	1: 0.85:0.1	53:32:12	85
3	3:1	1: 0.85:0.1	106:64:31.6	98

Прохождение процесса модификации ОНФФС имидазолинаминами различного мольного состава подтверждены ИК-спектрами, снятыми на LUMOS ИК-Фурье спектрометре фирмы BRUKER в диапазоне волновых частот 600-4000 см⁻¹. Исследованы некоторые физико-химические параметры модифицированных смол, в том числе являющиеся одними из основных показателей при получении консервационных жидкостей растворимости полученных продуктов в минеральных маслах различных марок.

Литература

1. Клинов И.Ю. Новые полимерные материалы в противокоррозионной технологии. Труды Всесоюзной Международной Конференции по вопросам борьбы с коррозией. Москва. 1962. С. 296–303.
2. Montoya L.F. Study of anticorrosive ecoatings based ob highand low molecular weight polyphenols extracted from the Piner a diate bark. Progr. Org. Coat. 2019. 127. pp. 100-109.
3. Satdive A., Mestry S., Patil D. Synthesis of melamine formal dehyde cured castor oil based hydroxyl functional alkyl for coating application. Prog.Org. Coat. 2019. 131. pp. 165-175.
4. Rajendran S., Sridevi S.P., Anthony N. Corrosion behaviour of carbon steel in polyvinyl alcohol. Anti-Corrosion Methods and Materials. 2005. 52(2). p. 102–107.
4. Абдуллаева Н.Р. Азотсодержащие моноалкил (C₈-C₁₂) фенолформальдегидные олигомеры в качестве компонента консервационных жидкостей. Коррозия: материалы, защита, 2019. № 4. С. 26–32.

ХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИРОДНОЙ ГРЯЗИ ОЗЕРА МОЙЫЛДЫ

Акимжанова Х.Г.¹, Сабитова А.Н.¹, Мусабаева Б.Х.²

Университет им. Шакарима г. Семей, Казахстан, Akimzhanova_Kh@sm.nis.edu.kz

²Международный университет Астаны, Казахстан

Природные грязи озера Мойылды были популярны среди местного населения издревне, а в начале 20 века на его базе были организованы лечебницы, получившие в настоящее время мировую популярность. Небольшое количество сведений об их химическом составе и их информационно-рекламный характер демонстрирует недостаточность исследований данной грязи, а рост посещения санатория «Мойылды» демонстрирует их актуальность. Интерес к местным грязевым источникам (пелоидам) естественного происхождения в качестве лечебно-оздоровительного и доступного средства в Казахстане возрастает с каждым годом. Они представляют собой комплексный продукт, полученный в ходе длительных комплексных процессов геохимического и биологического происхождения. Так, Spilioti и др. [1], Аввакумова и др. [2] в своих исследованиях доказали мощную противовоспалительную активность, положительный антибактериальный эффект минеральных компонентов грязи, антиоксидантные свойства гуминовых кислот экстрактов грязей.

Образцы отбирали из района (о. Мойылды, 52°23'48"N 77°04'03"E), где добывается грязь, методом точечных проб глубиной до 20 см в одном слое через каждые 5 м в радиусе источника и подвергались дальнейшему квартованию согласно ГОСТ 17.1.5.01-80. Отбор проб производился в осенний период (сентябрь 2022г.). Усредненные пробы хранили в чистых полиэтиленовых контейнерах с плотно закрывающейся крышкой при температуре 4°C в темноте. Определение значения pH пелоида и плотного остатка водной вытяжки определяли согласно ГОСТ 26423-85 с помощью двухканального измерителя S47 Seven Multidual meter pH/conductivity (Россия). Также были определены содержание подвижных форм азота в нитратной форме согласно ГОСТ 26951-86 потенциометрическим методом; фосфора и калия по методу Мачигина согласно ГОСТ 26205-91; серы фотометрическим методом согласно ГОСТ 26490-85. Были определены капиллярным электрофорезом катионы натрия, калия,

аммония, кальция, магния согласно методике PNDF 16.1:2:2.2:2.3.74-2012 (KZ.07.00.03091-2015), хлорид-ионы, сульфат-ионы в водной вытяжке согласно PNDF 16.1:2:2.3:2.2.69-10 (KZ.07.00.03091-2015). Для данных исследований использовалась система капиллярного электрофореза "КАПЕЛЬ-104Т" на программном обеспечении "Эльфоран". Валовые концентрации металлов были определены методом лазерной абляции в сочетании с масс-спектрометрией ICP-MS Agilent 7500схпроизводства компании «Agilent Technologies» (США). Для получения достоверных результатов был проведен трехкратный анализ образцов. Данные представлены в виде среднего значения $\pm$ SD.

Исследуемый образец грязи представляет собой желеобразную однородную массу тёмно-серого цвета без крупных включений органических остатков, имеющую маслянистый блеск и запах сероводорода. Согласно полученным физико-химическим показателям данный пелоид относится к слабощелочным ($\text{pH} = 8.973 \pm 0.088$), высокоминерализованным илам континентального происхождения. Согласно данным таблицы в большей степени в подвижной и биодоступной форме находятся катионы аммония, натрия, магния, сульфат и хлорид ионы.

**Содержание водорастворимых и подвижных форм некоторых катионов и анионов пелоида
о. Мойылды**

Концентрации ионов водной вытяжки, мг кг ⁻¹		Концентрации ионов солевой вытяжки, мг кг ⁻¹	
Cl ⁻	29.966 $\pm$ 756	P – P ₂ O ₅	33.11 $\pm$ 0.31
SO ₄ ²⁻	125.500 $\pm$ 6024	K – K ₂ O	15.556 $\pm$ 147
Ca ²⁺	800 $\pm$ 16		
Mg ²⁺	1.980 $\pm$ 24	S – SO ₄ ²⁻	125.25 $\pm$ 4.70
Na ⁺	5.275 $\pm$ 121		
K ⁺	213.33 $\pm$ 8.19	N – NO ₃ ⁻	>109
NH ₄ ⁺	253.849 $\pm$ 19 750		

Сравнение количественных значений валового содержания фосфора и калия и их обменных форм показывает, что основная часть фосфора находится в связанном виде, а калия в обменной форме, то есть является более легкодоступной. Природную грязь озера Мойылды можно отнести к аммонийно-натриевый-сульфатно-хлоридному типу континентального происхождения и описать в виде формулы Курлова [3]:

$$M100 \frac{SO_4 1307.29 Cl 84.41}{NH_4 1.410 Na 22.93 [Mg 8.25]}, \% mmol; \text{pH} = 8.97.$$

Известно, что ионы натрия и калия повышают проницаемость кожи, способствуют удержанию влаги, активируют систему транспорта ионов через клеточную мембрану, участвуют в выведении токсинов и стимуляции клеток. Ионы магния играют важную роль в миграции и пролиферации эндотелиальных клеток и необходимы для клеточного метаболизма. Соли аммония обладают кератолитическим эффектом противоаллергического и противовоспалительного характера, уменьшая шелушение и облегчая течение кожных заболеваний, таких как псориаз, дерматит (экзема) и т.д.

Анализ данных, полученных ICP-MS, показывает, что среди элементов, содержание которых превышает 10.000 мг/кг и 200 мг/кг, но не превышающих 2000мг/кг, в образце наблюдается повышенное содержание натрия в сравнении с содержанием в континентальной коре (КК) в 2.0 раза и в карбонатных глубоководных отложениях (ГО) [4] в 2.4 раза. Большинство из представленных элементов находятся в меньших количества в сравнении с их содержанием в КК, однако превышают среднего значения для ГО: магний в 4.9 раз, калий

в 3.9 раз, фосфор в 2.2 раза, титан в 2.0 раза, железо и алюминий в 1.8 раз. В количествах меньших в сравнении с ГО содержатся марганец и стронций (0.5 раз). Среди элементов, содержание которых не превышает 80 мг/кг, но больше 7 мг/кг, в образце наблюдается повышенное содержание лития в сравнении с КК в 1.9 раз и ГО в 7.5 раза. Некоторые из представленных элементов находятся в меньших количествах в сравнении с их содержанием в КК, однако превышают среднего значения для ГО: скандий в 5.9 раз, рубидий в 5.1 раз, хром и цирконий в 3.6 раз, ванадий в 2.3 раза, свинец, неодим и неодий в 1.5 раза. В пониженных концентрациях в сравнении с ГО содержатся иттрий (0.2), никель и медь (0.6 раз), галлий и цинк (0.7 раз). Среди элементов, содержание которых не превышает 5 мг/кг, в образце наблюдается относительно высокое содержание висмута в сравнении с КК в 41.4 раза (информация по ГО отсутствует). Также повышенные количества обнаружены для кадмия в 4.4 и 7.3 раза, серебра в 2.7 и в 2.3 раза, сурьмы в 2.4 и 3.1 раза, мышьяка в 1.6 раз и в 2.9 раз соответственно в сравнении с КК и ГО. Следующие элементы содержатся в меньших количествах в сравнении с их содержанием в КК, однако их концентрации превышают среднего значения для ГО: тантал в 10.6 раз, цезий в 8.0 раз, германий и гафний в 4.4 раза, уран в 2.7 раза. В количествах меньших в сравнении с ГО содержатся бериллий и торий (0.2 раз), гадолиний, тербий, гольмий (0.3), европий и эрбий (0.5), самарий и молибден (0.7 раз). Таким образом, в образце превышают принятые концентрации в КК и (или) в ГО потенциально токсичные элементы, такие как мышьяк, хром, кадмий, свинец; редкоземельные элементы такие как скандий, неодим. Большое содержание висмута может быть объяснено тем, что в сульфидных минералах содержание висмута варьируется на несколько порядков величины и имеет тенденцию концентрироваться в большей степени вместе с галенитом. Suárez Muñoz et al. отмечали, что такие микроэлементы как Cr, и Pb проявляют ограниченную подвижность так как находятся в менее выщелачиваемых фракциях и, несмотря на токсичность не оказывает негативное влияние на качество природной грязи, используемой в пелоидотерапии [5]. Наличие повышенных концентраций данных элементов может быть объяснено тем, что озеро находится в Павлодарской области, являющейся одним из крупных промышленных центров Казахстана. Однако накопление тяжелых металлов в донных отложениях не всегда связано с антропогенным загрязнением, на него также влияет местный геохимический фон. Проведение детального исследования физико-химического состава сапропеля соленого озера Мойылды осуществлено впервые, его богатый минеральный состав даёт возможности научно обоснования условий его комплексного использования в курортологии, а также содействует новым разработкам для расширения спектра его использования и получения продуктов на его основе.

Литература

1. Spilioti E., Vargiami M., Letsiou S., Gardikis K., Sygouni V., Koutsoukos P., Chinou I., Kassi E., Moutsatsou P. Biological properties of mud extracts derived from various spa resorts // *Environ Geochem Health*. 2017. № 39. P. 821–833. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9852-y>.
2. Avvakumova N.P., Glubokova M.N., Katunina E.E. Research the antioxidant properties of peloids humic acids // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук // Полезные ископаемые*. 2013. Т. 15. № 3 (3). С. 1160–1162.
3. СТ РК 452 - 2002. Воды минеральные природные питьевые лечебно-столовые. Общие технические условия. Астана: Госстандарт, 2002.
4. Review of research on modern problems in geochemistry / *Earth sciences*; edited by F.R. Siegel. Belgium, 1979.
5. Suárez M., González P., Domínguez R., Bravo A., Melián C., Pérez M., Herrera I., Blanco D., Hernández R., Fagundo J. R. Identification of Organic Compounds in San Diego de los Baños Peloid (Pinar del Río, Cuba) // *The Journal of Alternative and Complementary Medicine*. 2011. V. 17. № 2. P.155–165. <http://doi.org/10.1089/acm.2009.0587>.

ОСНОВНОЙ КАРБОНАТ ВИСМУТА – АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ ПРОТИВОЯЗВЕННОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА

© Коледова Е.С.^{1@}, Тюменцева А.Д.^{1,2}, Юхин Ю.М.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

²Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630073, проспект К. Маркса, 20
e-mail: naydenko@solid.nsc.ru

Среди многообразия соединений висмута важное значение для техники и медицины имеет основной карбонат висмута (висмута субкарбонат, висмут углекислый основной, оксокарбонат висмута) состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Основной карбонат висмута – неорганическое соединение, представляющее собой белые кристаллы, слабо растворимые в воде и этиловом спирте, но хорошо растворимые в минеральных кислотах.

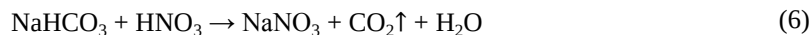
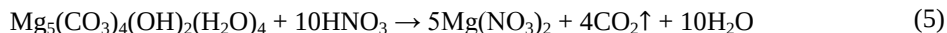
В настоящее время наряду с другими противоязвенными препаратами выпускаются такие препараты как Викалин и Викаир, действующим веществом в которых является основной нитрат висмута (висмута субнитрат), а в качестве вспомогательных указаны основной карбонат магния, гидрокарбонат натрия, корневища аира, кора крушины.

Таблетка Викалин содержит висмута нитрата основного 0,350 г, магния карбоната основного 0,400 г, натрия гидрокарбоната 0,200 г, мелкоизмельченного порошка корневища аира и коры крушины по 0,025 г, рутина и келлина по 0,005 г, вспомогательных веществ (крахмал картофельный, тальк, кислота стеариновая) до получения таблетки массой 1,1 г. Препарат оказывает комплексное воздействие. Висмута нитрат основной, натрия гидрокарбонат и магния карбонат обеспечивают антацидное и вяжущее действие, корневища аира вызывают усиление секреции желудочного сока, кора крушины способствует слабительному эффекту, наличие рутина оказывает противовоспалительное действие, а келлина – спазмолитический эффект [1].

Таблетка Викаир содержит висмута нитрата основного 0,350 г, магния карбоната основного 0,400 г, натрия гидрокарбоната 0,200 г, мелкоизмельченных порошков корневища аира и коры крушины по 0,025 г, вспомогательных веществ (крахмал, кислота стеариновая, тальк) до получения таблетки массой 1,15 г. По своему составу таблетки Викаир соответствуют выпускаемым за рубежом таблеткам Ротер [1].

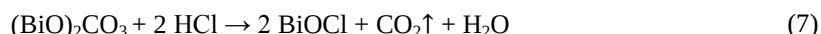
По результатам рентгенофазового анализа таблеток Викалин (АО «АВВА РУС», г. Москва; АО «ПФК Обновление», г. Новосибирск) и Викаир (ОАО «Дальхимфарм», г. Хабаровск; АО «Фармстандарт», г. Курск) в их фазовом составе идентифицированы отдельные фазы основного нитрата висмута, основного карбоната магния и гидрокарбоната натрия.

При попадании такой таблетки в кислую среду желудка возможно протекание целого ряда реакций, сопровождающихся образованием азотной кислоты или газообразованием (реакции 1–6):



Известно, что нитрат-ионы под действием ферментов в организме превращаются в нитриты. Попадая в желудок, нитриты способны под действием желудочного сока превращаться в нитрозамины - вещества с широким спектром канцерогенного действия.

В настоящей работе предложен вариант создания нового лекарственного препарата путем замены действующего вещества основного нитрата висмута в Викалине, Викаире на основной карбонат висмута. Данное решение позволит получить препарат с содержанием нитрат-ионов не более 0,4 %, что соответствует требованиям американской и европейской фармакопей, а также снизить процессы газообразования в желудке при приеме таблеток (реакция 7).



Основной карбонат висмута состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ используется в качестве фармакопейного препарата за рубежом [2, 3] при лечении заболеваний желудка и двенадцатиперстной кишки, а также гастрита типа В, причиной которого является бактерия *Helicobacter pylori*, а также отмечается [4], что это самое распространенное соединение висмута в фармакологии.

В зарубежных фармакопеях к основному карбонату висмута предъявляют следующие требования по чистоте: хлориды – не более 0,05 %, щелочные и щелочноземельные металлы – не более 1,0 %, нитраты – не более 0,4 %, серебро – не более 0,0025 %, мышьяк – не более 0,0005 %, медь – не более 0,005 %, свинец – не более 0,002 %. В России основной карбонат висмута производится только квалификации «ч» (ТУ 6-09-02-217-77) с содержанием: основного вещества – не менее 99 %, нерастворимых в азотной кислоте веществ – 0,01 %, хлоридов – 0,2 %, сульфатов – 0,1 %, щелочных и щелочноземельных металлов – 1,5 %, общего азота – 0,1 %, железа – 0,02 %, серебра – 0,001 %, и он не включен в Государственный реестр лекарственных средств. При этом техническими условиями не нормируется даже содержание свинца, а также отмечается, что продукт предназначен только для лабораторного или производственного применения и не подлежит использованию в сфере обращения лекарственных средств.

Основной карбонат висмута, соответствующий требованиям зарубежных фармакопей, может быть получен в результате предварительного осаждения висмута в виде моногидрата оксогидроксонитрата висмута с дальнейшим переводом его в основной карбонат висмута путем обработки водным раствором карбоната аммония [5]. Организация производства основного карбоната висмута может быть осуществлена на участке Инжинирингового центра ИХТТМ СО РАН, имеющем лицензию Минпромторга РФ на осуществление производства лекарственных средств № 12286-ЛС-П от 18 июля 2013г. и позволяющем производить соединения висмута для медицины с объемом производства до 10 тонн в год.

Преимуществами нового лекарственного препарата с использованием в качестве активного ингредиента основного карбоната висмута являются удешевление процесса производства, высокая чистота по нитрат-ионам и содержанию примесных металлов, а также снижение газообразования при приеме лекарственного препарата.

Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 16-е изд., перераб., испр. и доп. М.: Новая волна, 2019. – 1216 с.
2. Chen R., So M.H., Yang J., Deng F., Che C.M., Sun H. Fabrication of bismuth subcarbonate nanotube arrays from bismuth citrate // Chem. Commun. 2006. P. 2265–2267.
3. Briand G.G., Burford N. Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance // Chem. Rev. 1999. Vol. 9, No 9. pp. 2601–2957.
4. Tobon-Zapata G.E., Etcheverry S.B., Baran E.J. Vibrational spectrum of bismuth subcarbonate // J. Mater. Let. 1997. Vol. 16, No. 8. P. 656–657.
5. Мищенко К.В., Юхин Ю.М. Получение основного карбоната висмута(III) для медицины // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21, № 5. С. 513–517.

ГУМАТОФОСФАТЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Алдаберген А.М., Балакаева Г.Т., Алдабергенов М.К., Каленова А.С.

ТОО «ModernChemistry», Алматы, Казахстан
aldabergenov_m@mail.ru

ТОО «ModernChemistry» (Алматинская обл., Казахстан) выпускает стимуляторов роста растений - Гуматофосфатов натрия и калия (ГуФос) в жидком виде. ГуФос получается из бурых шубаркольских углей Казахстана за счет химического взаимодействия гумата и аммофоса с образованием комплексного соединения гуматофосфата с пролонгированным свойством. Гуматофосфат представляет собой густую жидкую суспензию черного или коричневого цвета, хорошо растворимого в воде. ГуФос содержит 25-35% органических веществ, 15-16% фосфора, 5-6% азота, 2-3% калия, микроэлементов.

Генетический потенциал растения начинается с момента прорастания зерна и при начале роста. Основой нормального роста растений является ее корневая система. Кончики корней служат «мозгом» центра контроля роста растения, регулируя процесс роста растения на протяжении всего цикла жизни. Поэтому предлагается проводить предпосевную обработку семян культур ГуФосом за сутки до посева.

Норма ГуФоса для предпосевной обработки семян: 1 л ГуФоса разбавляется в 10 л воды и опрыскивается 1 т семян. Семена сушатся в естественных условиях в течение 0,5-1 суток и далее сажаются в землю обычным способом.

В результате предварительной фитоэкспертизы семян растений был установлен высокий уровень их зараженности сапрофитной и патогенной микрофлорой. В лабораторных условиях проводились исследования по изучению влияния стимулятора ГуФоса калия на посевные качества семян сельскохозяйственных культур: пшеницы, сои, гороха, кукурузы и риса на грибную и бактериальную микрофлору семян.

Обработка семян пшеницы ГуФосом калия в сочетании с протравителем (Фитоп, Новосибирск) положительно повлиял на посевные качества семян. Энергия прорастания на 10 %, а лабораторная всхожесть на 6% выше контроля. В опытном варианте отмечен более интенсивный рост проростков по сравнению с контролем. Обработка семян в опытном варианте эффективно подавляла семенную инфекцию (рисунок).

Количество больных растений составляет в опытном варианте 2 %, в то время как в контроле 62%.

Обработка семян сои гуфосом калия в сочетании с протравителем Фитоп показала, что энергия прорастания в опытном варианте на 38% выше, лабораторная всхожесть на 7% выше контроля. Обработка семян в опытном и контрольном вариантах эффективно подавляет семенную инфекцию. Количество больных семян и проростков в опыте 1%, а в контроле 60%. В опытном варианте отмечен более интенсивный рост проростков.

Такие же испытания проведены с горохом, рисом, кукурузой и другими культурами.

Верхняя часть корней реагирует на окружающую среду и подает сигналы растению для поглощения питательных веществ и производить гормоны. Каждые 7-14 дней клетки верхней части корней отмирают, отбрасываются и заменяются на новые. Листовые подкормки в течение сезона роста поддерживают и увеличивают преимущества от первоначального стартового удобрения, внесенного в пашню, и снижают влияния стрессовых ситуаций на растения. Введение поддерживающих гормоны питательных веществ и других генетических факторов, которые работая вместе, обеспечивают гормональный баланс и активность роста и плодоношения растений. Поэтому предлагается трёхкратная вегетационная обработка культур во время роста. Для вегетационной обработки 1 л ГуФоса растворяется в 1000 л воды и опрыскивается 4 га пашни. Данная норма предлагается для всех трех обработок. Предлагается вегетационную обработку производить на стадии роста, кущения и колошения.

Агрохимическими испытаниями установлены эффективность ГуФоса и их разновидностей на любых культурах и в любых почвах. Проведены испытания препаратов на пшенице «Любава 5» в полевых условиях в Костанайской области, прирост урожая составил 5 ц/га. В Шученьске проведены испытания под саженью, показаны повышение роста на 20 % и усиление корневой системы деревьев. Под картофель проведены испытания в Жамбылской области на сорте «Алладин», наблюдался рост клубней и повышение качества картофеля. Испытания проведены в Алматинской области под сою, кукурузу, рис, помидоры, огурцы, яблоню и другие виды сельскохозяйственных культур. Во всех случаях показаны эффективность гуматофосфатов.

Срок хранения гуматофосфата три года, имеет нейтральную среду (рН около 7).

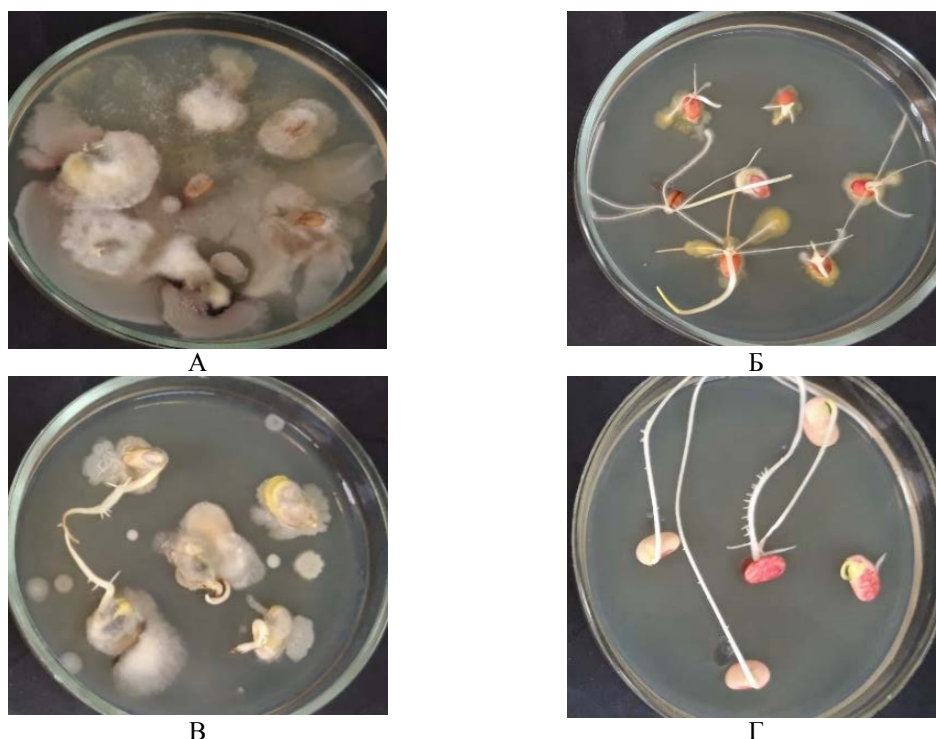


Рисунок – Зараженность семян пшеницы, сорт «Карагандская 70» (А, Б), сои, сорт «Бара» (В, Г) грибной и бактериальной микрофлорой (питательная среда).

А, В – до обработки; Б, Г – после обработки ГуФосом+протравитель Фитоп

Стимуляторы роста растений – гуматофосфаты способствуют росту растений, повышению качественных свойств сельскохозяйственных культур. Они ускоряют процессы укоренения при размножении, уменьшают предуборочное опадение плодов, замедляют прорастание клубней, корнеплодов и луковиц при хранении, повышают урожайность.

Внесение гуматофосфатов существенно изменяет реологические характеристики почвы:

- повышает влагоемкость, водопроницаемость, уменьшается ее плотность;
- усиливает микробиологическую и ферментативную активность;
- увеличивает подвижность питательных элементов почвы.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОПРОВОЛОКИ ДИАМАГНИТНО-РАЗБАВЛЕННЫХ СВЕРХСИЛЬНЫХ МАГНИТОВ $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$

Дмитриев А.И., Дмитриева М.С.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
aid@icp.ac.ru

Нанопроволоки $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ (рис. 1) были изготовлены путем использования двух методов – синтез в обратных мицеллах и золь-гель методом. Нанопроволоки вырастали в растворе обратных мицелл в растворе, содержащем нитраты железа и индия. Аттестацию нанопроволок проводили методами масс-спектрометрии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. Нанопроволоки имеют орторомбическую кристаллическую структуру с четырьмя неэквивалентными катионными позициями ионов Fe^{3+} . Одна из них имеет тетраэдрическое окружение, а три другие – октаэдрическое окружение. Ионы индия являются примесью замещения и встраиваются в октаэдрические позиции ионов железа.

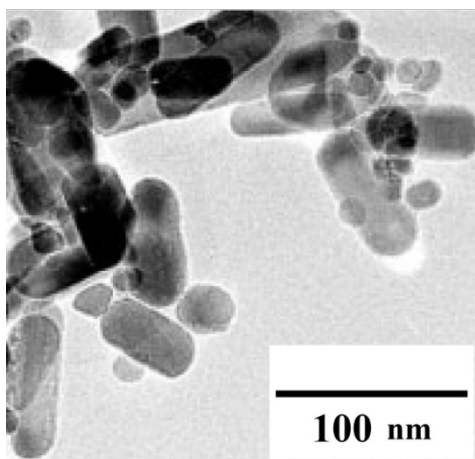


Рисунок 1 – Изображение нанопроволок $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$, полученное на просвечивающем электронном микроскопе

Температурные зависимости магнитного момента упорядоченного массива нанопроволок были измерены с помощью вибрационного магнитометра многофункциональной измерительной криомагнитной установки CFMS фирмы Cryogenic Ltd, UK в постоянном магнитном поле напряженностью $H = 50$ кЭ в диапазоне температуры $T = 2 - 300$ К.

На рис. 2 изображена температурная зависимость намагниченности $M(T)$ нанопроволок $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ в магнитном поле 1 кЭ, измеренная в режиме охлаждения.

При температурах ниже $T_C = 414$ К нанопроволоки находятся в магнитоупорядоченном состоянии, о чем свидетельствует петли магнитного гистерезиса на зависимости $M(H)$ с коэрцитивной силой $H_C = 6$ кЭ при $T = 300$ К [1, 2]. При высоких температурах $T = 190 - 300$ К наблюдается рост намагниченности при понижении температуры (рис. 2). В окрестности 190 К происходит резкое уменьшение намагниченности практически до нуля, которая при дальнейшем понижении температуры остается почти постоянной.

В отсутствие внешнего магнитного поля в магнитоупорядоченном кристалле с магнитной анизотропией типа «легкая ось» вектор намагниченности направлен вдоль оси легкого намагничивания. Приложение магнитного поля под некоторым углом φ к оси легкого намагничивания вызывает поворот вектора намагниченности на угол θ (см. врезку на рис. 2).

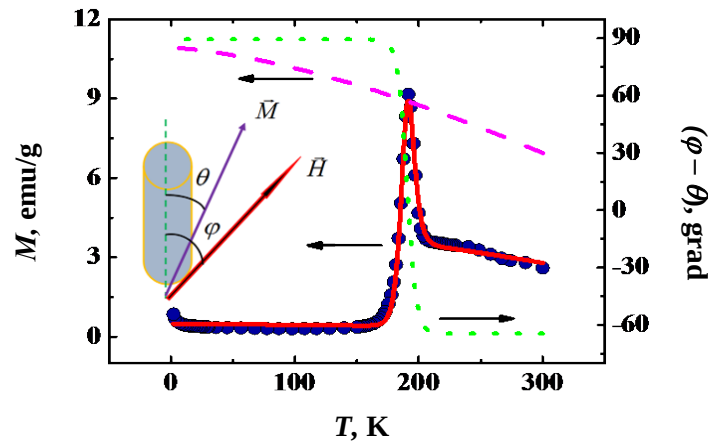


Рисунок 2 – Температурная зависимость намагниченности M нанопроволок $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$, измеренная в магнитном поле напряженностью 1 кЭ в режиме охлаждения. Сплошной линией показана аппроксимация. Штриховым пунктиром показана зависимость Блоха 3/2, когда $\varphi - \theta = 0$. Точечным пунктиром показана зависимость разности углов $\varphi - \theta$. На врезке показан способ отсчета углов φ и θ

Измеряемая в магнитометре намагниченность образца есть проекции вектора намагниченности на направление магнитного поля:

$$M = M_S \cos(\varphi - \theta), \quad (1)$$

где M_S – намагниченность насыщения. В магнитоупорядоченных кристаллах температурная зависимость намагниченности описывается формулой Блоха 3/2 [3]:

$$M_S(T) = M_S(0)(1 - BT^{3/2}), \quad (2)$$

где $M_S(0)$ – намагниченность насыщения при $T = 0$ К, B – спин-волновой параметр.

Функция Блоха 3/2 (2) возрастает при понижении температуры, поэтому резкое уменьшение намагниченности практически до нуля в окрестности 190 К может быть обусловлено множителем, содержащим косинус в выражении (1). Угол θ является функцией магнитного поля и не зависит от температуры. Поэтому единственным объяснением резкого уменьшения намагниченности нанопроволок является изменение угла φ , означающее поворот оси легкого намагничивания (спин-переориентационный переход).

Для описания зависимости $\varphi(T)$ мы выбрали ступенчатую функцию типа Хэвисайда:

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{1 + \exp(kT - b)}. \quad (3)$$

На рис. 2 сплошной линией показан аппроксимация зависимости $M(T)$ системой уравнений (1–3). Из аппроксимации были определены параметры $M_S(0) = 11$ эме/г, $B = 7 \times 10^{-5} \text{ К}^{-3/2}$. На рис. 2 штриховым пунктиром показана зависимость Блоха $3/2$, когда $\varphi - \theta = 0$. Точечным пунктиром показана зависимость разности углов $\varphi - \theta$, где $\varphi(T)$ описывается выражением (2) с параметрами $\varphi_0 = 154^\circ$, $k = 0.3 \text{ К}^{-1}$, $b = 51$.

В теории спиновых волн параметр B , входящий в формулу Блоха $3/2$ (2), связан с коэффициентом спин-волновой жесткости D выражением [3]:

$$B = 2.612 \frac{g\mu_B}{M_S(0)} \left(\frac{k_B}{4\pi D} \right)^{3/2}, \quad (4)$$

где $g = 2$ – g-фактор ионов Fe^{3+} , $S = 5/2$ – спин ионов Fe^{3+} , k_B – постоянная Больцмана, μ_B – магнетон Бора.

Известные значения B и $M_S(0)$, определенные из аппроксимации зависимости $M(T)$ (рис. 2), позволили оценить значение спин-волновой жесткости $D = 355 \text{ мЭВ} \times \text{Å}^2$ ($3 \times 10^{-9} \text{ Э} \times \text{см}^2$).

Коэффициент спин-волновой жесткости D связан с обменным интегралом J выражением [4]:

$$J = \frac{Dg\mu_B}{2Sr_s^2}, \quad (5)$$

где r_s – среднее расстояние между ионами Fe^{3+} . Оценка обменного интеграла по формуле (5) дает значение $J = 9.7 \text{ см}^{-1}$. С другой стороны, обменный интеграл можно оценить в приближении молекулярного поля Вейса, приравняв среднюю энергию обменного взаимодействия энергии тепловых флуктуаций [3]:

$$k_B T_C = \frac{2zJS(S+1)}{3}, \quad (6)$$

где $z = 6$ – число ближайших соседей, $T_C = 414 \text{ К}$ – температура магнитного упорядочения. Вычисленное по формуле (6) значение обменного интеграла $J = 8.2 \text{ см}^{-1}$ оказалось близко к значению, определенному по формуле (5) и близко к теоретическим оценкам $J = 3.9 - 5.4 \text{ см}^{-1}$, полученным в работе [5].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания АААА-А19-119092390079-8.

Литература

1. Дмитриев А.И., Коплак О.В., Namai A., Tokoro H., Ohkoshi S., Моргунов Р.Б. Магнитный фазовый переход в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, вып. 11. С. 2140–2147.
2. Дмитриев А.И., Коплак О.В., Namai A., Tokoro H., Ohkoshi S., Моргунов Р.Б. Спин-переориентационный переход в нанопроволоках $\varepsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ // Физикатвердотела. 2014. Т. 56, вып.9. С. 1735–1738.
3. Sperrl M., Singh A., Wurstbauer U., Kumar Das S., Sharma A., Hirmer M., Nolting W., Back C.H., Wegscheider W., Bayreuther G. Spin-wave excitations and low-temperature magnetization in the dilute magnetic semiconductor $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ // Physical Review B. 2008. Vol. 77(12). P. 125212.
4. Goennenwein S.T.B., Graf T., Wassner T., Brandt M.S., Stutzmann M. Spin wave resonance in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ // Applied Physics Letters. 2003. Vol. 82(5). P. 730–732.
5. Ohkoshi S., Tokoro H. Hard Magnetic Ferrite: $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2013. Vol. 86(8). P. 250–259.

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE BIOFUEL PURIFICATION PROCESS USING NATURAL DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Sailau Z.A.¹, Almas N.Z.², Toshtay K.¹, Aldongarov A.A.³

¹*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050000, Kazakhstan*

²*Astana IT University, Astana, 010000, Kazakhstan*

³*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010000, Kazakhstan*
e-mail: sailau.online@gmail.com

This work explores the use of Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) for the purification of biofuels, specifically the removal of excess glycerol from biodiesel. While traditional solvents such as ethanol and methanol have been commonly used in the past, the emergence of NADES and Deep Eutectic Solvents presents a new avenue for cleaner and more efficient extraction processes.

The study focuses on the formation of methyltriphenylphosphonium based NADESs through Density Functional Theory (DFT) calculations and classical all-atom Molecular Dynamics (MD) simulations. These methods enable the investigation of the molecular-level interactions between the solvents and the glycerol impurity, shedding light on the efficacy of NADES in removing glycerol from biofuels.

Extraction of glycerol from biodiesel is crucial for meeting international standards, and the use of NADES offers a promising solution to this issue. The paper concludes with a discussion on the potential applications of NADES in the wider field of biofuel purification, highlighting their role in advancing sustainable energy production. Overall, this research contributes to the growing body of knowledge on NADES and their potential in industrial processes, particularly in the biofuels sector.

References

1. Welton, T. Solvents and sustainable chemistry. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2015, 471 (2183).
2. Whitehead, A. H., Pölzler, M., & Gollas, B. Zinc electrodeposition from a deep eutectic system containing choline chloride and ethylene glycol. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157 (6).

INSIGHT INTO HYDROGENATION OF SUNFLOWER OILS AT THE ATOMISTIC LEVEL

Sailau Z.A., Toshtay K.

Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi av. 71, Almaty, 050000, Kazakhstan

Research supervisor: PhD Toshtay K.

E-mail: sailau.online@gmail.com

1. Introduction

Nickel catalysts are employed by the petroleum industry for the purpose of hydrogenation. Hydrogenation is executed under a hydrogen pressure ranging from 0.3-0.5 MPa and at a temperature between 160 °C to 180 °C. However, due to the carcinogenic and allergenic nature of nickel compounds, costly procedures are needed to isolate the compound after the hydrogenation process. Additionally, products produced using nickel catalysts contain a significant proportion of trans fatty

acid isomers (20% – 40%). This is of utmost concern as the World Health Organization advises the restriction of trans fatty acid consumption to no more than 1.0% of daily energy intake.

Here, we study the hydrogenation of sunflower oil over a nickel catalyst, using quantum chemical computation. We introduce quantum chemical calculations, the PM3 method, and the HyperChem software. We investigate the optimized structures, molecular electrostatic maps, molecular orbitals, and energies of nickel-catalyzed hydrogenation of sunflower oil.

2. Experimental

Quantum chemical calculations were performed with HyperChem software using the PM3 method to obtain optimized structures, molecular orbitals, molecular electrostatic maps, and interaction energies.

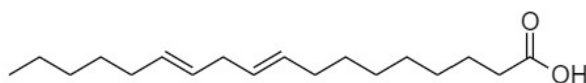


Figure 1 – 2D chemical structures of linoleic acid.

In this regard, linoleic acid was chosen as a model for calculating the fatty acid composition of sunflower oil, and nickel (Ni) as a model for the catalyst. Initially, quantum chemical calculations were performed for the pure form of linoleic acid and Ni, respectively. Then, the mixture of linoleic acid with Ni was simulated by quantum chemical calculations to simulate the hydrogenation process of sunflower oil by Ni catalyst. The stationary points were the true minima for their potential energy surfaces for the second derivatives of the energy by analytical calculations.

3. Results and discussion

The structures initially optimized for linoleic acid, nickel, and the linoleic acid complex with a nickel catalyst are depicted in Figure 2.

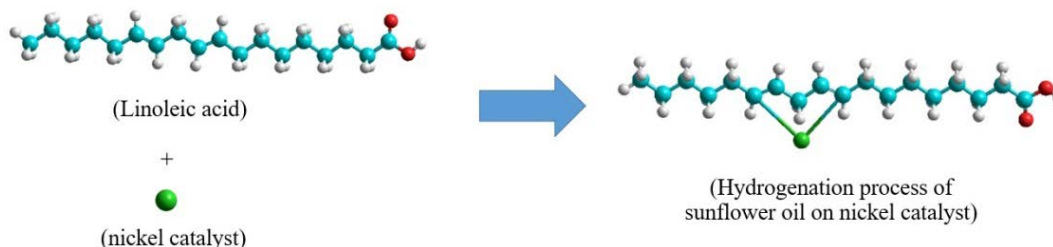


Figure 2 – Optimized structures of linoleic acid, nickel and the complex of linoleic acid with nickel.

Color key: gray: hydrogen; gray: carbon; red: oxygen; green: nickel.

It can be clearly seen that nickel acts as a coordinating agent with the unsaturated (double bond) side of linoleic acid. Moreover, the short distances between nickel and linoleic acid were 3.74 Å and 3.49 Å, respectively. Second, molecular electrostatic maps of the optimized geometrical structures of pure linoleic acid, nickel, and the complex of linoleic acid with nickel were studied in detail. Figure 3 shows the results of molecular electrostatic maps of linoleic acid, nickel and the complex of linoleic acid with nickel. It can be noted that the charges are localized around linoleic acid and nickel.

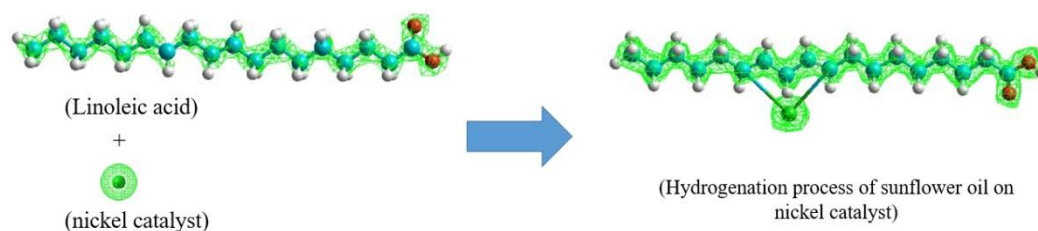


Figure 3 –Molecular electrostatic maps of linoleic acid, nickel and the complex of linoleic acid with nickel.

Third, the HOMO and LUMO molecular orbitals were illustrated for the optimized structures of linoleic acid, nickel, and the nickel complex with linoleic acid. Figure 4 shows the HOMO-LUMO results of linoleic acid, nickel and the complex of linoleic acid with nickel. It can be noted from Figure 4 that the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are located around the unsaturated double bond group of linoleic acid bonded to nickel. Moreover, the HOMO energy was -9.42 eV, while the LUMO energy was 0.66 eV. Therefore, the difference between HOMO energy and LUMO energy is high, which can prevent the catalyst from chemically reacting and increase the rate of hydrogenation reaction of sunflower oil.

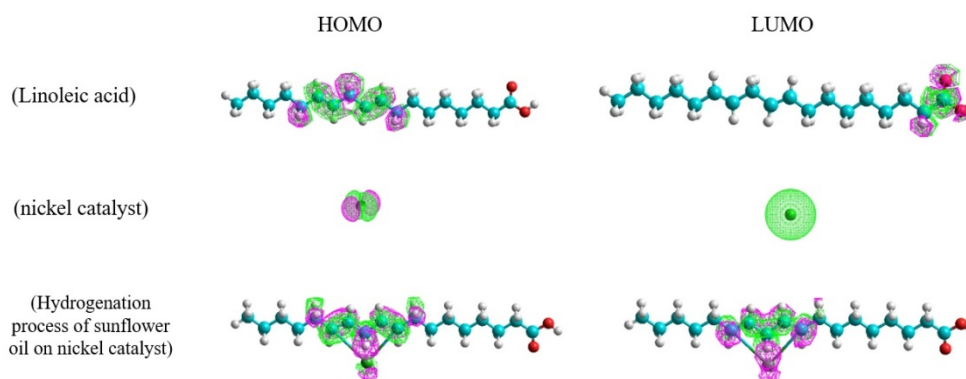


Figure 4 –Highest Occupied Molecular Orbitals (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO) of Linoleic Acid, Nickel Catalyst, and Complex of Linoleic Acid with Nickel Catalyst.

4. Conclusion

In this work, we investigated the hydrogenation mechanism of sunflower oil in the presence of nickel catalyst by applying quantum chemical calculations and HyperChem software.

In conclusion, the process of hydrogenation of sunflower oil using a nickel catalyst was modeled by quantum chemical calculations. The complex of linoleic acid with nickel was chosen as the calculation model of the sunflower oil hydrogenation process. The result of quantum chemical calculation showed that nickel linoleic acid has a low coordinate bond energy and a high HOMO-LUMO energy difference with the unsaturated double bond side. The present work of the computational study may help to design and improve the hydrogenation reaction of sunflower oil using nickel catalyst.

The present work can help in the rational design and improvement of the nickel catalyst hydrogenation process of sunflower oil.

References

1. V. Flexer, N. Brun and et al. Energy & Environmental Science, 4 (2011) 2097-2106.
2. D. Wen, W. Liu and et al. Chemistry - A European Journal. 20 (2014) 4380-4385.
3. A. Lucassen, N. Labbe and et al. Combustion and flame. 158 (2011) 1647-1666.
4. N. J. Labbe, V. Seshadri and et al. Proceedings of the Combustion Institute. 34 (2013) 259-267.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИИ МОДЕЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Абдрасилова А.К., Байдулла Д.Р.

*Казахский Национальный университет имени аль-Фараби
albina06.07@mail.ru*

Научный руководитель: Василина Г.К.

В настоящее время, использование продуктов нефтехимической промышленности и их распространение негативно влияют на окружающую среду и здоровье человека. Важно отметить, что качество топлива, которое используется, является главным фактором, который влияет на загрязнение атмосферы.

Дизельное топливо является наиболее опасным источником загрязнения воздуха. Его выхлопные газы содержат в 5 раз больше токсичных веществ, чем бензин, соответствующий стандарту Евро-5, 6 [1]. Количество ароматических углеводородов и серы в топливе определяет его токсичность при сгорании. Стандарт Евро-5 устанавливает максимально допустимое содержание серы в 10 мг/кг и полициклических ароматических углеводородов не более 11 %.

Для улучшения качества дизельного топлива и его свойств проводятся различные процессы гидроочистки. Каталитическая гидродеароматизация (HDA) является одним из основных процессов, который применяется для улучшения качества дизельного топлива [2]. Процесс HDA направлен на снижение содержания ароматических углеводородов, что повышает цетановое число и улучшает качество дизельного топлива.

В связи с этим целью данной работы является изучение активности бифункциональных катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата в процессе гидродеароматизации модельной смеси.

Авторами было синтезировано серия мезопористых алюмосиликатов (MAS) и бифункциональных катализаторов на их основе, промотированных металлами никеля и молибдена. Полное описание методики синтеза представлено в следующей публикации [3].

Визуальная морфология синтезированных мезопористых алюмосиликатов изучалась методом сканирующего электронного микроскопа (SEM). Изображения SEM показывают упорядоченные гексагональные массивы мезопор с однородными порами.

Изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных образцов по стандартам ИЮПАК классифицируются как тип IV с более заметной петлей гистерезиса ближе к H4. Изотермы IV типа демонстрируют узкое распределение пор по размерам в диапазоне от 2 до 50 нм. Кроме того, петля гистерезиса при относительном давлении, превышающем $P/P_0 = 0,4$, указывает на наличие мезопор [4].

Кроме того, синтезированные материалы различаются по удельной площади поверхности, среднему диаметру пор и объему пор. Например, мезопористый алюмосиликат, Ni-MAS-H-бентонит и Mo-MAS-H-бентонит имеют удельную площадь поверхности 375,1 и 214,9 и 161,6 м²/г, соответственно. Уменьшение удельной площади поверхности и объема пор

указывает на то, что часть пор в структуре катализатора заблокирована металлами Ni и Mo. Распределение пор по размерам материалов-носителей и катализаторов довольно узкое. В случае промотированных катализаторов наблюдалось бидисперсное распределение пор по размерам в нижнем диапазоне размеров пор.

Аморфная характеристика мезопористого алюмосиликата подтверждена методом дифракции рентгеновских лучей. Образец демонстрирует только широкий ореол в диапазоне 2θ от 40° до 60° , что характерно для аморфной природы образца. Кроме того, отсутствие отчетливых рентгеновских пиков, за исключением широкого ореола, предполагает, что молекулы мезопористого алюмосиликата не кристаллизуются. Дифракционные пики бифункциональных катализаторов Ni-MAS-H-бентонита и Mo-MAS-H-бентонита показывают, что образцы имеют кристаллическую структуру без каких-либо следов аморфного материала.

Мезопористая структура синтезированных образцов была подтверждена методом ИК-спектроскопии. Соответствующие пики, обнаруженные при $807,36\text{ см}^{-1}$, $803,52\text{ см}^{-1}$ и $789,29\text{ см}^{-1}$, указывают на наличие связей Si-O-Si и Si-O-Al, которые характерны для алюмосиликатов.

Полученные катализаторы проявили активность при гидрировании 2-метилнафталина в *n*-гексадекане. Установлено, что катализаторы Ni-MAS-H-бентонит и Mo-MAS-H-бентонит обладают высокой активностью и селективностью в процессе гидродеароматизации при оптимальных условиях.

Литература

1. Karakhanov E., Maximov A., Kardasheva Yu., Vinnikova M., Kulikov L. Sulfide Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks for Naphthalene Hydroprocessing // Catalysts. – 2016. – V. 6. – P. 1-11.
2. Liu H., Li Ya., Yin Ch., Wu Y., Chai Y., Chai Y., Dong D., Li X., Liu Ch. One-pot synthesis of ordered mesoporous NiMo-Al₂O₃ catalysts for dibenzothiophenehydrodesulfurization // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – V. 198. – P. 493-507.
3. Vassilina G., Umbetkaliyeva K., Abdrassilova A., Vassilina T., Zakirov Zh. The mesoporous aluminosilicate application as support for bifunctional catalysts for *n*-hexadecane hydroconversion // Open Chemistry. – 2022. – V. 20. – P. 225-236.
4. Li Q., Wu Zh., Tu B., Park S.S., Ha Ch-S, Zhao D. Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – V. 135. – P. 95-104.

ПЕРЕРАБОТКА ЗАБАЛАНСОВОЙ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ НА АММОФОСФАТ И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ортикова Сафие Сандмамбиевна

*Ферганский Политехнический Институт, Республика Узбекистан, г. Фергана
доцент кафедры "Химия и химическая технология", ortikova.sofiya@mail.ru*

Систематическая интенсификация сельского хозяйства невозможна без увеличения производства и применения фосфорсодержащих удобрений. Однако, ресурсы богатых фосфатных руд, используемых в настоящее время в химической промышленности, ограничены и не в полной мере обеспечивают сырьевые потребности, вследствие чего, существующие производственные процессы протекают нестабильно и требуют больших энергетических и сырьевых затрат. Учитывая быстрый рост народонаселения Земли, возможное истощение крупных месторождений богатого фосфатного сырья и наметившийся его де-

фицит прогнозирует применение в перспективе более низкосортных фосфоритов. Поэтому, проблема широкого использования бедных фосфоритов становится весьма актуальной в глобальном масштабе, и особенно, в Узбекистане.

В связи с этим, внимание исследователей обращено на возможность применения местных низкосортных фосфоритов в качестве сырья для производства фосфорных удобрений. К одному из таких видов сырья относится забалансовая фосфоритная руда фосфоритов месторождения Центрального Кызылкума, являющаяся отходом Кызылкумского фосфоритового комбината. Перспективность её использования обосновывается возможностью применения в качестве альтернативного источника фосфатного сырья, так как скопившийся в отвалах её объём превышает 13 млн. т ($12-14\% \text{P}_2\text{O}_5$).

Одним из способов с вовлечением бедного сырья в производство концентрированных фосфорных удобрений и снижения их себестоимости является технология получения аммофосфата. Аммофосфат – новый и перспективный продукт в ассортименте фосфорных удобрений и поэтому необходимо освоить его производство на базе фосфоритов Центрального Кызылкума. При сравнении с аммофосом, расход серной кислоты на производство 1 т P_2O_5 в виде аммофосфата на 10-15 % ниже, а степень использования фосфатного сырья на 1,0-1,5 % выше. Процесс его получения основан на разложении природных фосфатов высокой нормой ($150-200\%$) фосфорной кислоты с последующей нейтрализацией оставшейся кислотности аммиаком, гранулировании и сушке продукта [1,2]. Содержание различных форм P_2O_5 , азота, влаги, а также статическая прочность гранул и их гранулометрический состав соответствует техническим условиям - ТУ 113-08-552-84.

Широкие агрохимические испытания показали, что аммофосфат для всех основных культур и различных почв по эффективности не уступает аммофосу и двойному суперфосфату, а при поливном режиме даже несколько выше, что объясняется меньшим вымыванием фосфора из аммофосфата [3].

Ранее [4] в исследованиях по получению аммофосфата была использована минерализованная масса состава (вес. %): $14,33 \text{P}_2\text{O}_5$; $43,66 \text{CaO}$; $1,19 \text{MgO}$; $1,38 \text{Fe}_2\text{O}_3$; $1,18 \text{Al}_2\text{O}_3$; $2,22 \text{SO}_3$; $14,70 \text{CO}_2$; $1,75 \text{F}$; $13,23 \text{н.о.}$). Для разложения фосфатного сырья (ФС) применяли экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), производства АО «Аммофос-Максам» состава (вес. %): $18,43 \text{P}_2\text{O}_5$; $0,21 \text{CaO}$; $0,30 \text{MgO}$; $0,44 \text{Fe}_2\text{O}_3$; $0,79 \text{Al}_2\text{O}_3$; $1,71 \text{F}$; $1,47 \text{SO}_3$. С целью получения образцов аммофосфата, качество которых отвечало бы вышеуказанным требованиям, количество исходных компонентов брали исходя из массовых соотношений ЭФК : ФС от 100 : 15 до 100 : 30. Полученные в ходе экспериментов образцы аммофосфатных удобрений при указанном диапазоне массовых соотношений ЭФК : ФС содержали азот от 5,18 до 2,07 %, фосфор от 44,76 до 40,16 %, усвояемую форму P_2O_5 по лимонной кислоте от 42,44 до 36,12 %, усвояемую форму P_2O_5 по трилону Б от 41,51 до 34,52% и водорастворимую форму P_2O_5 от 32,75 до 25,95 %. Относительные содержания усвояемых форм P_2O_5 по лимонной кислоте, трилону Б и водорастворимой формы P_2O_5 меняются при этом от 94,82 до 89,94 %, от 92,74 до 85,96 % и от 73,17 до 64,62 % соответственно.

В настоящей работе исследованы некоторые физико-химические свойства аммофосфатных удобрений, полученных в лабораторных условиях (таблица). Гигроскопическую точку удобрений определяли эксикаторным методом при температуре 25°C для гранул размером 2-3 мм. Влажность – по [5]. Прочность гранул – по ГОСТу 21560.2-82. Измерение величины 10 %-ных водных суспензий готовых удобрений осуществляли на лабораторном иономере И-130М с точностью до 0,05 единиц pH.

Результаты таблицы указывают на соответствие значений прочностей гранул требованиям, предъявляемым сельским хозяйством. По величине гигроскопической точки образцы

№1-4 относятся к слабо гигроскопичным удобрениям. По величине гигроскопической точки согласно методике Н.Е. Пестова определяется степень гигроскопичности в баллах. Степень гигроскопичности в баллах равна в образце №1 – 3,2; в образце №2 – 2,8; в образце №3 – 2,4 и в образце №4 – 2 [5]. Такие продукты в условиях нашего региона, где среднегодовая относительная влажность воздуха равна 60 %, а максимальная среднемесячная 74 %, практически не поглощают влагу в течение года. При стандартной влажности гранулы аммофосфата характеризуются достаточно хорошей сыпучестью.

Таблица

Показатели некоторых физико-химических свойств образцов аммофосфатных удобрений

№ образца	Массовое соотношение ЭФК : ФС	Влажность продуктов, %	рН 10%-ной суспензии	Гигроскопическая точка, %	Прочность гранул, МПа
1	100 : 15	0,57	4,09	72	2,90
2	100 : 20	0,62	4,01	74	3,01
3	100 : 25	0,78	4,09	76	3,17
4	100 : 30	0,84	3,90	79	3,21

Сорбционную влагоемкость удобрений определяли в условиях стационарного режима контакта паров воды с монослоем гранул 2-3 мм экстикаторным методом при 25 °С и относительных влажностях воздуха 60, 70, 80 и 90 %. Образцы удобрений выдерживались над кислотой в течение 36 суток. Все образцы удобрений при 60-70 %-ных относительных влажностях воздуха практически не поглощают влагу. При влажности воздуха 80 % первый образец набирает влагу 13,88 %, второй – 12 %, третий – 12,25 % и четвертый – 9%. Необходимо отметить, что при вышеуказанных влажностях гранулы исследуемых образцов аммофосфата полностью сохраняли свою первоначальную форму и не теряли рассыпчатости.

Таким образом, результаты экспериментов наглядно показывают, что полученные удобрения по своим характеристикам не уступают известным фосфорным удобрениям, в частности традиционному аммофосу и вполне пригодны для бестарного хранения и перевозки.

Литература

1. А.с. 1583402 СССР. МКИ С 05 В 11/04. Способ получения аммофосфата / И.М. Астрелин, В.Г. Богачев, Ю.А. Омельченко, М.М. Мирходжаев. – Б.И. 1990. – № 29.
2. Суетинов А.А., Новиков А.А., Янишевский Ф.В. и др. Новые разработки в технологии аммофосфата // Обз. инф. НИИТЭХИМ. Сер.: Минерал.удобр. и сер. к-та. М.: НИИТЭХИМ. 1990. 51 с.
3. Янишевский Ф.В., Новикова З.М., Подколзина Г.В., Суетинов А.А., Новиков А.А. Агрохимическая эффективность аммофосфата в полевых опытах на различных почвах // Агрохимия. – 1992. – № 8. – С. 50-56.
4. С.С. Ортикова, О.А. Бадалова, Ш.С. Намазов, А.Р. Сейтназаров, Б.М. Беглов. Физико-химические свойства аммофосфата, полученного на основе фосфорнокислотной переработки забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов // Доклады Академии Наук. – 2016. – № 6. – С.53-58.
5. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. – М.: Изд-во АН СССР. 1947. 239 с.

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ УГОЛЬНОГО АДсорбЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ШИШЕК СОСНЫ

Хамдамова Шохид Шерзодовна

*Ферганский Политехнический Институт, Узбекистан, г. Фергана
Профессор кафедры "Химия и химическая технология"*

Карабаева Муслима Ифтихоровна

*Ферганский Политехнический Институт, Узбекистан, г. Фергана
Старший преподаватель кафедры "Химическая технология"
muslimaxon1990@mail.ru*

С целью увеличения масштабов производства продуктов на основе угля все более широко стали внедряться технологии по получению активного угля на основе растительного сырья. Особо важный интерес в этой области представляют работы по разработке пористых адсорбентов на основе сырья растительного происхождения, таких как сосновые шишки, скорлупа арахиса, ореха и т.п.

Синтез активного угля из отходов сельскохозяйственной и пищевой промышленности позволяет, с одной стороны, решить проблему отходов, а с другой, получить полезные функциональные материалы широкого спектра применений. Получение активного угля под конкретную задачу с заранее известными свойствами и требуемой пористостью невозможно без исследования взаимосвязи режимов термохимического синтеза с получаемыми параметрами пористой структуры.

В связи с этим, цель работы заключалась в изучении пористости угольных адсорбентов, полученных из шишек сосны и исследование влияния температуры активации на адсорбционные свойства.

Синтез угольных адсорбентов состоял из следующих этапов: измельченную массу (0,5-5 мм), полученную на основе сухих остатков скорлупы арахиса подвергали пиролизу при различных температурах. Зольность и влажность полученных углей определяли по [2]. Пористость по ацетону активированных углей определяли по [3]. Пиролиз углей проводили по методике [4]. Результаты и обсуждение. Результаты по изучению пористости угольных адсорбентов представлены в таблице.

Таблица

Значение объёмной пористости угольных адсорбентов в зависимости от температуры активации

Температура активации, °С	Пористость по объём, %
500	42
600	51,35
800	61,9

Как видно из таблицы, повышение температуры активации приводит к увеличению объёмной пористости угольных адсорбентов. Так при температуре 500 °С значение объёмной пористости составляет 42 %, а при температуре 800 °С этот показатель составляет 61,9 %.

Таким образом, результаты исследования указывают на целесообразность проведения процесса активации растительного сырья при температуре 800 °С с целью получения высокопористых угольных адсорбентов.

Литература

1. Geoffrey S. Simate, Nthabiseng Maledi, Aoyi Ochieng, Sehliselo Ndlovu, Jun Zhang, Lubinda F. Walubita. Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016, Vol. 4, Iss. 2. P. 2291-2312, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.051>.
2. ГОСТ 6217-74.
3. ГОСТ 6217-52.
4. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России // М.: Металлургия, 2000, 352с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СОСНОВОЙ ШИШКИ

Мирсалимова Саодат Рахматжановна

*Ферганский Политехнический Институт, Узбекистан, г. Фергана
Профессор кафедры "Химическая технология",*

Карабаева Муслима Ифтихоровна

*Ферганский Политехнический Институт, Узбекистан, г. Фергана
Старший преподаватель кафедры "Химическая технология"
muslimaxon1990@mail.ru*

Активный уголь используется во многих процессах химической технологии. В связи с этим неуклонно возрастает требование получения различных видов сырья. Активированный уголь (АУ) обычно производится из не возобновляемых ресурсов, которые необходимо транспортировать на большие расстояния. Использование биомассы в качестве сырья является выгодным с точки зрения устойчивости. В данной работе рассматривается приготовление модифицированного адсорбента полученные из шишек сосны. Также изучена морфологическая характеристика АУ.

В процессах производства сельскохозяйственной продукции накапливаются достаточно большие количества твердых отходов, которые содержат высокомолекулярные углеводороды, такие как лигнин, целлюлоза и т.д. Сосновые шишки считаются отходами процесса получения семян сосны из зрелых шишек. Сосновые плантации ежегодно выбрасывают большое количество шишек. Таким образом, эта биомасса может стать недорогостоящей и возобновляемой альтернативой дорогостоящим адсорбентам для очистки сточных вод.

Сосновая шишка в основном состоит из голоцеллюлозы (46,5 %), лигнина (37,4 %) и α -целлюлозы (18,8 %). Это порошок используется для удаления тяжелых металлов и красителей из водных сред [1].

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – это многофункциональное оборудование, которое далеко выходит за рамки устройства для получения увеличенных изображений [2]. СЭМ является важным инструментом для характеристики активной сорбции поверхности и основных физических свойств биосферные поверхности. Он помогает в морфологической характеристике путем предоставления информации о форме и размере частиц распределения.

Исследуемый адсорбент получен из сосновой шишки путем термохимического [3] выщелачивания с 5 % водным раствором КОН при температуре 800 °С. На рисунках 1 и 2 показаны характерные снимки поверхности активного угля и элементный состав поверхности адсорбента,

полученный в помощью СЭМ. Элементный состав поверхности адсорбента приведен в таблицах 1 и 2.

Показано (рис.1 и рис. 2), что содержание углерода в исходном адсорбенте по данным элементного анализа составляет 87,9 %, в модифицированном адсорбенте доля углерода составляет 94,5 %. Натуральный шишка имеет значительное количество пор для отображения колючей поверхности с агломерированным и неправильной структуры. Примеси модифицированного адсорбента представлены, в основном, кислородом, калием.

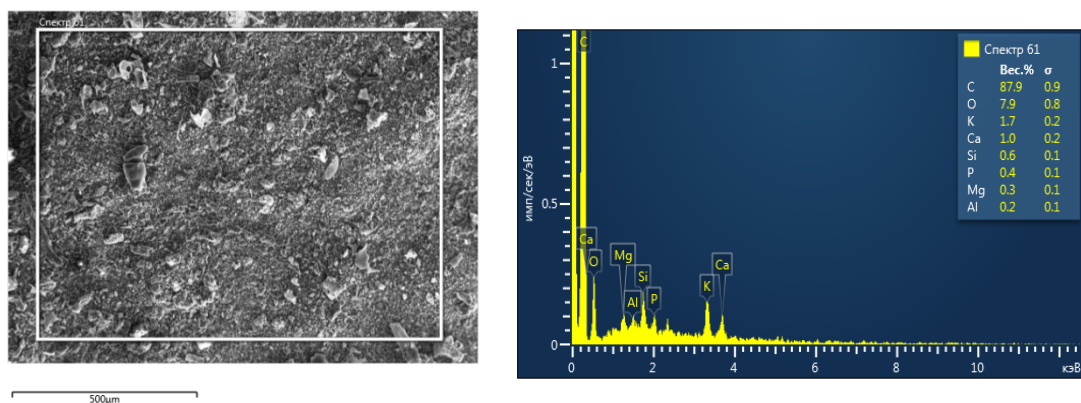


Рисунок 1 – Анализ исходного адсорбента

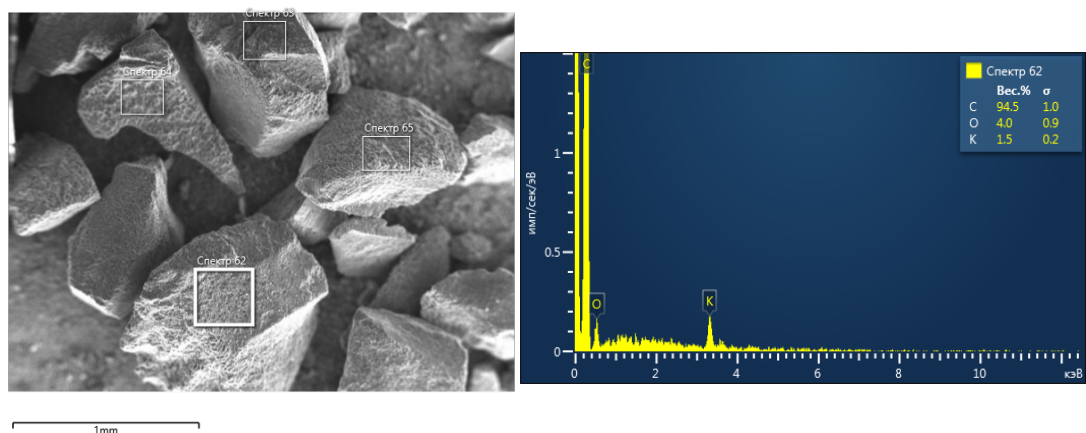


Рисунок 2 – Анализ модифицированного адсорбента

Таблица 1

Элементный состав поверхности исходного адсорбента

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес. %	Сигма Вес. %	Название эталона	Предустановленный эталон
C	К серия	2.25	0.02251	87.92	0.88	C Vit	Да
O	К серия	0.12	0.00039	7.89	0.84	SiO ₂	Да
Mg	К серия	0.01	0.00007	0.31	0.10	MgO	Да
Al	К серия	0.01	0.00004	0.16	0.10	Al ₂ O ₃	Да
Si	К серия	0.02	0.00017	0.64	0.12	SiO ₂	Да
P	К серия	0.02	0.00011	0.42	0.12	GaP	Да
K	К серия	0.05	0.00044	1.67	0.19	KBr	Да
Ca	К серия	0.03	0.00026	0.98	0.18	Wollastonite	Да
Сумма:				100.00			

Таблица 2

Элементный состав поверхности модифицированного адсорбента

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес. %	Сигма Вес. %	Название эталона	Предустановленный эталон
C	К серия	3.93	0.03927	94.52	0.95	C Vit	Да
O	К серия	0.08	0.00026	4.02	0.94	SiO ₂	Да
K	К серия	0.06	0.00053	1.46	0.22	KBr	Да
Сумма:				100.00			

Литература

1. Kumar, N.S., Asif, M. & Al-Hazzaa, M.I. Adsorptive removal of phenolic compounds from aqueous solutions using pine cone biomass: kinetics and equilibrium studies. Environ Sci Pollut Res 25, 21949–21960 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2315-5>
2. <https://tescan.ru/primenenie/akademiya-teskan/korotko-o-sem/>
3. Мирсалимова Саодат Рахматжановна, Салиханова Дилноза Саидакбаровна, Карабаева Муслима Ифтихоровна. Изучение свойств и методов активации углеродсодержащего сырья (обзор) // Universum: технические науки. 2021. №4-4 (85). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-svoystv-i-metodov-aktivatsii-uglerodsoderzhashego-syrya-obzor> (дата обращения: 11.05.2022).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ Al-Fe И Al-Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Квашнин В.И.^{1,2}, Дудина Д.В.^{1,2,3}, Ухина А.В.³, Новоселов А.Н.²

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Научный руководитель: д. т. н. Дудина Д.В.

Электронная почта: slava.kvashnin@mail.ru

Композиционные материалы на основе алюминия представляют интерес ввиду высоких значений их удельной прочности. Введение в алюминий или его сплавы упрочняющих частиц металлической природы приводит к формированию прочных межфазных границ, способствуя более эффективному упрочнению. Исследования показали, что образование реакционного слоя между матричной и упрочняющей фазами в процессе получения композита вызывает прирост прочностных характеристик материала [1, 2]. Однако для точного прогнозирования микроструктуры и свойств разрабатываемых композитов необходимо знание процессов, происходящих при взаимодействии фаз композиционного материала, а также их особенностей и закономерностей.

В данной работе исследуются взаимодействия в композиционных материалах в процессе их получения методом электроискрового спекания, в которых в роли матрицы выступает алюминий, а упрочняющими фазами являются чистое железо, аморфный сплав состава Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ или закристаллизованный сплав Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉. Также в работе представлены механические свойства некоторых спеченных композитов.

При проведении сравнительных испытаний по изучению взаимодействия алюминиевой матрицы с фазами различной природы было установлено, что продуктами реакции во всех случаях являются интерметаллидные соединения Al₃Fe и Al₅Fe₂. Количество продуктов реакции было наименьшим при реакции алюминия с аморфным сплавом, что свидетельствует о его меньшей реакционной способности в сравнении с упрочняющими частицами с кристаллической структурой (рис. 1).

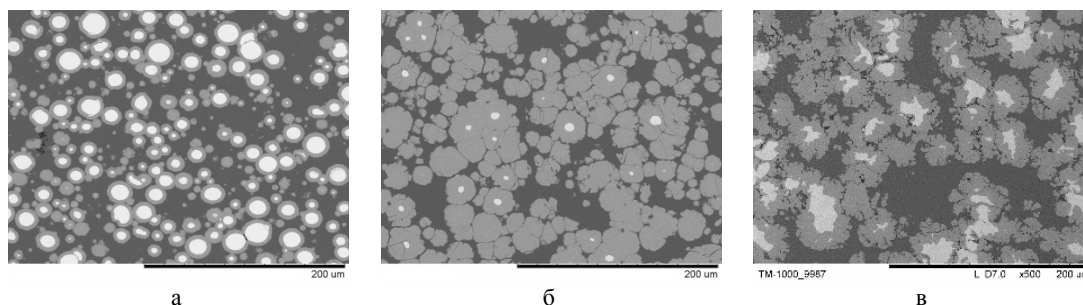


Рисунок 1 – Микроструктура спеченных композитов: а – Al-аморфный сплав Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉,
б – Al-кристаллический сплав Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉, в – Al-Fe.
Электроискровое спекание при 570°C, выдержка минута

Спекание композита состава Al-аморфный сплав Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ в условиях более высоких температур и/или больших времен выдержки сопровождается полным расходом алюминия на образование интерметаллидов. Структура в таком случае представлена интерметаллидами в виде полностью или частично прореагировавших ядер сплава Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉

сферической формы и игольчатых частиц на их поверхности, а также большим количеством пор (рис. 2). Поры в рассматриваемой системе образуются из-за действия эффекта Киркендалла [3, 4], так как алюминий из матрицы диффундирует в сплав со значительно большей скоростью, чем железо из сплава в алюминий. Форма и размер пор, таким образом, соответствуют параметрам исходных частиц алюминиевого порошка.

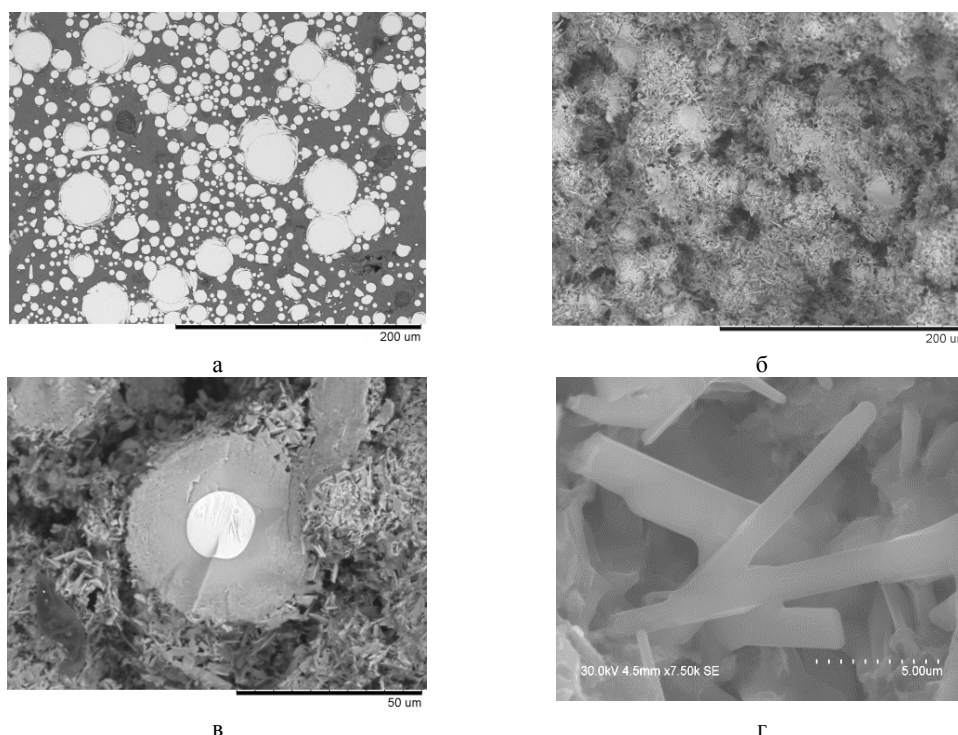


Рисунок 2 – Микроструктура композита Al-аморфный сплав $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$:
а – после предварительного спекания без взаимодействия, б – после отжига предварительно спекенного образца при 620°C в течение 20 минут, в – интерметаллидная оболочка,
г – интерметаллиды игольчатой формы

По результатам механических испытаний было определено, что увеличение толщины интерметаллидного слоя (объемной доли) способствует повышению предела текучести материалов, при этом наблюдается резкое снижение пластичности. При увеличении содержания интерметаллида с ~ 37 до ~ 55 об. % предел текучести возрастает с 320 до 780 МПа, а деформация при разрушении снижается с 6 до 2 %.

Для сравнения влияния природы упрочняющей фазы на механические свойства были выбраны композиты с близким содержанием интерметаллидных продуктов реакции (~ 55), включающие в свой состав непрореагировавшие ядра аморфного сплава в первом случае и чистого железа во втором. Относительно мягкие ядра чистого железа придают композиту большую пластичность, однако, в меньшей степени способствуют упрочнению. Так, предел текучести и деформация при разрушении композита с ядрами из чистого железа составляют 460 МПа и 3 % соответственно. Предел текучести же композита с аморфными ядрами на 41 % больше, в то время как его деформация при разрушении на 50 % меньше.

Литература

1. Dudina D.V., Bokhonov B.B., Batraev I.S., Kvashnin V.I., Legan M.A., Novoselov A.N., Anisimov A.G., Esikov M.A., Ukhina A.V., Matvienko A.A., et al. Microstructure and Mechanical Properties of Composites Obtained by Spark Plasma Sintering of Al-Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ Metallic Glass Powder Mixtures // *Metals*. – 2021. – Vol. 11;
2. Ertugrul O., He T., Shahid R.N., Scudino S., Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ matrix composites reinforced with Ni₆₀Nb₄₀ metallic glass particles // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 808;
3. Wang Q., Leng Q.S., Yang T.H., Yan J.C. Effects of Fe-Al intermetallic compounds on interfacial bonding of clad materials // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2014. – Vol. 24. pp. 279-284;
4. Dudina D.V., Kvashnin V.I., Matvienko A.A., Sidelnikov A.A., Gavrilov A.I., Ukhina A.V., Alberto Moreira Jorge, Jr., Georgarakis K. Towards a Better Understanding of the Interaction of Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ Metallic Glass with Aluminum: Growth of Intermetallics and Formation of Kirkendall Porosity during Sintering // *Chemistry*. – 2023. – Vol. 5(1). pp. 138-150.

MAS NMR STUDY OF THE ZHURAVLINY LOG KAOLIN

Filatova N.V., Kosenko N.F., Sidorenko I.N.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

E-mail: zyanata@mail.ru

The magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) techniques for ²⁷Al is an effective method of coordination and local structure study as differently coordinated Al atoms have different chemical shifts. It is known that ²⁷Al shift differences among AlO₆ (octahedral ion, O-positions) at 0–20 ppm and AlO₄ (tetrahedral ion, T-positions) at 50–80 ppm, and AlO₅ (penta-coordinated species, P-positions) at 20–50 ppm [1]. L. Andrini et.al. [2] found by XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) not only IV, V, and VI coordination, but also III coordination for one of investigated kaolin. Al had octahedral coordination in kaolinite, and Al^{III}, Al^V, Al^{VI} coordination were identified for metakaolin. Finally, Al^{IV} and Al^{VI} were found in the spinel type aluminosilicate and mullite.

The aim of this study was to determine a distribution Al atoms between differently coordinated positions using MAS NMR spectroscopy. The mineral composition of a raw kaolin of the Zhuravliny Log deposit (Chelyabinsky region) and oxide content of a concentrated samples were described earlier [3].

²⁷Al and ²⁹Si MAS-NMR spectra were obtained by magic angle spinning (54°44') using a BRUKER AVANCE 400 spectrometer operating at 104.23 MHz for ²⁷Al and 79.46 MHz for ²⁹Si. Rotation frequencies of 10 and 12 kHz were used for the ²⁷Al and ²⁹Si MAS spectra, respectively. ²⁷Al and ²⁹Si chemical shifts were determined using 1 M Al(NO₃)₃ solution and 10 % (CH₃)₄Si solution, relatively, as the external references having chemical shift at 0 ppm [4].

Fig. 1 shows ²⁹Si MAS NMR spectra of a raw concentrated kaolin and its heated products. In the first sample, a sharp absorption of ²⁹Si NMR was observed at –91.2 ppm with full-width-at-half-maximum (FWHM) of ~4 ppm, which corresponded to the characteristic signal of layered structure in silicates [5], i.e., was also characteristic of layered silicates with no Al tetrahedra (Q³(0Al)) [5].

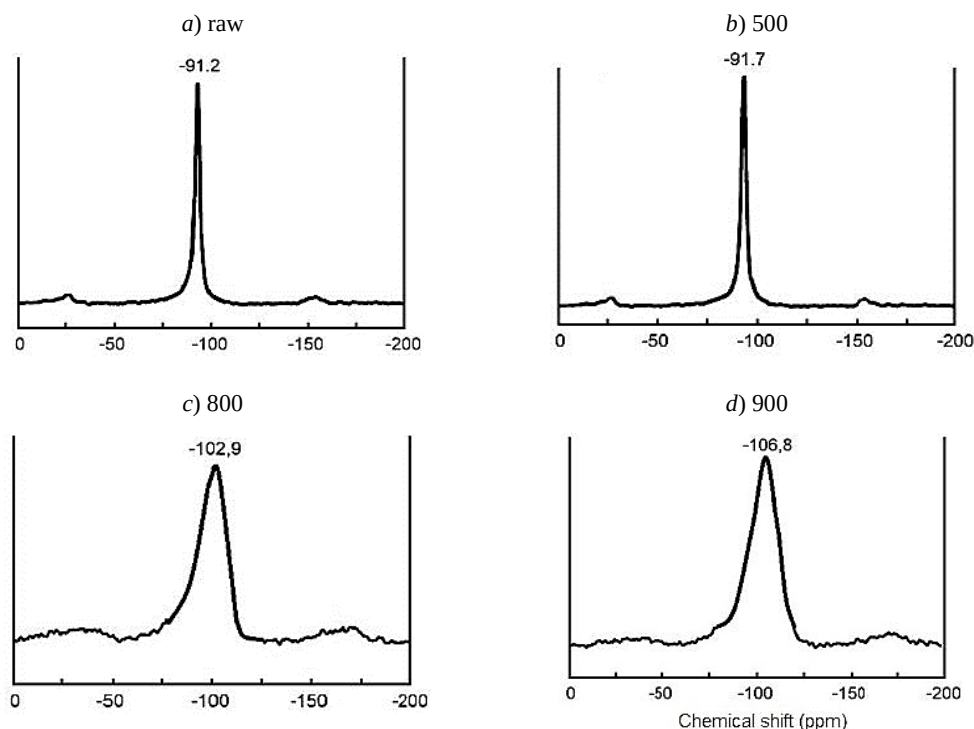


Figure 1 –²⁹Si NMR-spectra of a raw concentrated kaolin and its burned products at various temperatures

It might indicate that Si was linked via oxygens to three other Si atoms in a three-dimensional network of SiO₄ tetrahedra. In heated at 800 °C samples, the center of the Si resonance shifted to –102.9 ppm. The tetrahedral sheets began to change at that, the peak became broader and simultaneously partially asymmetric. FWHM increased to ~19 ppm, so, this peak might ascribe the disordered layered structure of metakaolin. Its shift might be caused by changes of bond-length, bond-angle, etc. Si in metakaolinite was dominantly present in Q³ state [5].

With temperature growth a greater amount of amorphous SiO₂ began to emerge. At 900 °C the spectral line center was at –106.8 ppm that was characteristic of the Q⁴ Si environments related to the presence of amorphous SiO₂ or cristobalite (Si surrounded by four Si – Si(OSi)₄).

As shown in Fig. 2, NMR spectra of the ²⁷Al chemical shifts are significantly different at various temperatures. NMR ²⁷Al spectra of samples of a raw kaolin and kaolin after heat showed changes in the coordination of aluminum atoms.

The ²⁷Al NMR spectrum of a raw kaolinite (a) consisted of only a single sharp resonance centered at 1.3 ppm which could be assigned to hexacoordinated Al atoms in AlO₆ structure. This kind of spectrum was consistent with data on the natural kaolin structure, according to which aluminum is in an octahedral layer of silicate. Heat treatment at a temperature above 500 °C led to the partial destruction of the layered structure, the intensity of this line decreases, and in the spectrum (Fig. 1, c) two new lines appeared at 58.1–60.2 and 29.0–32.9 ppm which were attributed to both Al atoms in T- and P-positions, respectively. Metakaolin contained approximately equal amounts of tetrahedral (Al^{IV}), octahedral (Al^{VI}) and penta-coordinated Al (Al^V).

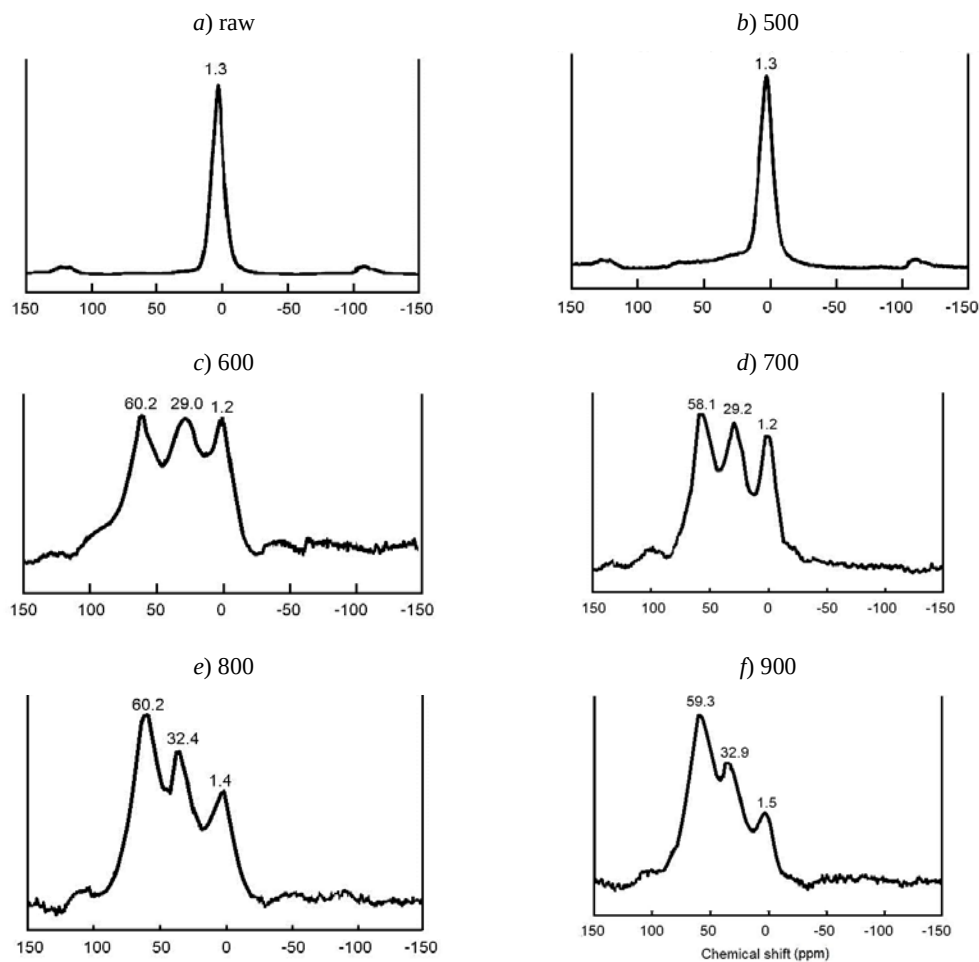


Figure 2 –²⁷Al NMR-spectra of a raw concentrated kaolin and its burned products at various temperatures

As the firing temperature increased, the ratio of intensities of these peaks changed. Part of the Al came out of its O-positions in the lattice and went into T-positions. The reduction of the 29.0–32.9 ppm signal under further heating might indicate that penta-coordinated Al nuclei were generated as an intermediate stage of transformation between Al^{VI} and Al^{IV}. The signal intensity of the 58.1–60.2 ppm Al^{IV} peak increased rapidly. The Al^{VI} peak apparently weakened, i.e., the AlO₄(OH)₂ sheet of kaolinite collapsed and was reordered. So, transitions Al^{VI} (in a raw kaolinite up to 500 °C) → Al^{VI} + Al^V + Al^{IV} (600–900 °C) with an essential dominance of Al^{IV} at 900 °C were noticed.

References

1. Walkley B., Provis J.L. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements. *Materials Today Advances*. 2019. V. 1. Art. 100007. DOI: 10.1016/j.mtadv.2019.100007

2. Andrini L., Gauna M.R., Conconi M.S., Suarez G., Requejo F.G., Aglietti E.F., Rendtorff N.M. Extended and local structural description of a kaolinitic clay, its fired ceramics and intermediates: An XRD and XANES analysis. *Applied Clay Science*. 2016. V. 124–125. P. 39–45. DOI:10.1016/j.clay.2016.01.049
3. Filatova N.V., Kosenko N.F., Denisova O.P., Sadkova K.S. The physicochemical investigation of the Zhuravliny Log kaolin. Part 1. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 85–93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6656.
4. Yan K., Guo Y., Fang L., Cui L., Cheng F., Li T. Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 147. P. 90–96. DOI:10.1016/j.clay.2017.07.010
5. Chakraborty A.K. Phase Transformation of Kaolinite Clay. Springer India 2014. 346 p. DOI 10.1007/978-81-322-1154-9

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ МАЗЕОБРАЗНЫХ И ПАСТООБРАЗНЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Тожиев Р.Ж., Кадирова Н.Б.

Ферганский Политехнический Институт, Узбекистан, г. Фергана

Одним из основных характеристик моющих средств это – поверхностное натяжение. Так как природа жировых загрязнений гидрофобна, воды плохо смачивает такие загрязнения и не взаимодействуют с ней на межмолекулярном уровне. Известно, что из-за поверхностного натяжения вода не обладает достаточным чистящим действием. Молекула воды удерживаются силами протяжения и эти силы тянут верхние молекулы внутрь и поверхность жидкости изгибаются, это явление называется поверхностным явлением [1,2].

Качественное моющее средство должна обладать высокой смачиваемостью гидрофобной пленки, путём снижения поверхностного натяжения моющего средства. По «Методическим рекомендациям» [3] самое максимальное значение поверхностного натяжения моющего средства должна быть не выше 60 мН/м.

Все исследования проводились согласно методике [3] по три раза, с концентрациями от 0,02 до 0,1 % при комнатной температуре. Полученные результаты приведены в рисунке.

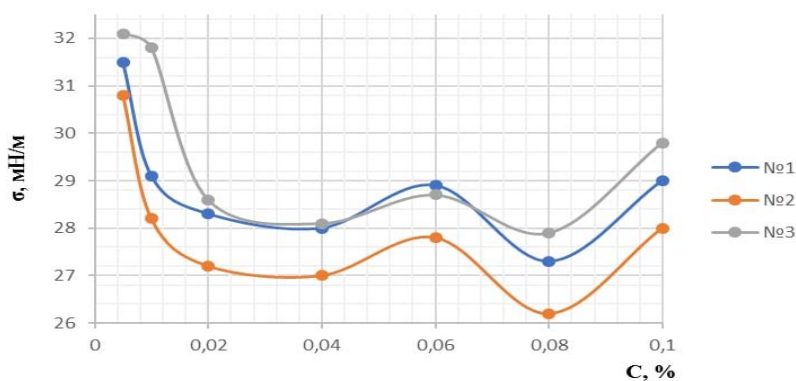


Рисунок – Зависимости поверхностного натяжения от концентрации:
1 – пастобразное моющее средства; 2 – мазеподобное моющее средства;
3 – моющее средство -Cif (контроль).

Как можно увидеть из данных рисунка при увеличении концентрации наблюдается снижение поверхностного натяжения раствора. Изменение происходит ступенчато, видно что при концентрации 0,02-0,04% практически прямая линия, это показывает о переходе в критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Из рисунка видно что значение ККМ для всех образцов одинакова, однако только поверхностное натяжение разное.

Из рисунка также можно увидеть два значения ККМ, т.е. ККМ : ККМ1, при этом ККМ наблюдается при 0,02-0,04% концентрациях, а ККМ1 0,08-0,085%.

На рисунке можно увидеть, что самое низкое значение поверхностного натяжения у образца №1 мазеобразного моющего средства 26,3 мН/м, у пастообразного моющего средства № 2 это значение составляет 27,4 мН/м, при этом у контрольного образца № 3 это значение составляет 27,9 мН/м. Это доказывает о высоком моющей способности.

Как известно[4], чем ниже значение поверхностного натяжения, тем выше моющие свойства. Поэтому физические основы и технология измерения характеристик моющих средств имеют практические значения. Также с повышением температуры значение поверхностного натяжения уменьшается.

Одной из основных тенденций рынка моющих средств является расширение ассортимента высококонцентрированных, а также высоковязких и гелеобразных средств. Густые и гелеобразные средства отличаются повышенной концентрацией; эти средства multifunctionalны и удобны для дозировки, а, следовательно, являются более экономичными. Исследование взаимодействия ПАВ с другими активными компонентами моющих средств и научное обоснование выбора состава моющих композиций является актуальной задачей в научном и практическом плане [5,6].

Один из основных компонентов моющих средств являются водорастворимые щелочные реагенты, которые при добавлении загущающим действием уменьшают критическую концентрацию мицеллообразования ПАВ и увеличивают их поверхностную активность, повышают моющую способность, стабилизируют pH раствора, обладают слабым дезинфицирующим действием, могут работать как ингибиторы коррозии.

Литература

1. Абрамзон А.А. Прогноз изотерм поверхностного натяжения и адсорбции поверхностно-активных веществ в системе жидкость-газ и жидкость-жидкость// Журнал прикладной химии.– 1996. – Т.69.– №8. – С. 1303-1305.
2. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник под ред. Абрамзона А.А., Щукина Е.Д.. Л.: Химия, 1984. – 392 с.
3. Методические рекомендации по оценке качества моющих и дезинфицирующих средств для санитарной обработки молочного оборудования на животноводческих фермах и комплексах: ВАСХНИЛ, Отдел ветеринарии. Совет по координации научно-исследовательских работ в области повышения качества продуктов животноводства / отв. ред. Яблочкин В.Д. – М.: Изд-во ВАСХНИЛ, 1982. – 66 с.
4. Сумм Б.Д., Абрамзон А.А. Адгезия жидкостей и поверхностное натяжение тел//Журнал прикладной химии. – 1980. – Т.53. – №11. – С.2545-2548.
5. Бухштаб З.И., Мельник Л.П., Ковалев В.М. Технология синтетических моющих средств. М.: Легкая промышленность, 1988. – 320 с.
6. Иваненко О.П., Суханова В.К. и др. О зависимости качества моющих средств от температуры. Известия Нижневолжского Агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование.– 2019. – №1(53). – С.45-49.

SYNTHESIS METHODS OF LEAD INDIUM TANTALATE $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ WITH PEROVSKITE STRUCTURE

Gusev A.A.^{1*}, Raevski I.P.², Shevchenko N.S.¹

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630128 Russia, *e-mail: gusev@solid.nsc.ru*

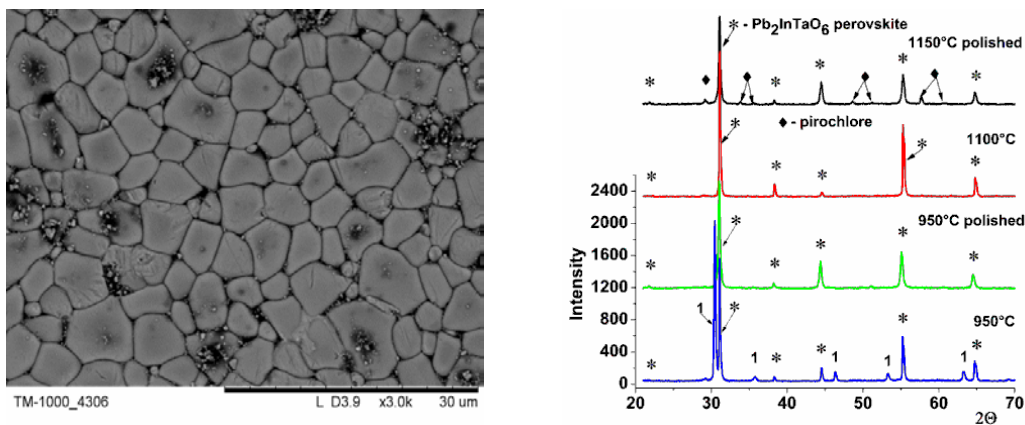
²*Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

Piezoceramics are widely used in transport, energy, space and laser technology, microelectronics and optical instruments. Obtaining monophasic perovskites is extremely important because the presence of the pyrochlore phase in the ceramic significantly reduces its technical characteristics. Perovskite $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ is a promising basis for creating ceramic capacitor, piezoelectric, pyroelectric and posistor materials.

The aim of this study is to obtain monophasic $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ with a perovskite structure using mechanochemical synthesis and subsequent sintering in volumes that allow producing the samples suitable for making the products used in industry.

At the moment only two methods for obtaining the perovskite phase are known from the literature. The first one is to get a thin film sample 0.15 mm thick and 4 mm in diameter. The second one is to obtain from the melt a mixture of pyrochlore and perovskite phases of small ($0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm) crystals that require additional microscopic sorting according to the types of phases. Note that it is absolutely unclear how to make a product for industrial use from these crystals and whether the perovskite structure will be preserved in this case.

In this paper we consider a number of methods the use of which yields the perovskite phase. It is shown that such a phase has been obtained. The figures show diffraction patterns confirming the presence of the perovskite structure and a photo of the resulting structure.



A patent for the invention No. 2736947 has been obtained based on the results of these studies.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДОСТУПНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НИЗКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СУЛЬФИДНЫХ ГРЯЗЕЙ

Каирбеков Ж.К.¹, Суймбаева С.М.¹, Джелдыбаева И.М.¹,
Каирбеков А.Ж.¹, Абильмажинова Д.З.²

¹НАО КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²НАО КазНУЖенПУ, Алматы, Казахстан

e-mail: saltanat_suimbayeva@mail.ru

Наряду с исследованием свойств синтетических препаратов в последние годы все большее практическое значение приобретают исследования и опытные работы по разработке технологий получения и применения природных антиоксидантов, как менее токсичных соединений, и гуминовых веществ, содержащихся в лечебных глинах [1]. Приоритетной задачей фармации в настоящее время является создание инновационных лекарственных субстанций на основе отечественного природного сырья для производства современных конкурентоспособных фармацевтических препаратов. Перспективными с этой точки зрения являются гуминовые вещества, которые предполагают реализацию терапевтического эффекта на субклеточном и молекулярном уровне. Актуально фармацевтическое использование гуминовых веществ пелоидов, формирующихся в восстановительных условиях при участии сульфатредуцирующих микроорганизмов, что отражается на их структуре и химических свойствах, которые определяют биологическую активность соединений [2, 3]. В связи с этим исследование антиоксидантной активности и биологической доступности гуминовых кислот (ГК) пелоидов является актуальным.

В настоящей статье приведены результаты экспериментальных данных по исследованию биологической доступности гуминовых веществ, выделенных из низкоминерализованных иловых сульфидных лечебных глин озера Тузколь.

Выяснение биологической доступности препаратов ГК, осуществлялось по следующей методике:

растворы ГК одинакового объема (2 мл) и различной концентраций помещали в диализатор, который погружали в стаканчик для диализата, содержащий 10 мл воды (оптимальные объемы определили опытным путем). Через один час определяли оптическую плотность диализата на приборе ФЭК-56 М при длине волны 400 нм, в кюветах толщиной 5 мм.

Для получения количественных характеристик диализа были предварительно построены калибровочные графики зависимости оптической плотности растворов (Д) от их концентраций в линейном диапазоне 10^{-3} – 7×10^{-3} (масс.); коэффициент корреляций составил 0,9841.

На основании полученных результатов рассчитана степень проницаемости(ε) ГК по формуле:

$$\varepsilon = \frac{W_{(\text{диал.})}}{W_{(\text{исх.})}} \times 100 \%,$$

где $W_{(\text{диал.})}$ – массовая доля ГК раствора после диализа; $W_{(\text{исх.})}$ – массовая доля растворов ГК, помещенных в диализатор.

Как видно из полученных данных (табл.1), способность отдельных фракций ГК к диализу зависит от кислотности растворов.

Установленная закономерность находится в соответствии с интервалом значений молярных масс фракций.

С повышением значений рН до 9,0 наблюдается симбатное возрастание проницаемости соединений на 8 и 9 % относительно значений коэффициента при рН 7,4 (табл.1).

Таблица 1

Степень проницаемости ГК при различном значении рН среды

Степень проницаемости(ε)				
рН	4,0	6,0	7,4	9,0
ГК	2,7	19,7	20,1	20,9

Вышеизложенные особенности проницаемости определяются, по – видимому, непостоянством формы конформаций ГК. В целом, прослеживается зависимость диализа от количества ионогенных групп в составе макромолекулы.

С увеличением значений рН макромолекулы ГК стремятся принять вытянутую конфигурацию. Это связано с ростом степени ионизации кислотных групп за счет усиления процессов солеобразования в щелочной среде с катионами натрия. При этом происходит усиление взаимного электростатического отталкивания одноименно заряженных фрагментов молекулярной структуры, что способствует вытягиванию макромолекулы и приближению ее формы к линейной. При уменьшениях значений рН до 4,0 резкое снижение числа молекул способных к диализу свидетельствует, по – видимому, о том, что макромолекулы принимают форму, близкую к сферической. Скручивание макромолекулы обусловлено, вероятно, возникновением многочисленных водородных связей. В результате этого на поверхности стохастического клубка преобладают алифатические и ароматические фрагменты структуры, что затрудняет диализ таких конгломератов через мембраны.

Высказанные предположения подтверждаются исследованием способности к проницаемости фракций, модифицированных ионами серебра (табл.2). Влияние катионов на диализ ГК осуществляли на примере ионов серебра. Ион серебра, являясь мягкой кислотой Льюиса, воздействует на макромолекулы, в том же направлении, что и ион натрия, способствуя формированию вытянутой пространственной формы макромолекул. Для этого 0,1 % (масс.) раствор субстанций модифицировали добавлением 0,5 мл 0,02 моль-экв/л раствора нитрата серебра.

Таблица 2

Степень диализа ГК пелоидов, модифицированных ионами серебра, при различном значении рН

Степень проницаемости(ε)				
рН	4,0	6,0	7,4	9,0
ГК-Ag	4,9	21,3	29,5	32,1

Как видно рис.1, диализ гумата серебра интенсивнее проницаемость ГК в 1,2 раза. Диализ осуществляли в присутствии трансгента диметилсульфоксида (ДМСО) в концентрациях 0,1; 1,0; 50; и 10масс. %. Как свидетельствуют результаты фотометрирования ДМСО увеличивает проницаемость пелоидопрепаратов через биологические мембраны. 0,1 % раствор ДМСО незначительно влияет на проницаемость ГК, а проницаемость при введении 1,0 % раствора ДМСО возрастает на 31,65 %. Для ГК и гумата серебра оптимальной является 10 %-ная концентрация ДМСО, при которой наблюдается максимальный выход пелоидопрепаратов и увеличение проницаемости в 1,6 раза.

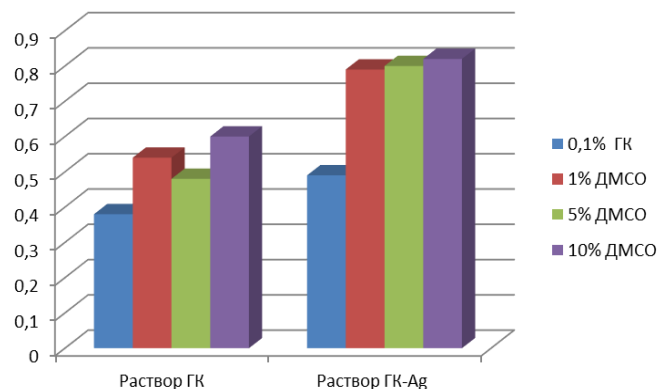


Рисунок 1 – Зависимость степени диализа растворов ГК и гумата от концентрации ДМСО

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности проникновения ГК через биологические мембраны. Проницаемость зависит от кислотности среды, ионной силы и присутствия трансагентов. Биодоступность исследуемых пелоидо-препаратов возрастает в слабощелочной среде и уменьшается в кислой, что связано с изменениями пространственной конфигурации макромолекул.

В результате эксперимента нами был установлен характер зависимости прохождения ГК и их комплексов с ионами серебра через биомембрану в водную среду в зависимости от различных факторов. Слабощелочная среда способствует увеличению ионногенных групп с отрицательным зарядом на поверхности макромолекул ГК, что, по-видимому, сопровождается усилением электростатического отталкивания отдельных фрагментов молекулы.

Полученные результаты свидетельствуют как о принципиальной возможности проникновения ГК и их комплексов с ионами серебра через биологические мембраны, так и о зависимости биологической доступности указанных кислот от кислотности, ионной силы раствора и присутствия трансагентов.

Литература

1. Аввакумова Н.П., Герчиков А.Я., Хайруллина В.Р., Жданова А.В. Антиоксидантные свойства гуминовых веществ пелоидов // Химико-фармацевтический журнал. 2011. №3. С. 50–51.
2. Жданова А.В. Изучение структурных компонентов и физико-химических свойств гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грязей как источника антиоксидантных лекарственных средств. Автореф. дис...канд. фармацевтич. наук. Самара.: Самарский государственный медицинский университет. 2011. 24 с.
3. Аввакумова, Н. И. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных грязей / Н.И. Аввакумова. – Самара: ГП Перспектива; СамГМУ, 2002. - 124с.

Работа выполнена в НИИ Новых химических технологий и материалов НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби при финансовой поддержке КН МНВО РК в рамках проекта грантового финансирования AP09258741.

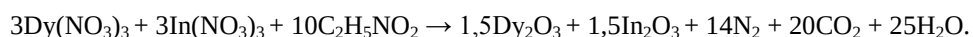
СИНТЕЗ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫМ МЕТОДОМ НАНОПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ In-Dy-O

Малиновская Т.Д., Жек В.В.

*Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета,
634050, г.Томск, пл. Новособорная, 1; e-mail: valentina.zhek@yandex.ru*

В настоящее время оксидные мишени для магнетронного распыления являются широко востребованными в керамической группе материалов на основе оксидов редких и редкоземельных металлов. Для изготовления таких мишеней требуются порошки высокой дисперсности (0,1 - 0,05 мкм) и чистоты без использования операции измельчения. За счет уменьшения размеров порошков можно получить керамические материалы с субмикронной структурой, обладающие высокой плотностью. К одному из наиболее эффективных методов синтеза наноструктурированных оксидов относится метод, основанный на осаждении гидроксидов из смеси солей металлов щелочным агентом. Этот метод не требует дорогостоящей аппаратуры, обладает целым рядом технологических возможностей, является технологичным и легко поддается масштабированию. Как показано в работе [1] метод осаждения может быть эффективен при производстве порошков для изготовления мишеней для напыления оксидных пленок, содержащих индий и диспрозий. Необходимость в таких пленках в сенсорной [2] и оптоэлектронике [3, 4] делает актуальным исследование процесса получения керамических порошков на основе оксидов индия и диспрозия. Как показали многочисленные исследования существенным недостатком метода химического осаждения гидроксидов металлов является высокая степень агломерации целевых порошков, а также их широкое распределение по гранулометрическому составу. С целью повышения дисперсности конечных порошков (за счет снижения коагуляции осаждаемых частиц и предотвращения образования их агломератов) нами была исследована возможность получения порошков системы In-Dy-O глицин-нитратным методом [5].

Раствор нитратов диспрозия, индия и глицина упаривали (90 - 100 °С) в трубчатой печи до гелеобразного состояния, после чего температуру повышали до ~300 °С, при этом происходило самовоспламенение смеси с бурным выделением газообразных продуктов реакции, увеличение объема и образование нанодисперсного порошка. Продукт глицин-нитратного синтеза представляет собой пенообразное вещество. Уравнение, протекающей при этом реакции, можно представить следующим образом:

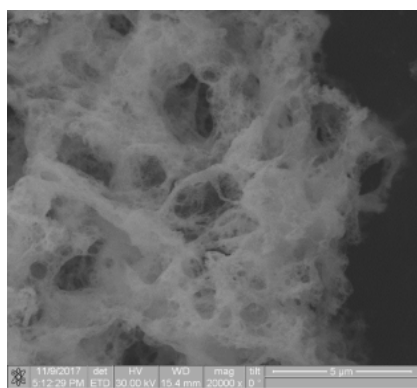


На рис.1 представлены электронные фотографии и результаты количественного анализа порошков из системы In-Dy-O, полученных глицин-нитратным методом после и без термообработки. Они свидетельствуют о форме агломерированных частиц, а также о значительной потере индия в составе синтезированного порошка. Частицы представляют собой агрегаты в виде тонких хлопьев с развитой поверхностью. Установлено, что глицин-нитратным методом синтезируются нанодисперсные частицы, которые консолидированы, но, в отличие от агрегатов, синтезирующихся методами осаждения гидроксидов, наночастицы составляют значительно менее плотно упакованные структуры, однородно распределены в пространстве и не образуют центров агрегации. Наночастицы в полученной системе слабо связаны друг с другом, что подтверждается незначительным ростом кристаллов в процессе отжига и отсутствием на поверхности наночастиц порового пространства. Результаты рентгенографических исследований этих порошков также свидетельствуют об этом (табл.).

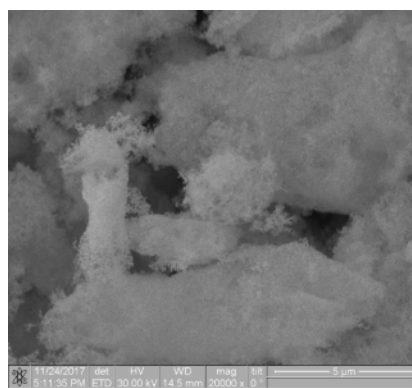
Таблица

Результаты рентгенографических исследований порошков

Образец*	Обнаружен- ные фазы	Содержание фаз, mass %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^{-3}$
Dy : In = 50:50, без термообработки	Dy ₂ O ₃ _206	79	a = 10.5700	37	5.4
	In ₂ O ₃ _206	21	a = 10.2100	19	8.3
Dy:In = 50:50, термообработка при 1000 °C 1 час	Dy ₂ O ₃ _206	78	a = 10.5700	50	6.1
	In ₂ O ₃ _206	22	a = 10.2100	37	8.4



а



б

Рисунок 1 – Электронные фотографии и результаты количественного анализа порошков из системы Dy-In-O (а) и с дополнительной термообработкой (б)

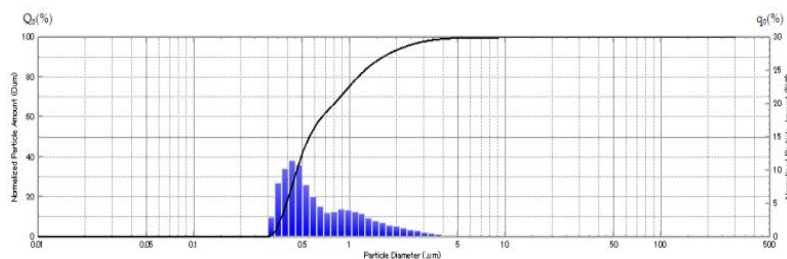


Рисунок 2 – Кривая количественного распределения частиц порошка, полученного глицин-нитратным методом

Из анализа размеров ОКР можно косвенно предположить, что частицы Dy₂O₃ в смеси Dy₂O₃ и In₂O₃ крупнее частиц In₂O₃ и увеличиваются при термообработке, как свидетельствуют кривые количественного распределения частиц порошка, типичная из которых представлена на рис. 2.

На рисунке 3 представлены типичные для исследуемых порошков ДТА, ДСК и ТГ кривые и масс-термограмма.

Характерным для этих кривых является выделение из порошков при повышенных температурах ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) H_2O и CO_2 . Вероятно, при самовоспламенении глицин - нитратной смеси в процессе синтеза, происходит интенсивное поглощение формируемыми частицами из воздуха углекислого газа с образованием основных карбонатов диспрозия $\text{Dy}(\text{OH})\text{CO}_2$, которые и разлагаются при термообработке. К сожалению, этот процесс препятствует прессованию порошков, полученных глицин-нитратным методом, о чем свидетельствуют дилатограммы на рис. 4.

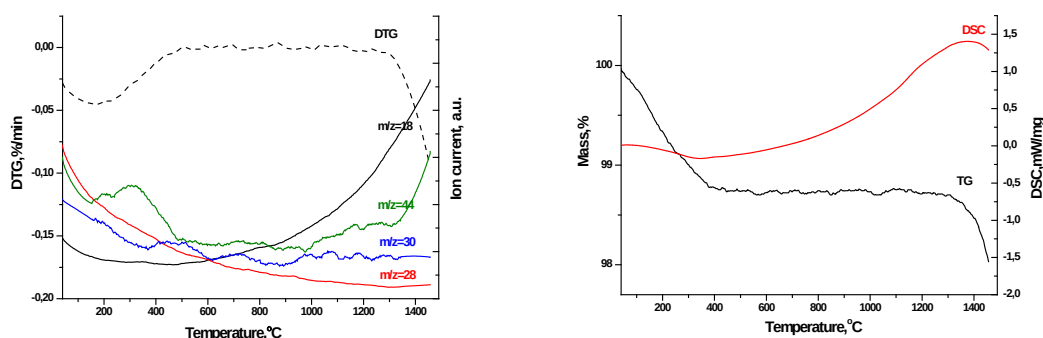
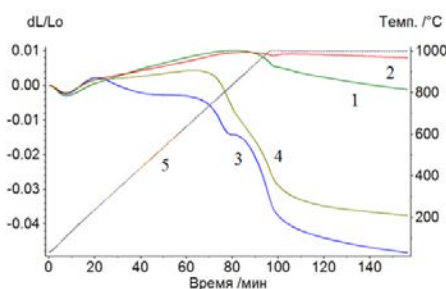


Рисунок 3 – ДТА, ДСК и ТГ кривые и масс-термограмма для порошков системы In-Dy-O, полученных глицин-нитратным методом (молярное отношение Dy(III): In(III) = 50:50) ($m/z = 46 - \text{NO}_2$, $m/z = 30 - \text{NO}$, $m/z = 18 - \text{H}_2\text{O}$, $m/z = 44 - \text{CO}_2$)



1, 2 – получены глицин-нитратным методом;
3, 4, 5 – классическим методом соосаждения гидроксидов из нитратных растворов [1]

Рисунок 4 – Дилатограммы порошков системы In-Dy-O

Таким образом, использование глицин-нитратного метода из-за потерь индия составляющей и интенсивного поглощения формируемыми частицами из воздуха углекислого газа с образованием основных карбонатов диспрозия $\text{Dy}(\text{OH})\text{CO}_2$, которые разлагаются только при высокотемпературной обработке, невозможно в качестве технологического этапа формирования керамических порошков для мишеней.

Литература

1. Malinovskaya T.D., Ghyngazov S.A., Zhek V.V. Thermal destruction of coprecipitated hydroxides of indium and dysprosium // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.- 2019. – V. 138. – P. 1871–1877.

2. Kanica Anand, R. Thangaraj, Nipin Kohli and Ravi Chand Singh Structural, Optical and Ethanol Gas Sensing Properties of In_2O_3 and $\text{Dy}^{3+}:\text{In}_2\text{O}_3$ nanoparticles // Solid State Physics AIP Conf. Proc. – 2014. – V. 1591. P. 477–480.
3. Dimple P. Dutta, V. Sudarsan, P. Srinivasu, A. Vinu, and A. K. Tyagi. Indium Oxide and Europium/Dysprosium Doped Indium Oxide Nanoparticles: Sonochemical Synthesis, Characterization, and Photoluminescence Studies // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V.112. –P. 6781 – 6785.
4. Chuang Miao, Cong Chen, Qilin Dai, Lin Xu, Hongwei. Song Dysprosium, Holmium and Erbium ions doped Indium Oxide nanotubes as photoanodes for dye sensitized solar cells and improved device performance // Journal of Colloid and Interface Science. – 2015. – P. 440:162 – 167.
5. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. – 431 с.

СПЛАВЫ Cu-10 МАС.% Al, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО И ТРАДИЦИОННОГО СПЕКАНИЯ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА

**Ондар А.А.^{1,2}, Дудина Д.В.^{1,3}, Григорьева Т.Ф.¹, Ухина А.В.¹,
Есиков М.А.³, Анисимов А.Г.³, Ляхов Н.З.¹**

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск*

³*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 15, Новосибирск
e-mail: aigulondar2199@mail.ru*

Сплавы Cu-Al (алюминиевые бронзы) широко используются в автомобильной и химической промышленности и кораблестроении благодаря высокой механической прочности, коррозионной стойкости и низкому коэффициенту трения. С помощью порошковой металлургии могут быть получены материалы с привлекательным набором механических и функциональных свойств. Спекание порошковых смесей Cu-Al позволяет получать сплавы с неравновесной структурой (материалы, характеризующиеся частичным сплавообразованием). В последние годы процессы электроискрового спекания (ЭИС) активно исследуются, в том числе и в контексте получения сплавов и композитов на основе меди. ЭИС представляет собой спекание порошков при пропускании постоянного электрического тока в импульсном режиме и приложении одноосного давления. Данный метод позволяет осуществлять сплаво-образование и формирование материала с малой остаточной пористостью в ходе одной технологической операции.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ структуры и свойств сплавов Cu-10 мас.% Al, спеченных в условиях ЭИС, печного нагрева (ПН) в вакууме и горячего прессования (ГП).

Для определения характера диффузионных процессов в порошковой смеси Cu-10 мас.% Al проведены модельные эксперименты. Результаты данных экспериментов подтверждают образование пор в местах расположения частиц алюминия при свободном спекании в вакууме при 510 °C (рис. 1).

Исследованы микроструктура, фазовый состав и свойства сплавов Cu-10 мас.% Al, полученных ЭИС, ПН и ГП порошковых смесей. В условиях ЭИС при 480 °C в сплавах образуются интерметаллиды Cu_2Al и Cu_9Al_4 и твердые растворы Cu(Al). Для сравнительного анализа для синтеза сплавов использовали порошки алюминия, различающиеся размером частиц.

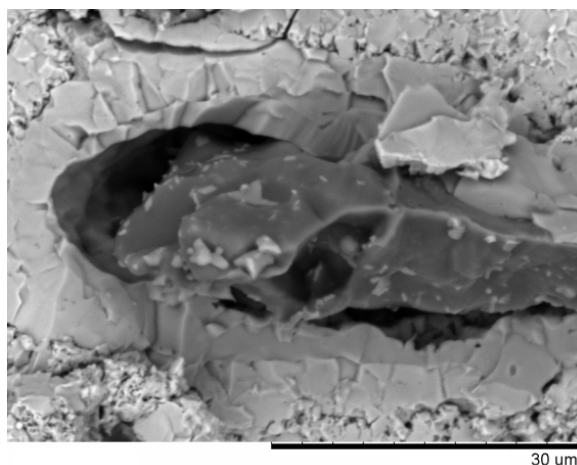


Рисунок 1 – Скол спеченного материала Cu-10 мас. % Al, полученного ЭИС при 480°C с последующим отжигом при 510 °C без приложения давления в течение 1 ч:
образование пор происходит в местах локализации частиц алюминия в смеси (показана пора, стенки которой сформированы слоем интерметаллида, и частица непрореагировавшего алюминия).

Порошковые смеси были также предварительно спрессованы при 400 МПа при комнатной температуре. Предварительно спрессованные компакты спекали методом ЭИС и традиционного спекания (при ПН). Сплав, полученный ЭИС предварительно спрессованного компакта (рис. 2), характеризуется более высокой степенью сплавообразования по сравнению со сплавом, спеченным из порошковой смеси, не подвергнутой прессованию. Данный эффект может быть связан с увеличением площади контакта между металлами и разрывом оксидных пленок при прессовании.

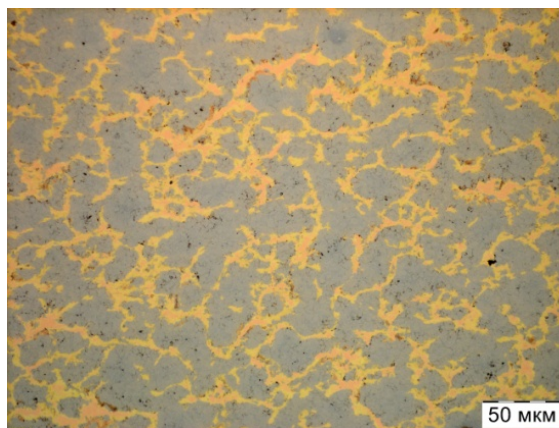


Рисунок 2 – Микроструктура сплава Cu-10 мас.% Al, полученного ЭИС (480 °C, 5 мин) предварительно спрессованного при 400 МПа компакта

Условия спекания и свойства консолидированных материалов Cu-10 мас.% Al представлены в таблице. Полученные результаты показывают, что предварительное прессование порошковой смеси перед ЭИС может быть использовано для ускорения процессов сплавообразования и получения сплавов с повышенной твердостью. Сплавы, полученные свободным спеканием, имеют высокую остаточную пористость, приблизительно равную объемной доле алюминия в исходной смеси.

Таблица

Условия получения и свойства спеченных материалов Cu-10 мас.% Al.*

Порошковая смесь / диаметр спеченного образца	Условия спекания	Пористость, %	Твердость по Виккерсу, HV_1	Электропроводность σ/σ_{Cu} , %
Cu-Al (ПА-4), 20 мм	ЭИС, 480 °С, 5 мин, 40 МПа	2.0±0.3	70±3	56±3
Cu-Al (УДП), 20 мм	ЭИС, 480 °С, 5 мин, 40 МПа	1.0±0.3	80±5	12±1
Cu-Al (ПАД-6), 20 мм	ЭИС, 480 °С, 5 мин, 40 МПа	1.0±0.3	160±15	16±1
Cu-Al (ПАД-6), 20 мм	ЭИС, 480 °С, 20 мин, 40 МПа	1.0±0.3	190±10	10±1
Cu-Al (ПАД-6), 10 мм	ЭИС, 480 °С, 5 мин, 40 МПа	1.0±0.3	205±20	-
Cu-Al (ПАД-6), 10 мм	Холодное прессование, 400 МПа, ЭИС, 480 °С, 5 мин, 40 МПа	1.0±0.3	250±25	-
Cu-Al (ПАД-6), 10 мм	Холодное прессование, 400 МПа, ПН, 510 °С, 5 мин	~20	90±5	-
Cu-Al (ПАД-6), 10 мм	ГП, 510°С, 5 мин, 40 МПа	1.0±0.3	200±10	-

* Используются порошки алюминия марок ПА-А и ПАД-6, а также ультрадисперсный порошок (УДП) алюминия, полученный электровзрывом проволоки

ПОЛИМЕРНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Федоров Н.А., Улихин А.С., Уваров Н.Ф.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия
F-nikita08@mail.ru*

Литиевые батареи обрели высокую значимость в настоящее время, они широко применяются в портативных электронных устройствах, электротранспорте, в различных энерго-накопителях и других областях, благодаря их высокой плотности энергии и превосходному сроку службы [1]. Однако проблемы с безопасностью из-за роста дендритов лития и вызванного им короткого замыкания при использовании жидких электролитов значительно осложняют и дальнейшее развитие и ограничивают их применение.

Альтернативным решением может стать замена жидкого электролита на твердый полимерный электролит (ТПЭ). Дополнительно это помогло бы решить проблемы пожара и взрыво-опасности в жидких электролитах с использованием органических растворителей [2]. Перспективным материалом в качестве матрицы для создания твердых полимерных электролитов является полиуретан. Этот материал обладает гибкими структурными конструкциями, легкими модификациями (с полимерами или наполнителями) и специфическими функциями (самовосстановление, защитный слой или высокая адгезия). Благодаря этим характеристикам можно получить более высокую плотность энергии и использовать металлический литий-анод в аккумуляторах. На сегодняшний день, исходя из наших знаний, большинство твердых полимерных электролитов на основе полиуретана были синтезированы с использованием удлинителей цепи, катализаторов и органических растворителей с последующим сложным процессом полимеризации. В работе Francielli S. Genier и др. [3] был синтезирован полимер на основе политетрагидрофурана (ПТГФ) и эпоксидной смолы с использованием катионного инициатора и фотоинициатора. Полученный полимер пропитывали в растворе соли LiBF_4 в ацетонитриле с последующей сушкой до постоянной массы. Несмотря на длительный и сложный процесс изготовления авторам удалось получить материал с ионной проводимостью от $8,9 \times 10^{-6}$ до $7,8 \times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при соотношении O/Li 5:1 в зависимости от температуры, обладающий термической стабильностью в широком диапазоне температур и механическую прочность. Ещё один перспективный подход получения твердых полимерных электролитов был продемонстрирован в работе Haocheng Zhao и др. [4], в которой был синтезирован преполимер смешиванием толуол-диизоцианата и полипропиленгликолем с добавлением к полученной смеси соли LiTFSI , растворенной в диметилкарбонате. К полученным форполимерам добавляли удлинитель цепи и катализатор, после чего заливали в формы на 7 дней до полной полимеризации. Максимальной ионной проводимости им удалось добиться при 55°C , которая составила $9,6 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Помимо этого полимерный электролит обладал хорошей цепной гибкостью и термостабильностью.

В данной работе были получены ионопроводящие полимерные электролиты на полиуретановой основе с использованием коммерчески доступного форполимера на основе *n*-фенилендиизоцианата (П-ФДИ) и простого полиэфира, отвердителя 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (МОСА), и солей лития LiBF_4 и LiClO_4 , растворенных в диметилсульфоксиде (ДМСО) методом набухания эластомера в растворах с различной концентрацией солей лития. Проведённые исследования ионной проводимости полученных полимерных электролитов.

Экспериментальная часть

Навеску форполимера на основе (П-ПДИ), разогретого до 50°C смешивали с навеской отвердителя МОСА, разогретого до 110°C , с помощью дисольвера DISPERMAT CN Dissolver при 2000 об/мин в течение 30 секунд при дегазации. Далее полученную смесь заливали в разогретую до 110°C металлическую форму, после чего форму помещали в сушильный шкаф на 1 час при 110°C . Форма извлекалась и остывала до комнатной температуры затем извлекали образец и конденсировали в течение 7 суток перед процедурой набухания. Перед приготовлением электролитов соли лития просушивали в форвакууме при 150°C в течение 24 ч. Далее были приготовлены электролиты в ДМСО с заданной концентрацией солей лития. Набухание полимеров растворами солей лития проводили в герметично закрытом сосуде в течение 48 ч. Измерения проводимости проводили в атмосфере аргона по двухэлектродной схеме в диапазоне частот 25 Hz - 1 MHz с помощью измерителя иммитанса МНИПИ Е-25.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения массы полимера при набухании в растворах электролитов представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации раствора электролита от 1 до 15% прирост массы снижается примерно в 10 раз. Следовательно, для достижения наиболее высокого содержания лития в полимере следует использовать растворы с не слишком высоким содержанием солей лития.

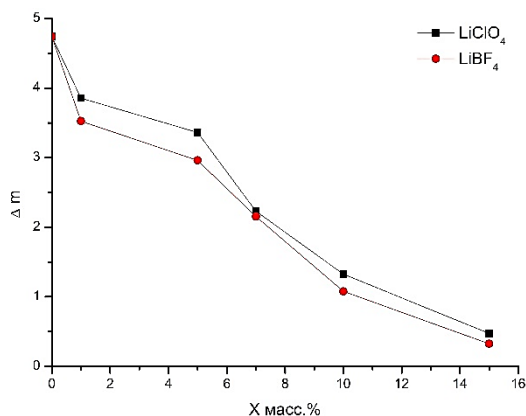


Рисунок 1 – График изменения массы эластомера от концентрации электролита

Исследования ионной проводимости полимерных электролитов показали, что зависимость проводимости от концентрации соли в растворе, используемом для набухания, проходит через ярко выраженный максимум при 5 масс. % соли, как для случая тетрафторбората лития, так и для перхлората лития (рис.2).

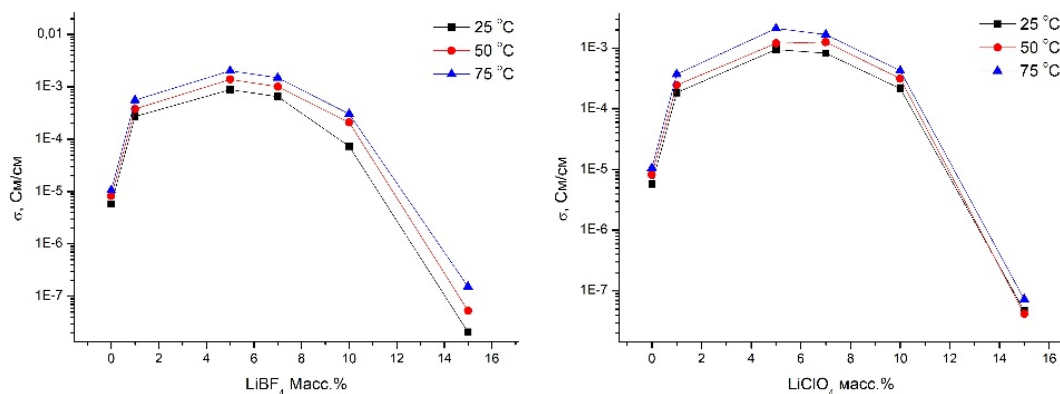


Рисунок 2 – Зависимость ионной проводимости полимерного электролита от содержания солей лития в пропиточном растворе при различных температурах

Наличие максимума можно объяснить конкуренцией двух факторов: увеличением общего содержания лития в растворе, введенном в объем полимера при набухании, и уменьшением общего количества раствора, входящего в полимер с ростом концентрации соли (см. рис. 1).

Максимальная проводимость полимеров, полученных набуханием в растворах солей лития, составила 8.6×10^{-4} и 9.1×10^{-4} при 25 °С для солей LiBF₄ и LiClO₄, соответственно. Изменение температуры не оказывает существенного влияния на ионную проводимость твердого полимерного электролита, что связано с низким значением энергии активации проводимости.

Таким образом, полученные мембраны из полиуретанового эластомера показали обнадеживающие результаты и могут оказаться перспективными для применения в литий-полимерных аккумуляторах.

Литература

1. M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, Nature 451 (7179) (2008) 652–657,
2. R.C. Agrawal and G.P. Pandey, J. Phys. D. Appl. Phys. 41, (2008).
3. Francielli S. Genier, James Barna, Jiayue Wang, Saeid Biria, Ian D. Hosein. A Solid Polymer Electrolyte from Photo-Crosslinked Polytetrahydrofuran and a Cycloaliphatic Epoxide for Lithium-Ion Conduction. *MRS Advances* 5, 2467–2476 (2020). <https://doi.org/10.1557/adv.2020.274>.
4. Haocheng Zhao, Weixuan Zhang, Xu Yin, Yuling Wu, Chao Du, aWeigang Zhao, Li Zhaoab and Cuirong Liu. Conductive polyurethane elastomer electrolyte (PUEE) materials for anodic bonding. *The Royal Society of Chemistry RSC Adv.*, 2020, 10, 13267.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПЕКА ИЗ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Жанбырбаева Л.Д., Смагулова Н.Т. Каирбеков Ж.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
e-mail: nazym2011@inbox.ru; zhanbyrbayeva.laura@mail.ru

Традиционные процессы повышения качества тяжелых нефтяных фракций направлены на увеличение соотношения Н/С топлива с образованием легких фракций. Процесс гидрогенизации является важным процессом химической переработки низкокачественной нефти, такой как каменноугольная смола, при которой контроль процесса является значительным фактором повышения качества продукции. Каменноугольный пек является важнейшим компонентом в производстве многих видов современных углеродных материалов, которые используются в различных отраслях промышленности [1]. Реакции гидроденитрирования и удаления фенольных соединений термодинамически более благоприятны при высоких давлениях и температурах. С точки зрения свойств топлива интересно отметить, что содержание нефти уменьшается с увеличением давления при температуре выше 400 °С, что является следствием насыщения ароматических соединений в этой фракции [2].

В работе [3] были исследованы свойства пеков, полученных из антраценовой фракции каменноугольной смолы методом термкрекинга. Было выявлено, что, в процессе термкрекинга под влиянием высоких температур и давлений образуются высокомолекулярные конденсированные ароматические соединения, которые обуславливают высокое содержание углерода в образцах пека, термическую стабильность кокса и способность к образованию мезофазы, что способствует получению игольчатого кокса. Условия термкрекинга (температура, давление, присутствие H₂) способствует частичной деструкции и гидрогенизации гетеролитических соединений, в результате чего пек и кокс характеризуются пониженным содержанием N, SiO. Высокая технологичность (отсутствие жидких продуктов и высокий выход продукта) и качество продуктов позволяют рассматривать способ получения

изотропного кокса методом термообработки как перспективный для обеспечения сырьем производства искусственных графитов [4].

В работе [5] изучен процесс получения пека на основе антраценовой фракции в результате взаимодействия антраценовой фракции с серой. В зависимости от концентрации серы (5-20 мас.), температуры (250-300°C) и времени реакции получали коксообразующие ступени с мозаичной вплоть до полностью изотропной структуры.

В качестве объекта исследования были взяты образцы первичной необезвоженной смолы АО «Сары Арка Спецкокс», г. Караганда, Республика Казахстан, полученная полукоксованием каменного угля Шубаркольского месторождения, и выделенные из смолы дистиллятные фракции с $T_{\text{кип.}}$ выше 280 °C. Физико-химические характеристики исходного сырья приведены ниже (табл. 1-4).

Таблица 1

Физические свойства каменноугольной смолы

Плотность при 20°C, г/см ³	Вязкость, мм ² /с	Зольность, %
0.8077	9.69	0.11

Таблица 2

Фракционный состав коксохимической смолы

$T_{\text{кип}}$ до 180 °C	$T_{\text{кип}}$ от 180-330 °C	$T_{\text{кип}}$ выше 330 °C+потери
2.4	19.0	78.6

Таблица 3

Фракционный состав коксохимической смолы

Полиароматические углеводороды, мас. %	Доля нерастворимой фракции в толуоле, мас. %	Доля нерастворимой фракции в хинолине, мас. %
60.0	1.3	0.2

Таблица 4

Элементный состав коксохимической смолы

C	H	S	N	O
83.85	11.27	1.81	0.80	2.27

Процесс гидрообогашения каменноугольной смолы осуществлялся на лабораторной установке высокого давления контролером температуры Parg 4848 (США). Процесс был проведен при температуре 400 °C, давление составляло 4.0 МПа, в качестве катализатора был использован Ni-содержащий 0.05 % катализатор (масс.) в расчете на металл добавка 0.015 % элементарная S.

Затем полученные гидрогенизаты смолы были профильтрованы на вакуумной фильтровальной установке ПФ-35(47)(Россия), при температуре 180 °C, давлении 1.0 МПа, скорость фильтрации 14-15 кг/(мин·м²) через ткань бельтинг с двумя слоями фильтровальной бумаги.

Синтетический пек был получен путем термической обработки гидрооблагороженной фракции каменноугольной смолы с температурой кипения выше 280 °C.

Было исследовано влияние технологических параметров (давления и времени выдержки под давлением) на выход продукта реакции. Зависимость выхода продукта реакции от давления процесса представлена ниже на рисунке.

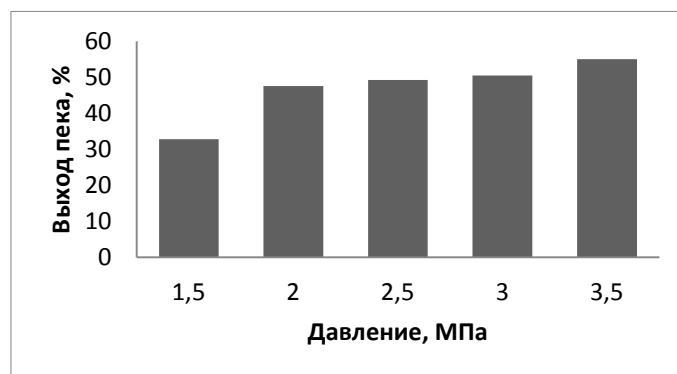


Рисунок – Зависимость выхода продукта реакции от давления процесса

При увеличении давления с 1.5 до 3.5 МПа выход пека значительно повысился с 32.8 до 55.0 мас.%, что сопровождалось очевидным снижением выхода газа и потерь с 67.2 до 45.0 мас.%.

Были изучены физико-химические характеристики полученного пека. Полученный оптимальный образец пека имеет следующие характеристики:

действительная плотность 2082 кг/м³, содержание золы 0.08 %, содержание серы 0.117.

Также было исследовано распределение частиц по размеру. Для анализа был использован метод лазерной дифракции на анализаторе Winner 2000E(Китай) с диапазоном измерения 0,1-300 мкм, с обработкой в ультразвуке в течение 5 секунд. Было выявлено, что в исследованном образце содержится больше частиц размером менее 169.338 мкм.

Для пеков температуру размягчения, зольность, действительную плотность, содержание серы определяли соответственно по ГОСТ 10200-2017, Р ИСО 10238-2015.

Литература

1. Dai, F., Gong, M., Li, C., Li, Z., Zhang, S. New kinetic model of coal tar hydrogenation process via carbon number component approach / Applied Energy, 2015. № 137. P. 265–272. doi:10.1016/j.apenergy.2014.10.009
2. Лекель, Д. Каталитическая гидропереработка угольных остатков газификации в топливные смеси: влияние переменных реакции и катализатора на гидродеоксигенацию (ГДО), гидродеазотирование (ГДН) и гидродесульфурацию (ГДС) / Энергия и топливо. 2006. №20 (5). С.1761–1766. doi: 10.1021/ef060034d
3. Москалев И.В., Тиунова Т.Г., Кисельков Д.М., Петровых А.П., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н. Синтетические пеки на основе антраценовой фракции каменноугольной смолы / Кокс и Химия. – 2014. № 11. С. 19-29
4. Москалев И.В., Кисельков Д.М., Стрельников В.Н., Вальцифер В.А. Получение изотропного кокса термообработкой антраценовой фракции под давлением / Кокс и Химия. 2014. №12. С. 14-20.
5. Fernandez, A.L., Granda, M., Bermejo, J., and Menendez, R., Carbon precursors from anthracene oil: Insight into the reactions of anthracene oil with sulphur / Energy&Fuels. 1999, Vol. 12, № 5. P. 949– 957.

СОВМЕСТНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ТАЛДЫКОЛЬСКОГО УГЛЯ И КИИНСКОГО СЛАНЦА

**Каирбеков Ж.К., Есеналиева М.З., Суймбаева С.М.,
Джелдыбаева И.М., Каирбеков А.Ж.**

*НАО КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
e-mail: saltanat_suimbayeva@mail.ru*

В настоящее время в Казахстане повышенное внимание уделяется разработке рациональных способов переработки углей и сланцев, а также подбору сырьевой базы для развития углехимической и сланцевой промышленности. В республике имеются более 400 бассейнов и месторождений бурых и каменных углей (в том числе перспективные Ой-Карагайское, Майкубинское, Алакольское, Мамытское), а также около 25 месторождений горючих сланцев (Кендерлыкское, Байхожинское, Приуральская группа месторождений на западе страны), промышленные запасы которых насчитывают миллиарды тонн [1, 2].

Для Казахстана большой практический интерес представляет промышленное применение горючих сланцев в качестве заменителя природного жидкого и газообразного топлив. Кроме того, получаемая при химико-технологической переработке богатая микроэлементами зола сланцев может быть утилизирована в качестве удобрений, а также использоваться как строительный материал. Кроме того, в сланцах Казахстана обнаружены повышенные концентрации ряда ценных микроэлементов (рения, молибдена, золота, урана и др.), представляющих промышленное значение [3].

Киинское месторождение сланцев, входящее в состав Приуральской группы месторождений, расположено на территории Степного района Актюбинской области (Западный Казахстан) в верховьях реки Кия, левого притока реки Урал. Общие запасы месторождения оцениваются в 10 млн. т. В геологическом разрезе Киинской свиты установлено ~55 пластов и пропластков битуминозных и горючих сланцев мощностью от 0,1 до 20 м [2].

В настоящей статье приведены результаты исследований по совместной гидрогенизации угля Талдыкольского месторождения и сланца Киинского месторождения для получения компонентов моторных топлив.

Характеристика образцов угля и сланца приведена в таблице 1. Гидрогенизацию осуществляли при рабочем давлении водорода 5,0 МПа, 420 °С, соотношении сырье : пастообразователь = 1:1 (мас.) в автоклаве объемом 0,2 л. Катализатор – природный боксит-094 Тургайского месторождения, содержащий 23,7 % Fe₂O₃, количество которого на основании ранее проведенных исследований [4], было выбрано 2,0 % в расчете на сырье. В качестве пастообразователя применяли высококипящие фракции нефти месторождения Каражамбас с т. кип. выше 500 °С со следующими характеристиками: плотность при 20 °С 943,1 кг/м³; кинематическая вязкость при 30 °С 5,4 Сст; коксуемость 7,2 %; содержание, мас. %: С 85,20; Н 11,80; S 2,6; N 0,9; асфальтенов 4,9; смол 24,2.

При приготовлении углеланцевой пасты, измельченные в шаровой мельнице до крупности менее 200 мкм уголь и сланец, смешивали с нефтяным пастообразователем в соотношении 1:1 (мас.). Добавка сланца к углю составляла 5, 10 и 15 мас. %. Увеличение содержания в пасте сланца выше 15 % нецелесообразно, так как это приведет к усложнению технологии процесса, повышению эрозии аппаратуры минеральной частью сланца, расслоению реакционной смеси на жидкую и твердую фазы и усложнению аппаратного оформления узла выделения твердых компонентов из жидких продуктов гидрогенизации. Смесь угля и сланца с нефтяным пастообразователем и катализатором диспергировали в гомогенизаторе со скоростью вращения пластин 1500 об/мин.

Таблица 1

**Физическо-химические свойства угля Талдыкольского месторождения
и сланца Киинского месторождения**

Показатель	Твердое топливо	
	уголь	сланец
1. Технический анализ, мас. %:		
Содержание общей влаги, W^a	12,0	2,25
Зольность, A^d	7,4	70,50
Выход летучих веществ, V^{daf}	41,2	81,50
2. Элементный состав, мас. %:		
C^{daf}	74,5	74,10
H^{daf}	5,43	7,60
S^d	0,53	0,50
N^{daf}	1,7	0,65
O^{daf} (по разности)	19,7	17,75
Теплота сгорания низшая, Q_i^r МДж/кг	—	18,12
3. Химический состав минеральной части, мас. %:		
SiO_2	34,5	71,30
Al_2O_3	17,62	16,40
Fe_2O_3	10,88	8,01
CaO	13,10	1,45
MgO	2,53	1,51
$K_2O + Na_2O$	2,23	5,66
SO_3	12,94	0,65

Таблица 2

**Результаты гидрогенизации угля и смеси уголь+сланец (5,0 МПа, 420 °С, 15 мин,
соотношение сырье : пастообразователь = 1:1, катализатор природный боксит-094 2,0 %
в расчете на сырье, автоклав)**

Выход продуктов	Сырье			
	уголь	уголь+сланец		
Взято, мас. %:				
1.Фракция с <i>T</i> . кип. выше 500 °С нефти	50	50	50	50
2.Уголь	50	45	40	35
3.Сланец	—	5	10	15
Получено, мас. %:				
1.Газ	6,8	5,8	4,8	4,2
2.Вода	8,7	7,8	6,4	5,2
3.Выход жидких продуктов, мас. %:				
всего	51,2	56,7	60,3	70,0
с т. кип. до 200 °С	10,1	12,4	12,7	12,2
200-320 °С	13,5	15,7	16,3	17,9
выше 320 °С	27,8	28,4	31,3	40,1
4.Шлам+потери, мас. %	42,8	37,5	34,8	25,7
Содержание кокса на минеральной части твёрдого остатка, мас. %	—	5,7	3,9	3,0

В таблице 2 приведены результаты исследований по оптимизации количества добавок сланца к углю, из которой следует, что оптимальное количество сланца составляет 15 % по сравнению с 5 и 10 %. При добавлении 15 % сланца к углю в принятых условиях гидрогенизации выход жидких продуктов составляла 70,0 %. При этом отмечен более высокий выход бензиновой фракции с T . кип. до 200 °С – 12,2 % и дизельной фракции с T . кип. 200-320 °С – 17,9 % в расчете на суммарные жидкие продукты, по сравнению с 10,1 и 13,5 %, соответственно, получаемых при ожижении только угля. Выход шлама (25,7 %), воды (5,2 %) и газообразование (4,2 %) при использовании 15 %-ной добавки сланца значительно меньше, чем при гидрогенизационной переработке угля без добавок.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют рассматривать уголь Талдыкольского месторождения и сланец Киинского месторождения в качестве потенциального сырья для выделения химических веществ и получения компонентов моторных топлив.

Литература

1. Каирбеков Ж.К., Ермолдина Э.Т., Каирбеков А. Ж., Джелдыбаева И. М. Комплексная переработка бурых углей Южного Казахстана. Алматы: Изд-во КазНУ, 2018. 454 с.
2. Бассейны и месторождения углей и горючих сланцев Казахстана. Справочник. Алматы : Изд-во Комитета геологии и природопользования, 2013. 112 с.
3. Стрижакова Ю.А., Усова Т.В. // ХТГ. 2008. №4. С.7.
4. Ермолдина Э.Т., Джелдыбаева И.М., Каирбекова Ж.К., Малолетнев А.С. Совместная гидрогенизация угля и сланца Кендерлыкского месторождения Казахстана // Химия твердого топлива. – 2019. – №2. – С.15-22.

Работа выполнена в НИИ Новых химических технологий и материалов НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби при финансовой поддержке КН МНВО РК в рамках проекта грантового финансирования AP14869180.

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО АСФАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОВ

Аркаченкова В.В.¹, Поваляев П.В.², Жаркова М.А.¹

¹*Сургутский государственный университет, arkachenkova_vv@surgu.ru*

²*Томский политехнический университет*

Научные руководители: Францина Е.В. (к.т.н.), Гринько А.А. (к.х.н.), Петрова Ю.Ю. (к.х.н.)

Накопление остатков и отходов нефтяной промышленности приводит к проблеме повышенных экологических рисков и необходимости поисков способов их рациональной переработки и/или утилизации. Одним из перспективных способов переработки является плазменная обработка под действием дугового разряда [1]. Нефтяные отходы в таких условиях перерабатываются в полезные материалы: технический углерод, графен, наноразмерные материалы (нанотрубки, фуллерены, полиэдрический графит), карбиды. Объектом исследования в настоящей работе служил технологический асфальт процесса сольвентной деасфальтизации.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса переработки асфальта в плазме дугового разряда постоянного тока с добавлением различных металлов для получения карбидов.

Переработку асфальта проводили в плазменном реакторе открытого типа при силе тока 100 А в течение 30 с добавлением 10 масс.% металлов (Ni, Fe, V, Cr) от массы образца.

Технологический асфальт (Асф.) и углеродные материалы (УМ, УМ-Металл), характеризовали комплексом физико-химических методов: рентгеновская дифрактометрия (XRD 7000s, Shimadzu), ИК-Фурье спектроскопия (Spectrum 100 Series, PerkinElmer), термогравиметрический анализ (TGA/DSC 3+ StarSystem, MettlerToledo: в инертной среде (N_2), скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, $30\text{--}1050^\circ\text{C}$), рентгенофлуоресцентный анализ (EDX-8000, Shimadzu, под вакуумом).

По результатам рентгеновской дифрактометрии (рис. 1) все образцы углеродного материала с добавлением металлов имеют графитоподобную структуру за счет наличия рефлексов углерода.

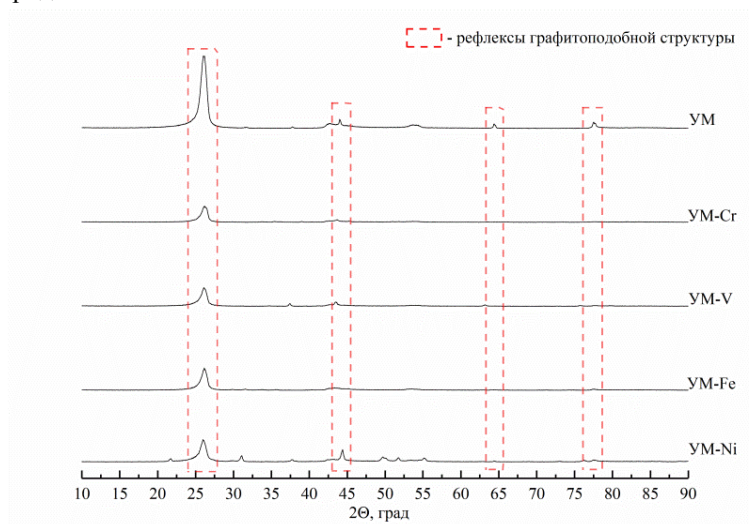


Рисунок 1 – Рентгенограммы исследуемых образцов асфальта (Асф.) и углеродных материалов (УМ, УМ-Fe, УМ-V, УМ-Ni, УМ-Cr)

Потеря массы асфальта составила 69.52 масс.%. Термическое разложение асфальта (рис.2, кривая Асф.) происходит в интервале $340\text{--}505^\circ\text{C}$ с максимумом потери массы при 485°C – 55.06 масс.%. Такой температурный интервал обычно соответствует интенсивной деструкции молекул смол и асфальтенов по связям их углеродного скелета [2]. Полученный в плазме углеродный материал (рис.1, кривая УМ) отличается довольно высокой термической стабильностью, сравнимой с ранее полученными углеродными материалами из асфальтенов [1]. Наибольшую термическую стабильность продемонстрировал углеродный материал с добавлением ванадия (УМ-V): потеря массы 0.05 масс.%, что согласуется с известными литературными данными о прочности взаимодействия C-V. Ванадий с углеродом образует наиболее прочные карбидные соединения V_2C и VC , у которых температура плавления выше 2200°C [3].

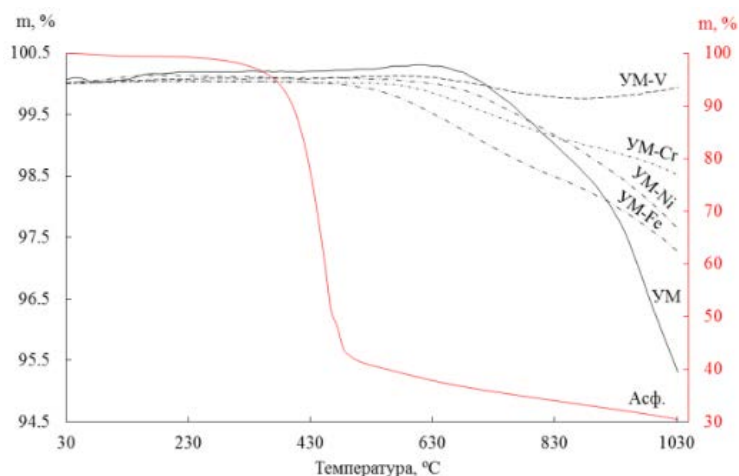


Рисунок 2 – Термогравиметрические кривые исследуемых образцов асфальта (Асф.) и углеродных материалов (УМ, УМ-Fe, УМ-V, УМ-Ni, УМ-Cr)

Для оценки элементного состава исследуемых образцов был выполнен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) под вакуумом, содержание элементов (масс. %) было рассчитано методом фундаментальных параметров. Содержание углерода после плазменной обработки асфальта возрастает от 98.6 до 99.3 масс. % за счёт разрушения связей, содержащих гетероатомы, а также удаления водорода и водородсодержащих соединений. Переработка технологического асфальта с добавлением металлов показывает, что основная часть металлов концентрируется в продукте плазменной переработки, что предполагает образование карбидных соединений.

Исследование образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили в режиме на пропускание (в таблетках KBr). Было показано, что в процессе плазменной переработки асфальта наблюдаются процессы его окислительной деструкции (рис. 2): снижение интенсивности полос деформационных колебаний C–C связей ($730, 780-900 \text{ см}^{-1}$), валентных C=C связей в ароматических структурах (1620 см^{-1}), валентных симметричных и ассиметричных колебаний C–H связей ($2770-3010 \text{ см}^{-1}$). Полоса в области 1030 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей S=O в сульфоксидных структурных фрагментах смол и асфальтенов. В области $1180-1300 \text{ см}^{-1}$ идет наложение валентных колебаний (симметричных и ассиметричных) S=O в *арил-SO₂-арил* структурных группах валентных колебаний C–O в карбонильных группах [4]. Интенсивность полос этих колебаний в результате плазменной обработки асфальта снижается за счет разрушения серосодержащих (C–S) и кислородсодержащих связей, что так же согласуется с результатами РФА.

Заключение

1. В результате плазменной обработки технологического асфальта образуются углеродные материалы графитоподобной структуры.
2. В интервале температур $340-505 \text{ °C}$ происходит наиболее интенсивная деструкция образца технологического асфальта. Углеродный материал, полученный в результате плазменной обработки, характеризуется высокой термической стабильностью. Наиболее

термически устойчивым углеродным материалом является материал, полученный при добавлении ванадия (УМ-V), возможно, за счет образования прочных связей C-V.

3. Методами РФА и ИК-Фурье-спектроскопии было установлено, что при плазменной обработке асфальта происходят процессы окислительной деструкции и графитизации.

4. Плазменная переработка асфальта с добавками металлов приводит к их концентрированию в образующемся углеродном материале, что может свидетельствовать о получении карбидов.

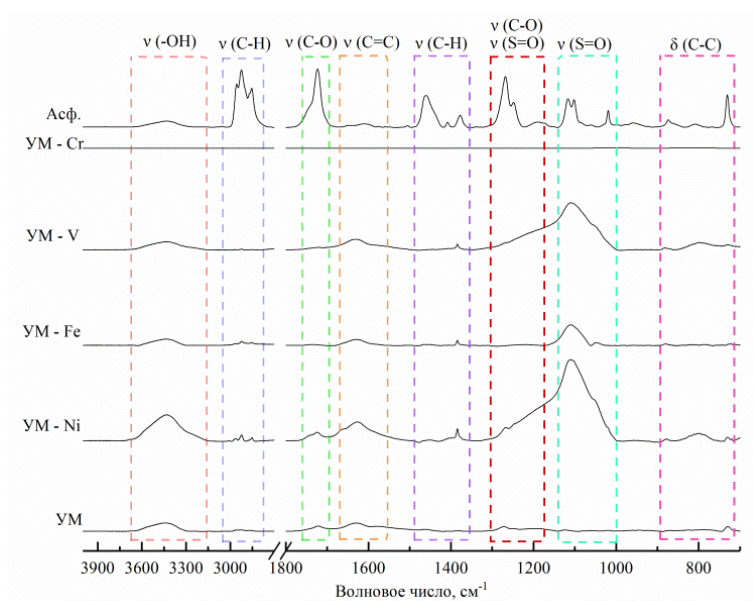


Рисунок 3 – ИК-спектры исследуемых образцов асфальта (Асф.) и углеродных материалов (УМ, УМ-Fe, УМ-V, УМ-Ni, УМ-Cr)

ИК-спектр асфальта: диапазон интенсивности основных пиков $\sim 0.1 - 0.6$ отн.ед.

ИК-спектры УМ: диапазон интенсивности основных пиков $\sim 0.010 - 0.012$ отн. ед.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20016) в Сургутском государственном университете и Томском политехническом университете.

Литература

1. Petrova Yu.Yu., Frantsina E.V.[et. al.] Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltene // Materials Today Communication. – 2022. V. 33.P. 25.
2. Grinko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltene and their fractions // Pet. Chem. 2014. 54. P. 42-47.
3. Журнал физической химии. 2000. Т. 74, № 4. С. 600-606.
4. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М: Рекламно-издательский центр "Техносфера", 2013. – 696 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ИНДИЯ ИЗ ИНДИЯ(III) АЗОТНОКИСЛОГО

Барышева А. С.^{1,2}, Шутилов Р.А.²

¹Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: a.barysheva.25@gmail.com

β -Дикетонаты металлов относятся к широкому классу соединений хелатного типа, повышенный интерес к которым сохраняется со второй половины XX века [1]. Важнейшим свойством β -дикетонатов является способность обратимо переходить в газовую фазу при небольшом нагревании.

Координационное соединение ацетилацетона (пентан-2,4-диона) – простейшего представителя β -дикетонатов – с индием (трис-ацетилацетоната индия) имеет структурную формулу, представленную на рис. 1 и брутто-формулу $C_{15}H_{21}InO_6$.

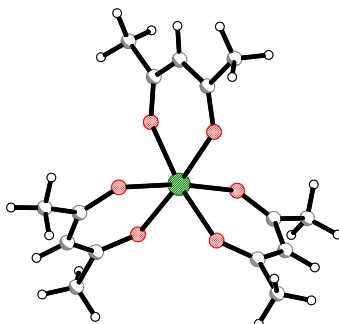


Рисунок 1– Молекулярная структура
трис-ацетилацетоната индия

При комнатной температуре трис-ацетилацетонат индия имеет плотность, равную 1.525 г/см^3 . Кристаллы вещества окрашены в светло-жёлтый цвет, имеют пространственную группу симметрии $R\bar{3}c$, которая относится к орторомбической сингонии. Параметры ячейки: $a - 15,558 \text{ \AA}$, $b - 13,706 \text{ \AA}$, $c - 16,838 \text{ \AA}$ [1].

Трис-ацетилацетонат индия используется в качестве прекурсора в процессе химического газофазного осаждения (MOCVD – Metal Organic Chemical Vapor Deposition) для получения легирующей добавки – оксида индия (III), имеющего полупроводящие свойства. Актуальность работы связана с необходимостью использования устойчивых технологий получения эффективных соединений с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ). Эмиссионные покрытия востребованы в ряде областей техники, начиная от фотоумножителей, умножителей электронов, заканчивая плазменными дисплеями при ограниченности успехов в получении материалов требуемого качества.

Синтез $C_{15}H_{21}InO_6$ проводили по известной методике, приведённой в [2] с использованием азотнокислого индия (III), ацетилацетона (Наа), и раствора аммиака. Синтез проходил последовательно в два этапа: сначала получали гидроксид индия, отделяли его на фильтро-

вальной бумаге, а затем добавляли к ацетилацетону. Соединение очищали методом сублимации при давлении 10^{-2} Торр и температуре порядка $200\div 220^{\circ}\text{C}$. В ходе измерений выяснили, что выход продукта равен не менее 80 %.

По методу Кофлера отметили начало плавления продукта синтеза при температуре, равной $186,0^{\circ}\text{C}$, по изменению цвета и структуры кристаллов, наблюдаемых при помощи микроскопа. То же значение установлено по графику потери массы трис-ацетилацетоната индия методом термогравиметрии (рис.2). Наличие остаточной массы свидетельствует о частичном разложении образца и его относительно невысокой термической устойчивости.

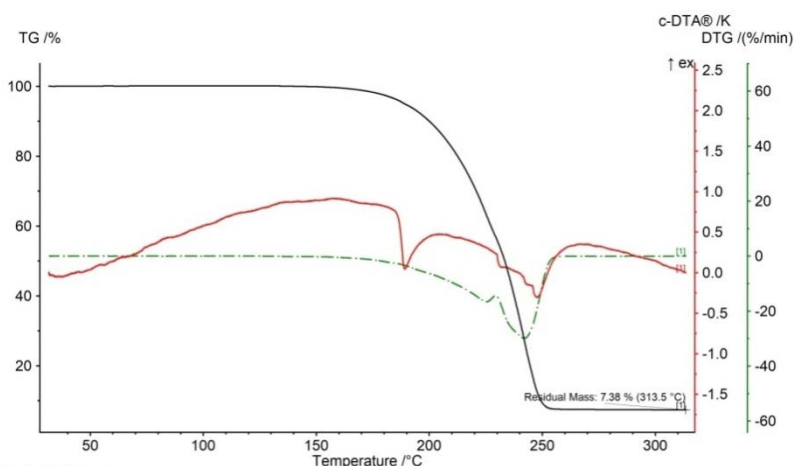


Рисунок 2– Кривые термического анализа образца $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{InO}_6$

Для подтверждения факта получения соединения с указанной выше брутто-формулой, а также уточнения степени его чистоты от примесей, был проведён элементный и рентгено-фазовый анализы (дифрактограмма на рис. 3) образца. Исследования показали, что образец содержит основной элемент In. Основная фаза индицируется по монокристалльным данным, найденным в CSD (Cambridge Structural Database – кембриджская база структурных данных) под именем ACACIN05. Данные элементного анализа подтверждают, что продукт имеет состав $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{InO}_6$, содержание (в мас. %): C – 43.8 (расч. 43.7), H – 5.1 (5.1).

Синтезированный образец был идентифицирован методом инфракрасной (ИК-) спектроскопии. Расшифровка и идентификация всех полос в спектре поглощения (рис.4) проводилась согласно [3]. Основные полосы поглощения спектра при комнатной температуре совпадают с известными литературными данными, согласно которым расчёт частот и форм колебаний приведён для пространственной группы Pbca . В спектре $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{InO}_6$ при 930, 1524, 1575 см^{-1} не наблюдается расщепления полос, что является признаком эквивалентности всех молекул в кристалле, и, как следствие, верности определения пространственной группы для этой упаковки.

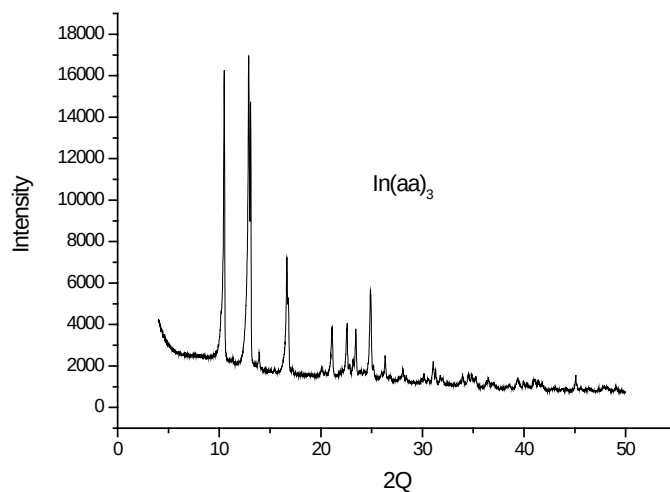


Рисунок 3 – Дифрактограмма $C_{15}H_{21}InO_6$

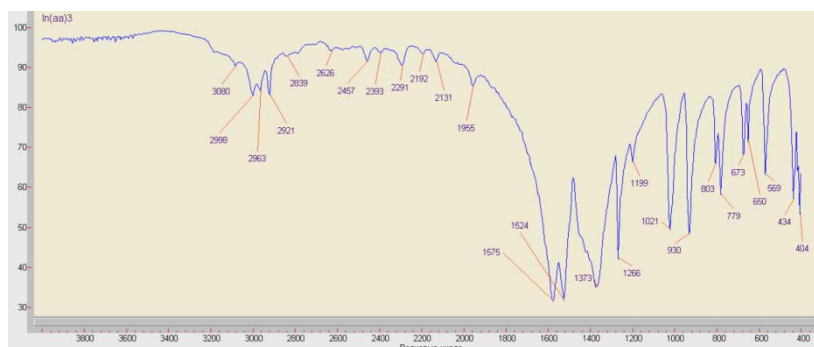


Рисунок 4 – Спектр ИК-поглощения $C_{15}H_{21}InO_6$

Таким образом, кристаллы трис-ацетилацетоната индия (чистые на уровне ХЧ) могут быть получены осаждением гидроксида индия (III) из азотнокислого раствора щёлочью, при взаимодействии с раствором ацетилацетона. Значение выхода продукта синтеза обусловлено потерями в процессе фильтрования и сублимации, а также при механическом удалении вещества со стенок лабораторной посуды.

Литература

- [1] Maslov, D.A., Bukhtenko, O.V., Yakushev, I.A. et al. Synthesis of indium(III) acetylacetonate by electrochemical dissolution. Russ Chem Bull. 2020. Vol. 69. P. 815–818.
- [2] Лю Юйхань, Мосягина С.А., Стабников П.А., Алферова Н.И., Корольков И.В., Первухина Н.В., Морозова Н.Б. Синтез и структура трис-дипивалоилметанаталантана (III) // ЖСХ. – 2017. – Т.58. – № 4. – С. 871-875.
- [3] Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1967. – 536 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ЦИКЛОДИМЕРОМ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА КУ-23 НА УСТАНОВКЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Джафаров Р.П., Расулов Ч.К., Алекперова И.И., Агамалиев З.З., Манафова А.Р.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и образования
Азербайджана, г. Баку
E-mail: djafarov_rasim@mail.ru*

Определение теоретических оптимальных условий процесса алкилирования фенола циклодимерами изопрена (фракция 160-180 °С) на установке непрерывного действия создает основу для оценивания перспективности этого процесса. При планировании процесса выбирают такой реактор, чтобы создать условия для увеличения производительности процесса и выбора режима наиболее близкого к оптимальному режиму [1, 2].

Целью настоящей работы являлось, на основе статистической обработки лабораторных данных, составление регрессионной модели процесса алкилирования фенола циклодимерами изопрена.

Экспериментальная часть

Для осуществления процесса алкилирования в качестве исходного сырья использовали фенол и циклодимеры изопрена (фракция 160-180 °С).

Циклодимеры изопрена имели следующие физико-химические показатели: температура кипения – 160-180 °С; n_D^{20} – 1,4735; ρ_4^{20} – 0,8498; M_r – 136.

Процесс алкилирования на пилотной установке непрерывного действия проводили по следующей методике: смесь, состоящая из расчетного количества фенола и ЦДИ, подается в смеситель, смешивается и направляется в нижнюю часть реактора. Сырьевая смесь, пройдя через слой катализатора, охлаждается в холодильнике и собирается в емкость, откуда направляется на ректификацию.

Ректификацию сначала проводят при атмосферном давлении при 200 °С, отделяя ЦДИ и фенол, а затем при пониженном давлении выделяют целевой продукт.

Для определения оптимальных условий реакции каталитического алкилирования фенола циклодимерами изопрена на пилотной установке непрерывного действия изучено влияние температуры, мольного соотношения исходных реагентов и объемной скорости на выход целевого продукта и селективность процесса. Исследования проводили в интервале температур 80-150 °С, мольного соотношения фенол: ЦДИ в пределах 0,5÷2:1 и объемной скорости в пределах 0,2-1,0 ч⁻¹.

Для установления количественных соотношений, отражающих влияние основных факторов технологического режима на выходные параметры, были проведены эксперименты.

Для разработки регрессионной модели процесса необходимо выявить функциональную связь между параметрами процесса и использовать её для дальнейшего прогнозирования процесса. Учитывая, что число опытов $m = 13$, а входных переменных $n=3$, функциональную связь можно представить в виде нелинейного многочлена:

$$y_k = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{j \neq i}^n a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} \cdot x_i^2, \quad (1)$$

где $i = 1, 2, 3$; $j = 2, 3$; y_k – выходные параметры; x_i, x_j – входные переменные; a_0, a_i, a_{ij} – коэффициенты регрессионной модели.

Для определения коэффициентов уравнения (1) была применена программа S-plus 2000 Professional [3], позволяющая рассчитать коэффициенты регрессионной модели.

С помощью Критерий Стьюдента были вычислены погрешности аппроксимации экспериментальных данных на основе уравнения:

$$t = \frac{|a_i|}{\sqrt{S_a^2}} \quad (2)$$

Незначимые коэффициенты для которых $t < t_{\text{табл}} = 4,3$ были исключены из уравнений. Тогда уравнения регрессии принимают вид:

$$y_1 = -17,947 + 0,93 \cdot X_2 - 0,103 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,2148 \cdot X_2 \cdot X_2 + 3,145 \cdot X_1^2 - 0,00153 \cdot X_2^2 \quad (3)$$

$$y_2 = 94,6 + 0,057 \cdot X_2 - 0,127 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,0643 \cdot X_2 \cdot X_3 + 4,05 \cdot X_1^2 - 0,00032 \cdot X_2^2 \quad (4)$$

Для проверки адекватности модели (3-4) использовали метод Фишера [4], имеющей вид:

$$F = S_{\text{ад}}^2 / S_{\text{воспр}}^2, \quad (5)$$

где $S_{\text{ад}}^2$ и $S_{\text{воспр}}^2$ коэффициенты адекватной дисперсии и дисперсии воспроизводимости опыта соответственно. $S_{\text{ад}}^2$ определяли по формуле

$$S_{\text{ад}}^2 = \sum_1^N \frac{(y_k^p - y_k^э)^2}{N - l} \quad (6)$$

где l – число значимых коэффициентов в уравнениях регрессии; $y_k^p, y_k^э$ – расчетные и экспериментальные значения функции отклика; N – количество опытов.

Подставляя численные значения в уравнение (6) находим значения:

$$S_{1\text{ад}}^2 = 19,13; \quad S_{2\text{ад}}^2 = 2,69.$$

$S_{\text{воспр}}^2$ определяли по формуле:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_1^m (y_0^{\text{cp}} - y_0^{\text{T}})^2 \quad (7)$$

Подставляя численные значения в формулу (7), получили значения:

$$S_{1\text{воспр}}^2 = 2,34; \quad S_{2\text{воспр}}^2 = 2,58.$$

Подставляя в формулу (5) значения $S_{1\text{ад}}^2$ и $S_{1\text{воспр}}^2$ получили значения критерия Фишера:

$$F_1 = 8,17; \quad F_2 = 1,4.$$

При сравнении найденных значений F_p критерия с табличными при выбранной доверительной вероятности 95 % и числах степеней свободы $F_1 = 5$ и $F_2 = 2$ очевидно, что расчетные значения F_p меньше табличного $F_T = 19,3$, а это свидетельствует об адекватности описания поверхности отклика уравнениями (3, 4).

Следовательно, уравнения (3, 4) могут служить статистической моделью закономерностей изменения параметров процесса и их можно использовать при решении задачи оптимизации, а также при исследовании реакции в широком интервале изменения входных переменных.

Для решения задачи оптимизации была применена программа Matlab 6,5 [5]. В результате решения найдено, что при температуре 140 °С, соотношении компонентов 1:0,5 и объемной скорости $0,25\text{ч}^{-1}$ значение селективности процесса равна 91 %, а выход целевого продукта достигает 69 %.

При найденных расчетных оптимальных значениях входных переменных был поставлен контрольный эксперимент, который позволил определить значение выхода равное 68,5 % и селективности равное 90,5 %, что говорит о приемлемости разработанной регрессионной модели.

Литература

1. Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Гасымова Ф.И. и др. Синтез и свойства 2-гидрокси-5[1(3-метилциклоалкил)бензиламиноэтилпилимидазолитов // Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – № 4. – С. 79-84.
2. Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Нагиева М.В. Некоторые особенности реакции аминометилирования пространственно-затрудненных циклоалкилфенолов аминоэтилпилимидазомином // Мир нефтепродуктов. – 2019. – № 3. – С. 20-25.
3. S-plus 2000 Professional Release // Math soft inc. USA 2000.
4. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии // Киев Вища школа, 1973. 280 с.
5. Matlab-6.5. The Math Works Inc/ All Ringht Reserved USA / 2000.

Ni-M-Al CATALYSTS (M = Ce, Mg) OF DRY REFORMING OF METHANE

Manabayeva A.M.^{1,2}, Tungatarova S.A.^{2,3}, Murzin D.Yu.⁴

¹Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

²D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

³al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

⁴Abo Akademi University, Process Chemistry Centre, Turku, Finland

Scientific supervisor: Tungatarova S.A.
manabaeva_2018@mail.ru

1 Introduction

The constituents of biogas are methane and carbon dioxide with composition of ca. 55 vol. % CH₄ and 45 vol. % CO₂ [1]. One of ways to mitigate the impact of these gases on the atmosphere is to convert them into valuable products such as synthesis gas (CO + H₂) using a catalytic dry methane reforming (DRM) process (CH₄ + CO₂ → 2 CO + 2H₂) [2]. In DRM CH₄/CO₂ molar ratio is equal 1, as well as H₂/CO ratio is 1 [3].

It was reported that basic promoters and supports (CeO₂, MgO, MnO, La₂O₃) can improve catalytic activity and stability of Ni-based catalysts. The reason is their strong interaction with CO₂, which is acidic [4]. Magnesium aluminate spinel is a good catalyst support that exhibits high thermal stability and basicity [5]. In long term stability Ni-Ce-Al catalysts form CeAlO₃ perovskite oxide structure, which can increase stability with low carbon formation [6, 7].

In the current work, Ni-Al catalysts with different promoters were investigated in dry reforming of methane and their phase composition was studied by XRD technique.

2 Experimental

2.1 Catalyst preparation

The catalysts were prepared by SCS method. The mixture of salts and urea was placed in a quartz beaker, where 30 ml of distilled water preheated to 80°C was added. After all salts were dissolved, the beaker with the solution was placed in a preheated muffle furnace (500 °C). The combustion of solution occurred within 15-20 minutes. After foam-like powder was obtained, beaker was cooled to room temperature. The composition of the catalysts: 15Ni15Ce20Al and 15Ni15Mg20Al. The rest 50% is urea.

2.2. Catalyst characterization and experiment

Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) using DRON-4-07 equipment with CoK α_1 radiation and H $_2$ -TPR conducted using the MicrotracBelcat II equipment. Hydrogen temperature programmed reduction was performed in a quartz tube reactor was provided with a thermal conductivity detector (TCD).

The stability test of the developed catalysts was performed at 850 °C for 10 h. The samples were kept for 30 min in the flow of reacting components, after which reaction products were analyzed by chromatographic analysis. Process conditions: 33 % CH $_4$ + 33 % CO $_2$ + 34% Ar (gas ratio 1:1:1), gas hourly space velocity 3000 h $^{-1}$.

3 Results and discussion

3.1. Characterization of catalysts

The phase composition of the catalysts was studied by XRD. The reflexes at 52° and 93° correspond to metallic Ni in all catalysts [ASTM 4-850]. The absence of NiO in any catalysts could be due to its small particle size. Reflexes referred to NiO phase are absent due to possible reduction during catalyst preparation and dry reforming of methane. The presence of CeAlO $_3$ is confirmed with the 2 θ peaks at 23.6°, 33.5° and 41.4° occurred during long term stability. After reduction at 850 °C, CeO $_2$ was reduced completely to CeAlO $_3$ during reaction. In 15Ni-15Mg-20Al catalyst the presence of crystalline MgO phase in 15Ni-15Mg-20Al catalyst was confirmed with its characteristic diffraction peaks at 2 θ = 43°, 50°, 62 or 63°, 75°, 78°, 90°, 95°, 79.4°, 84.1° and 89.1° [ASTM 4-829]. Very small peaks of MgAl $_2$ O $_4$ spinel structure was also identified in this fresh catalyst at 2 θ = 60 or 61°, 65°, 70°, 79° [ASTM 87-651].

The TPR peak at 400–500 °C can be interpreted by the reduction of NiO species. The interaction of metal with the support was strong (15Ni15Mg20Al). The peak of 15Ni15Mg20Al was broad, indicating that this catalyst consumed low amount of hydrogen due to the presence of Al. The TPR results of 15Ni15Ce20Al demonstrated that nickel species in the catalysts were reduced in the temperature range of 300-400 °C. The first peak at 300 °C corresponds to the reduction of NiO on the catalyst surface, which was proven by XRD. Therefore, it is possible that CeO $_2$ is reduced on the surface to Ce $^{3+}$.

3.2. Catalytic results

All catalysts were stable in DRM during 10 h time on stream (Figure 1). H $_2$ /CO ratio was close to 1 for both 15Ni15Ce20Al and 15Ni15Mg20Al. Since long term stability experiment was separated in two days, some small fluctuations occurred, such as increase of CH $_4$ conversion at 5-6 h. Initially, CH $_4$ conversion was 72.8 % and 79.2 % for 15Ni15Ce20Al and 15Ni15Mg20Al respectively. After 1 h time on stream it was increased for 15Ni15Mg20Al, indicating that time on stream affected on catalytic activity, enhancing it. Same situation was observed also for 15Ni15Ce20Al catalyst. It can be due to active phases such as MgAl $_2$ O $_4$ and CeAlO $_3$. Hence, 15Ni15Mg20Al was reduced in reaction conditions. It is important to mention that at 30 min TOS CeO $_2$ was formed in 15Ni15Ce20Al catalyst, and CeAlO $_3$ is formed during longer TOS. H $_2$ /CO ratio was changed from 1.2 at 30 min TOS, decreasing to 0.8, then, increasing to 1.2 again. When H $_2$ /CO becomes less than unity, it demonstrates the occurrence of reverse water-gas shift reaction.

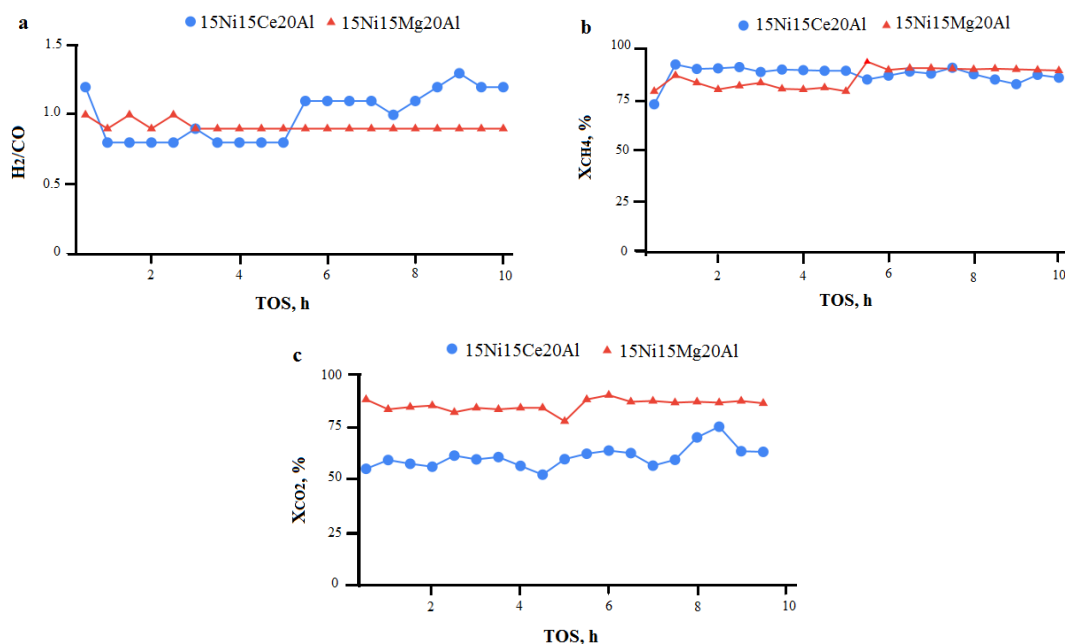


Figure 1 – Influence of time on stream on a) conversion of CH₄, b) conversion of CO₂, c) H₂/CO

The results of DRM over 15Ni15Mg20Al demonstrated that conversion of CO₂ and CH₄, as well as H₂/CO ratio were almost stable during 10 h time on stream. In addition, this catalyst worked all time, indicating low coking. In this regard, it is possible to conclude that 15Ni15Mg20Al showed better catalytic activity than 15Ni15Ce20Al.

4. Conclusion

Carbon resistant Ce- and Mg- promoted catalysts were studied in the current work. Active spinel (MgAl₂O₄) and perovskite typed structure CeAlO₃ were formed in fresh catalysts, thereafter did not change during reaction. 15Ni15Mg20Al catalyst was reduced during 1 h, then CO₂ and CH₄ conversion were grown up, remaining stable all 10 h, while the CO₂ conversion of 15Ni15Ce20Al was decreased.

Acknowledgements

This publication has been made within the projects (AP14869966) which are funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

References

1. O'Shea R., Lin R., Wall, D.M., Browne J.D., Murphy J.D. Using biogas to reduce natural gas consumption and greenhouse gas emissions at a large distillery // *Applied Energy*. – 2020. – Vol. 279. – P. 115812–115833.
2. Araiza D.G., Arcos D.G., Gómez-Cortés A., Díaz G. Dry reforming of methane over Pt-Ni/CeO₂ catalysts: Effect of the metal composition on the stability // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 360. – P. 46–54.
3. Asencios Y.J.O., Elias K.F.M., Assaf E.M. Oxidative-reforming of model biogas over NiO/Al₂O₃ catalysts: The influence of the variation of support synthesis conditions // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 317. – P. 350–359.

- 4 Jin B., Li S., Liang X. Enhanced activity and stability of MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane: Role of MgO // Fuel. – 2021. – Vol. 284. – P. 119082 – 119092.
- 5 Habibi N., Wang Y., Arandiyani H., Rezaei M. Effect of substitution by Ni in MgAl₂O₄ spinel for biogas dry reforming. International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42. No. 38. – P. 24159 – 24168.
- 6 Kathiraser Y., Thitsartarn, W., Sutthiumporn K., Kawi S. Inverse NiAl₂O₄ on LaAlO₃–Al₂O₃: Unique Catalytic Structure for Stable CO₂ Reforming of Methane // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – No. 16. – P. 8120–8130.
- 7 Kim T.Y., Kim S.M., Lee W.S., Woo S.I. Effect and behavior of cerium oxide in Ni/γ-Al₂O₃ catalysts on autothermal reforming of methane: CeAlO₃ formation and its role on activity // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – No. 14. – P. 6027–6032.

СИНТЕЗ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА С БРОМОМ

Дроздова А.В.¹, Пинаков Д.В.²

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт неорганической химии им А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск
E-mail: lika.drozдова.01@list.ru

Соединения на основе фторида графита относятся к соединениям включения и интересны как в научном плане, так и в качестве функциональных углеродных материалов. Они используются в химических источниках тока и в качестве смазочных материалов, представляют интерес как твердые носители энергоемких и неустойчивых веществ, катализаторы органического синтеза, исходные вещества при получении наноразмерных функциональных композитов [1], молекулярные химические контейнеры для хранения, транспортировки и дозирования газов и летучих веществ [2]. Соединения включения построены по принципу внедрения молекул одного вида («гость») в полости кристаллического каркаса из молекул другого вида («хозяина»). Термодинамическая устойчивость таких соединений обеспечивается комплементарностью молекул «гостя» и полостей каркаса, то есть за счет сил Ван-дер-Ваальса. Как правило, ни полость, ни соответствующая конформация «гостя» в готовом виде не существует: они образуются в момент образования соединения [3-4].

Термической деструкцией соединений включения графита получают «терморасширенный графит», который обладает низкой плотностью, большой удельной поверхностью и низкой теплопроводностью. На его основе синтезированы материалы, например, графитовая фольга, сохраняющие свойства, присущие графиту. При этом материал проявляет упругость и пластичность. Терморасширенный графит особое место займет при решении экологических проблем, например, он обладает высокой поглощающей способностью по отношению к нефтепродуктам и другим гидрофобным органическим соединениям [5].

Таким образом, продолжение работ в области синтеза и исследования физико-химических свойств соединений включения графита и низкоплотных углеродных материалов на их основе приведет к расширению областей применения этих уникальных углеродных материалов.

Для синтеза использовался очищенный графит. Для удаления примесей исходный графит 5 раз выдерживался в концентрированной соляной кислоте, затем промывался концентрированной HCl до видимого исчезновения окраски жидкой фазы на просвет в толще колбы.

После избавления графита от легко удаляемых примесей была четырёхкратно проведена обработка графита «царской водкой» с кипячением под обратным холодильником. Затем графит на данной степени очистки промывался дистиллированной водой до нейтральной реакции, после чего высушивался при температуре 96°C. Далее графит в тефлоновой колбе кипятился в смеси кислот HF и HNO₃ с целью очистки графита от примесей кремния. После этого графит промывался водой до нейтральной реакции, высушивался при 90°C, после чего был прокалён при 500 °C.

С помощью атомно-эмиссионной спектроскопии был проведен анализ неочищенного и очищенного графита (см. табл.).

Таблица

Результаты анализа неочищенного и очищенного графита

<i>Неочищенный графит</i>		<i>Очищенный графит</i>	
Элемент	G23-0, % мас.	Элемент	G23, % мас.
Ag, Au, Hf, Nb	н/о ($5 \cdot 10^{-3}$)	Ag, Ba, Be, Ti	н/о ($1 \cdot 10^{-3}$)
Al	0.34	Al, In	н/о ($3 \cdot 10^{-2}$)
As	н/о ($9 \cdot 10^{-2}$)	As, B, Si	н/о (0.1)
B, Bi, In, Sb, Sn, W, Zn	н/о ($4 \cdot 10^{-2}$)	Au	н/о ($9 \cdot 10^{-3}$)
Be, Li	н/о ($5 \cdot 10^{-4}$)	Ca	н/о ($5 \cdot 10^{-2}$)
Ca	0.13	Cd, Mn, Nb	н/о ($6 \cdot 10^{-3}$)
Cd	н/о ($1 \cdot 10^{-3}$)	Co, Cr, Ga	н/о ($8 \cdot 10^{-3}$)
Co, Cr, Cu, Zr	н/о ($2 \cdot 10^{-3}$)	Cu, V, Zr	н/о ($3 \cdot 10^{-3}$)
Fe	0.60	Fe, Re, Sn	н/о ($4 \cdot 10^{-2}$)
Ga	н/о ($8 \cdot 10^{-3}$)	Hf, K, Mo, Ni	н/о ($1 \cdot 10^{-2}$)
K	$3.3 \cdot 10^{-2}$	Li	н/о ($3 \cdot 10^{-4}$)
Mg	$5.3 \cdot 10^{-2}$	Mg, Pb, Zn	н/о ($2 \cdot 10^{-2}$)
Mn	$2.7 \cdot 10^{-3}$	Na, Te, W	н/о ($7 \cdot 10^{-2}$)
Mo, Ni	н/о ($6 \cdot 10^{-3}$)	Sr	н/о ($5 \cdot 10^{-4}$)
P	н/о (0.1)		
Pb, Re	н/о ($1 \cdot 10^{-2}$)		
Si	$6.0 \cdot 10^{-2}$		
Sr	н/о ($6 \cdot 10^{-3}$)		
Ti	$9.6 \cdot 10^{-3}$		
V	$4.4 \cdot 10^{-3}$		

Синтез соединений фторированного графита проводили в несколько стадий с использованием брома в качестве компонента-гостя для графитовой матрицы и разбавителя для фторирующего агента BrF₃, что уменьшает взрывоопасность. Две навески очищенного графита (≈ 4 г) после насыщения бромом в закрытом объеме помещали в герметичный фторопластовый стакан над раствором BrF₃ в Br₂ (14,47 % и 6,26 %) и выдерживали в течение 42 суток при комнатной температуре. Затем сосуды из реакторов с фторокислителями переместили в новые реакторы над смесью KBr и Br₂ с целью удаления окислительной среды из межслоевых пространств, данная операция проводилась 5 раз. После чего образцы высушивали в потоке сухого азота.

В результате работы были получены два интеркалированных соединения фторированного графита с разной степенью фторирования: первое соединение имеет «ржавый» цвет – рис. 1, второе соединение серого цвета – рис.2, близкое по цвету к исходному графиту – рис.3.



Рисунок 1 – Более фторированный



Рисунок 2 – Менее фторированный



Рисунок 3 – Исходный графит

Внедрение гостя сопровождается увеличением расстояния между слоями графитовой решетки. В процессе синтеза масса соединений увеличивается:

$$m_1(\text{навески}) = 4,0050 \text{ г}; \quad m_1(\text{конечная}) = 10,0804 \text{ г};$$

$$m_2(\text{навески}) = 4,0075 \text{ г}; \quad m_2(\text{конечная}) = 8,9149 \text{ г}.$$

Полученные интеркалированные соединения фторированного графита с бромом были проанализированы методами: ИК-спектроскопия, элементный анализ, рентгеновская дифракция и рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

Литература

1. Назаров А.С., Паасонен В.М., Фёдоров В.Е. Использование интеркалированных соединений фторированного графита для получения композитов с наноразмерными металлическими частицами. // Журн. неорган. химии. – 2006. – 51, № 11. – С. 1809-1814.
2. Макотченко В.Г., Назаров А.С., Яковлев И.И. Интеркалирование фторид диуглерода - новый путь молекулярного химического контейнирования летучих веществ // Докл. Акад. наук. – 2001. – 380, № 2. – С. 197-200.
3. Gawalek G. Einschlussverbindungen. Additionsverbindungen. Clathrate. Berlin: DeutscherVerl. derWiss., 1969. – 318 s.
4. Non-Stoichiometric Compounds. / Ed. by L. Mandelcorn. New York and London: Academic Press, 1964. – 674 p.
5. Сорокина Н.Е, Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Изв. Акад. наук, сер. хим. – 2005. № 8. – С. 1699-1716.

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА НА ИЗОЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НАНОПЛЕНОК АЛКАНТИОЛОВ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Максимович Е.Ю.², Овчинникова С.Н.¹, Александрова Т.П.^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Мичурина, 15, Новосибирск 630091, Россия. E-mail: ovchin@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный технический университет,
проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630073, Россия

Для Au метод вольтамперометрии позволяет получать прямую информацию об области адсорбции и десорбции алкантиолов (АТ), т.к. форма, величина тока пика десорбции и его потенциал чувствительны к структуре и свойствам монослоя адсорбата. В работе изучено влияние ионного состава раствора на электрохимическую стабильность и блокирующую способность хорошо сформированных на золоте SAMs (self-assembled monolayer – SAMs) тиолов с различной природой концевой группы тиолов ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$). Природа концевой функциональной группы (за счет различий в полярности, гидрофобности, наличия стерического эффекта, электростатических и селективных взаимодействий, кислотно-основных свойств) определяет поверхностные свойства SAM и представляет основу для последующих взаимодействий (например, с пептидами, протеинами, ДНК) с целью создания сенсоров и биоагентов. В водных электролитах, являющихся естественной средой для многих биоагентов, свойства SAMs зависят не только от связи S-Me и боковых взаимодействий между углеродными цепочками, но и от взаимодействия конечная группа – окружающая среда. Взаимодействия между конечными группами и ионами в растворе для незаряженных групп в основном определяются их полярностью, гидрофобностью и селективными взаимодействиями. Для тиолов с такими конечными группами, как $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, варьируя pH раствора, можно получать заряженную поверхность Me/SAMs, тогда на плотность упаковки, стабильность и проницаемость нано-пленки дополнительно будут влиять электростатические взаимодействия между конечными группами и ионами в растворе.

Установлено, что в щелочных растворах для всех изученных тиолов блокирующая способность SAMs улучшается с ростом радиуса гидратированного катиона (Рис.1а). Это можно объяснить разной способностью катионов к проникновению из приэлектродного слоя раствора в структуру SAMs. В перхлоратных и хлоридных растворах природа катиона проявляется только для тиола с концевой $-\text{NH}_2$ группой. Смена характера вольтамперных кривых при переходе от щелочной к ClO_4^- и Cl^- среде может быть связана как с разной адсорбционной способностью анионов на золоте, так и с изменением степени протонирования аминогруппы от $-\text{NH}_2$ в щелочной среде до $-\text{NH}_3^+$ в ClO_4^- и Cl^- среде. Так, для OH^- ионов характерна сильная адсорбция на золоте в области потенциалов от + 0.6 до – 0.65 В, тогда как ClO_4^- и Cl^- ионы на золоте специфически не адсорбируются и нанопленка формируется преимущественно из молекул $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_8\text{SH}$ в «лежащем» положении, что и проявляется в фиксировании одного пика десорбции. В перхлоратных и хлоридных растворах наблюдается иная зависимость десорбционного пика от природы катиона по сравнению со щелочным раствором, когда его величина растет в ряду K^+ , Na^+ , Li^+ (Рис.1б). Такое влияние природы катиона может быть связано со степенью гидратации ионов, проникающих через SAMs к поверхности металла и доставляющих молекулы воды, участвующие в реакции их восстановления, т.к. эффект коррелирует с ростом числа гидратации катионов в ряду K^+ , Na^+ , Li^+ (2.3, 4.0, 5.3).

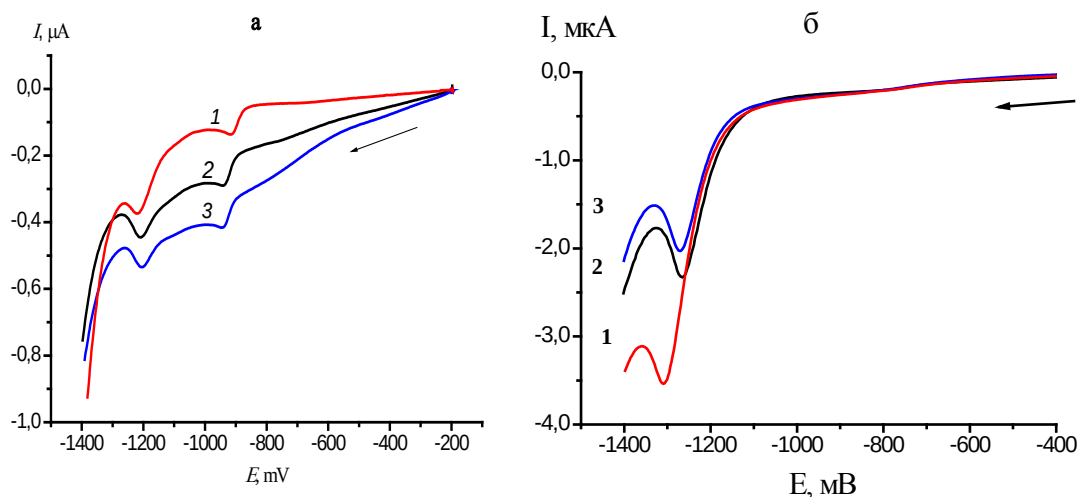


Рисунок 1 – Катодные вольтамперограммы Au/SR-NH₂ электрода, полученного при выдержке 120 с при $E = -200$ мВ (н.к.э.) в деаэрированном растворе 0.1 мМ тиола + 0.02 М щелочного (а) и перхлоратного (б) раствора с разными катионами: 1 – Li⁺, 2 – Na⁺, 3 – K⁺.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПИРОЛИЗОМ МЕЛАМИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ТЕМПЛАТА

Майорова В.Ю.¹, Синельникова Ю.Е.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет,

²Новосибирский государственный технический университет, Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН

e-mail: valeryamayorova15@mail.ru

Углерод и его разнообразные аллотропные модификации широко применяются в различных областях современной науки и техники. Материалы на основе углерода с высокой удельной поверхностью являются перспективными в таких областях как адсорбция, катализ, транспорт лекарственных средств и электрохимические устройства, в частности суперконденсаторы.

Благодаря более длительному сроку службы по сравнению со вторичными батареями, электролитические двухслойные конденсаторы (EDLC) считаются многообещающими источниками энергии большой мощности для портативных электронных устройств, стартеров запуска холодного двигателя, электромобилей и т. д. В связи с этим актуальной задачей остается поиск оптимальных электродных материалов для EDLC [1]. Для повышения емкости в таких устройствах целесообразно часть атомов углерода заменить на азот, поскольку он

обладает высоким уровнем электрохимической активности [2]. По этой причине в качестве прекурсора углерода был выбран меламина.

Одним из наиболее перспективных современных методов получения углеродных материалов с порами, заданного формой и контролируемым размером пор, является метод темплатного синтеза [3].

Данная работа посвящена изучению синтеза пористых углеродных материалов пиролизом меламина-формальдегидных смол с использованием твердого темплата.

В качестве исходных реагентов были взяты: меламина $C_3H_6N_6$, водный раствор 35% формальдегида CH_2O , цитрат магния $Mg_3(C_6H_5O_7)_2$ и дистиллированная вода. Синтез проводили смешиванием всех реагентов в круглодонной колбе, при постоянном отношении меламина к формалину, равном 1:6. Далее смесь нагревали при перемешивании с поддержанием pH~8 в течение часа при температуре 75-80 °C. После этого повышали температуру до 100°C и выдерживали при данной температуре в течение 12 часов. Пиролиз проводился в проточном реакторе в инертной атмосфере при 900°C с выдержкой при максимальной температуре в течение одного часа. Полученный композит, содержащий углерод и темплатный агент, подвергался обработке раствором HCl, с целью удаления образовавшегося оксида магния. Конечный продукт прокаливали при 100°C для удаления влаги.

Аналогичным образом была синтезирована серия образцов, в которой соотношение меламина : цитрат магния менялось от 0 : 10 до 10 : 0. Выход продукта в серии составлял от 20 до 30 %.

Работа выполнена при поддержке программы развития НГТУ, проект № С23-31.

Литература

1. Synthesis of micro- and mesoporous carbon spheres for supercapacitor electrode / X. Ma, M. Liu, L. Gan, Y. Zhao, L. Chen // J Solid State Electrochem. – 2013. – Vol. 17. – P. 2293– 2301.
2. Несов С.Н., Стенькин Ю.А., Поворознюк С.Н. Легирование углеродных нанотрубок азотом: анализ химического состояния и электронной структуры // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. 2022. №1. С118-119.
3. Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications / M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, S. Tsujimura, T. Morishita // Carbon. –2016. – P. 448 – 473.

Научный руководитель: Уваров Н.Ф., д.х.н.

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**Зеленцов Д.О.¹, Петрова Ю.Ю.¹, Коробкин А.В.¹, Иванова А.А.², Черемисин А.Н.²,
Шаненков И.И.³, Пак А.Я.⁴, Матейшина Ю.Г.⁵**

¹*Сургутский государственный университет*

²*Сколковский институт науки и технологий*

³*Тюменский государственный университет*

⁴*Томский политехнический университет*

⁵*Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
zelentsov_do@surgu.ru*

Химические методы увеличения нефтеотдачи (ХМУН) активно развиваются для разра-
ботки месторождений нетрадиционных коллекторов углеводородов, которые характеризуются
высокими пластовыми температурами и очень низкой проницаемостью. В этих методах

перспективно использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ) и наночастицы (НЧ). Наночастицы, модифицированные ПАВ, способны изменять смачиваемость коллектора с гидрофобной на гидрофильную, что способствует увеличению нефтевытеснения [1]. Целью данной работы был выбор наночастиц и оптимизация pH раствора для приготовления стабильных дисперсий НЧ-ПАВ в водных системах и последующей модификации НЧ анионным ПАВ.

В работе использовали наночастицы SiO_2 и TiO_2 -SA (Sigma-Aldrich); Al_2O_3 , синтезированные золь-гель методом [2]; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученные термическим разложением $\text{BiC}_2\text{H}_4(\text{OH})$ [3]; графитоподобные углеродные материалы (С-НЧ), полученные в плазме дугового разряда [4]; а также НЧ, полученные методом плазмодинамического синтеза [5]: оксиды титана (Ti-O – частицы, содержащие Магнелли-фазы с широким распределением по размерам от единиц нм до 50 мкм, TiO_2 -БК – высокодисперсные частицы размерами до 1 мкм, TiO_2 -ОК – частицы микронной фракции от 1 до 100 мкм), оксид алюминия и смесь оксидов железа. В качестве анионного ПАВ использовали додецилсульфат натрия (SDS, PanReac).

Для выбора наночастиц изучали стабильность их 0.01% дисперсий в воде и растворах 5, 10 и 50 ммоль/л SDS методом лазерной дифракции (SALD-2300, Shimadzu). Влияние pH на агрегацию наночастиц оксидов висмута и титана в растворе SDS проводили методами динамического (DLS) и электрофоретического (ELS) светорассеяния (Litesizer 500, Anton Paar) с использованием фосфатного буфера для приготовления растворов в области pH 4.5-9.0, растворов H_3PO_4 для pH<4.0 и растворов NaOH для pH>9.0. Для этого 0.01% дисперсию наночастиц смешивали с буферным раствором (H_3PO_4 или NaOH) и 25 ммоль/л SDS в объемном соотношении 2:2:1. Смесь перемешивали и проводили измерения методом DLS.

В нашем исследовании необходимо было выбрать наночастицы, образующие стабильные золи, в т.ч. в присутствии SDS. Большинство исследованных наночастиц в воде образуют агрегаты с би-, трех- и полимодальными распределением частиц по размерам (рис. 1 и 2). При этом с течением времени частицы склонны к стабилизации, особенно в растворах ПАВ. Было показано стабилизирующее действие SDS в 0.01% дисперсии НЧ Ti-O : уже через 1 мин образуется стабильная фракция со средним размером частиц ~0.5 мкм (рис. 1). Распределение частиц по размерам приобретает преимущественно мономодальный характер. Для наночастиц $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ также отметили существенное влияние анионного ПАВ на предотвращение агрегации частиц (рис. 2): уменьшение размеров агрегатов с ~80 до ~0.18 мкм. Было показано стабилизирующее действие мицеллярных растворов SDS в дисперсиях НЧ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, НЧ Ti-O и С-НЧ (средний размер агрегатов от 0.5 до 6.0 мкм), что перспективно для дальнейшего исследования нано-ПАВ композитов и их использования в ХМУН.

Исследование влияния pH на агрегацию наночастиц методом DLS показало, что размер агрегатов НЧ Ti-O существенно зависит от pH среды (рис. 4а). Так агрегаты размером менее 164 нм образуются в области 5-7 pH. В сильно кислой (pH<2.0) и сильно щелочной (pH>11.0) средах наблюдали увеличение агрегатов до 900 нм, что, по-видимому, связано с изменением заряда поверхности и увеличением агрегации ПАВ на поверхности наночастиц. Наночастицы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ образуют в воде агрегаты размером ~1.2 мкм, а в растворах SDS размеры агрегатов увеличиваются до ~2.1 мкм (рис. 4б). При этом существенного влияния pH на агрегацию наночастиц $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ не обнаружили. Наночастицы TiO_2 -БК в воде диспергируют с образованием агрегатов размером менее 1 мкм (рис. 4в). В присутствии SDS медианный диаметр агрегатов НЧ TiO_2 -БК уменьшается, особенно при pH>3 (до 690 нм). Наночастицы TiO_2 -ОК (рис. 4г), напротив, в воде и растворе анионного ПАВ представляют собой фракцию крупных частиц (до 1000 мкм), размер которых не зависит от pH.

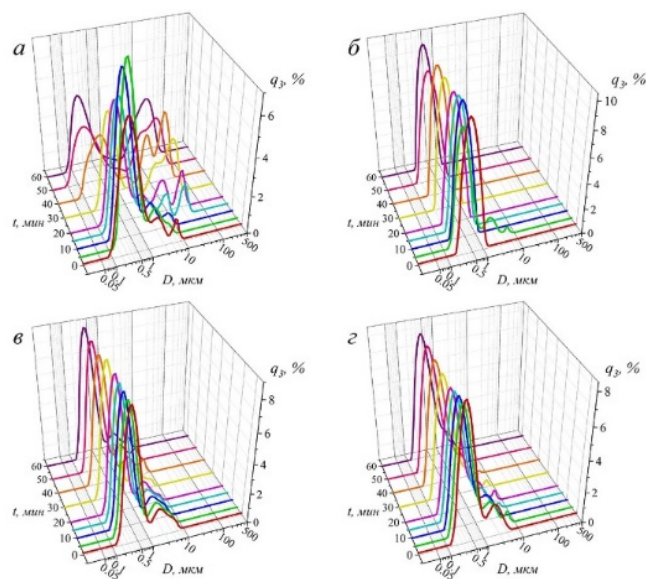


Рисунок 1 – Диаграммы распределения агрегатов НЧ Ti-O по размерам:
a – в воде, *б* – в 5 ммоль/л SDS; *в* – в 10 ммоль/л SDS; *з* – в 50 ммоль/л SDS

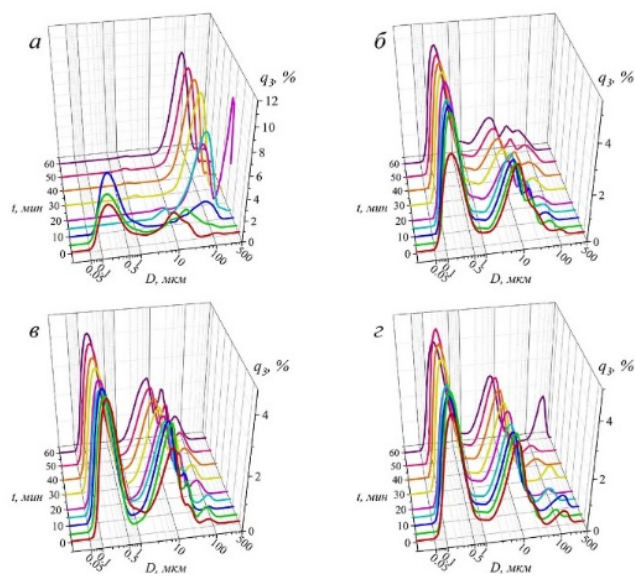


Рисунок 2 – Диаграммы распределения агрегатов НЧ β -Bi₂O₃ по размерам:
a – в воде, *б* – в 5 ммоль/л SDS; *в* – в 10 ммоль/л SDS; *з* – в 50 ммоль/л SDS

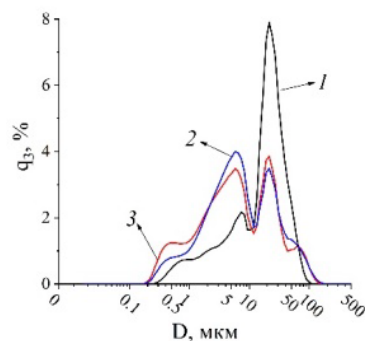


Рисунок 3 – Распределение С-НЧ по размерам:
1 – в воде, 2 – в 5 ммоль/л SDS, 3 – в 50 ммоль/л SDS

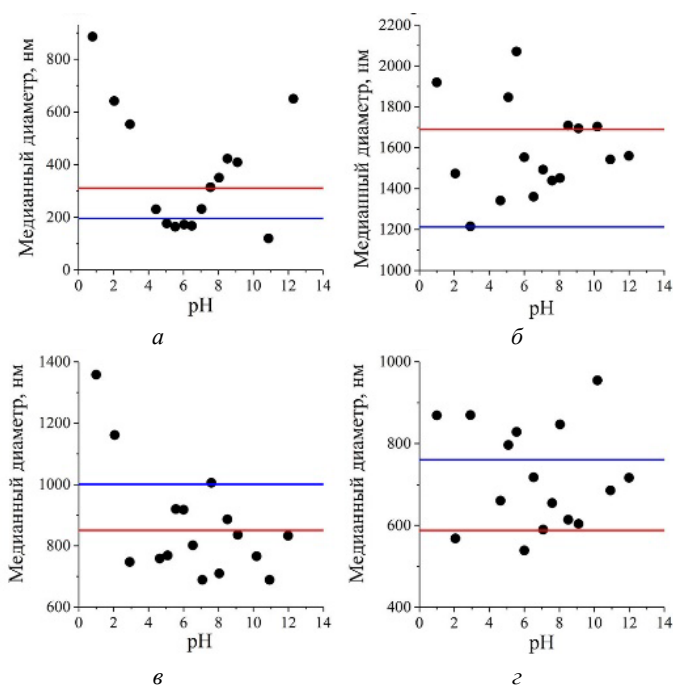


Рисунок 4 – Зависимость медианного диаметра агрегатов наночастиц от pH в растворе ПАВ:
а – Ti-O; б – β - Bi_2O_3 ; в – TiO_2 -БК; г – TiO_2 -ОК (красная линия – в растворе ПАВ; синяя линия – в воде)

Следовательно, в работе были выбраны наночастицы β - Bi_2O_3 и Ti-O, полученные методом плазмодинамического синтеза, а также графитоподобные углеродные материалы как наиболее перспективные для использования в ХМУН. Также было показано, что наночастицы Ti-O в диапазоне pH 5-7 образуют стабильные нанозоли.

Исследования проведены при поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа-Югры (приказ от 04.09.2020 № 10-П-1308) и Российского научного фонда (№ 22-13-20016).

Литература

1. Almahfood, M. The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications / M. Almahfood, B. Bai // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – V. 171. – P. 196-210.
2. Synthesis and Characterization of γ -Alumina Porous Nanoparticles from Sodium Aluminate Liquor with Two Different Surfactants / A. Khazaei, S. Nazari, G. Karimi [et al.] // Polymers. – 2016. – V. 12. – Iss. 4. – P. 207-214.
3. Mishchenko, K.V. Thermal decomposition of some bismuth oxocarboxylates with formation of β - Bi_2O_3 / K.V. Mishchenko, K.B. Gerasimov, Y.M. Yukhin // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 25. – P. 391-394.
4. Obtaining carbon graphite-like nanomaterials in asphaltene-based waste recycling / A.Ya. Pak, P.V. Povalyaev, E.V. Franzina [et al.] // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2022. – V. 333. – P. 25-36.
5. Studying the Effect of Supplied Energy on the Phase Composition of the Product of Plasma Dynamic Synthesis in a Ti–O System / A.A. Sivkov, Yu.N. Vympina, I.A. Ivashutenko [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2022. – V. 86. – P. 1242-1245.

Научный руководитель – к.х.н., доцент, Петрова Ю.Ю.

ПЕРЕРАБОТКА КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Шуптубаева А.Т., Жанбырбаева Л.Д., Смагулова Н.Т., Каирбеков Ж.К.

*Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
assemgultalgatovna@gmail.com*

Специфика технологии процесса коксования основана на превращении сырьевых материалов из аморфной формы (первый пек, смола) в жидкую фазовую трансформацию в твердое тело (углеродное волокно, графит, кокс) во время процесса термообработки. Молекулярный механизм такой трансформации включает в себя очень сложную термодеструктивную химическую реакцию, наиболее важными из которых являются выделение водорода и одновременная пространственная регуляция этих фрагментов, в результате чего происходит процесс полимеризации ароматических фрагментов пека [1, 2].

В настоящее время сырой антрацен используется в дорожном строительстве и в качестве компонента низкосортного топлива. Из-за низкого содержания золы смеси и гетероатомов значительное количество антраценовой фракции в настоящее время используется в качестве сырья для получения технического углерода (сажи) и кокса [2]. Структура и свойства продуктов процесса коксования зависят от выбора исходного сырья, подготовки и параметров термической обработки (давление-время-температура).

В качестве объекта исследования была использована антраценовая фракция каменноугольной смолы, полученная в процессе коксования каменного угля Шубаркольского месторождения. Целью данной работы являлось получение кокса из антраценовой фракции смолы методом прямой термической обработки. Основной частью установки прямой термической обработки является металлический реактор из нержавеющей стали X18H10T.

Для получения антраценовой фракции смолы был использован процесс фракционной перегонки. Перегонка (фракционирование) коксохимической смолы осуществлялась на автоматизированной перегонной установке АРН-ЛАБ-03, соответствующей стандарту ГОСТ 2177-99.

Фракционирующая установка автоматизированного АРН-ЛАБ-03 состоит из нагревательной части, конденсационной части, электронной части и стеклянных принадлежностей (термометры, колбы, мерные цилиндры). Габаритные размеры стального блока: 450×450×535 мм.

При перегонке каменноугольной смолы получили следующие фракции: 9 мас. % легкая нефтяная фракция, выкипающая при 170 °С, 12 мас. % - средняя фракция, выкипающая при 170-230 °С, 10 мас. % - тяжелая (поглощающая нефть) фракция, выкипающая при 230-270 °С, целевое промежуточное сырье – 14 мас. % антраценовой фракции и 55 мас. % – твердого остаточного пека, кипящее в температурном интервале 270-360 °С.

Полученную антраценовую фракцию фильтровали на установке вакуумной фильтрации ПВФ-35(47)/2НБ (М1). Выход фильтрата коксохимической смолы составил 92,0%, доля твердых частиц составила в фильтратах-1,5%. Фильтрованную антраценовую фракцию использовали в качестве сырья для получения кокса.

В результате выдержки антраценовой фракции коксохимической смолы под разным давлением при высокой температуре в реакторе было получено 4 образца кокса (К-1, К-2, К-3, К-4). Остаток был количественно определен как кокс. Было исследовано влияние технологических параметров на выход полученного продукта. По результатам исследования выход образца К-4 при увеличении давления процесса от 1,5 МПа в течение 5,5 часов до 4,5 МПа при температуре 500 °С увеличился с 45 мас. % до 60 мас. %.

По результатам эксперимента методом рамановской спектроскопии был исследован состав образца К-4, полученный в результате выдержки 5,5 часов под давлением 4,5 МПа при температуре 500°С, которые определились оптимальными по сравнению с образцами кокса К-1, К-2, К-3. Рамановские спектры образца К-4 приведены в рис. 1.

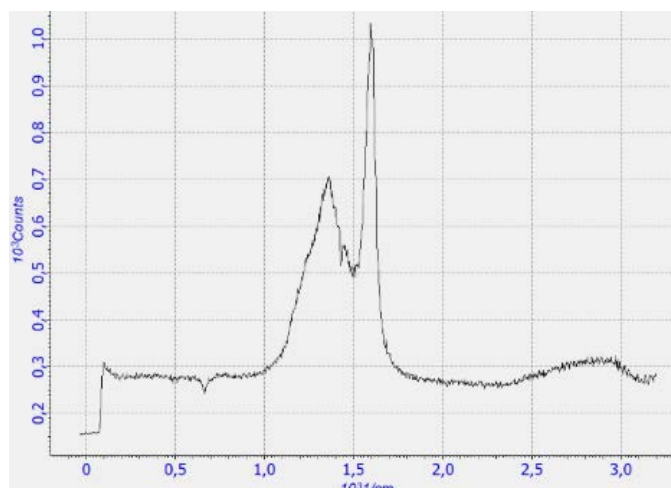


Рисунок 1 – Рамановские спектры образца К-4

Как видно из Рамановского спектра вблизи 1550 см^{-1} появляется интенсивная полоса поглощения, характерная для колебательных мод бензольных колец. Эти данные показывают, что доля композиций ароматических колец в коксе увеличивалась с повышением давления процесса с 1,5 МПа до 4,5 МПа. Дистиллят с высокой температурой кипения например, выше 360 °С, имеет гораздо высокий выход кокса, чем дистиллят с низкой температурой кипения. Термическая реакция дистиллятов связана с химическими характеристиками, в частности, увеличение выхода кокса зависит от концентрации радикалов, то есть с повышением температуры увеличивается концентрация радикалов [4].

Литература

1. Макарова, Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых. – Москва: Химия, 1986. – 494 с.
2. Литвиненко М. С. Химические продукты коксования (производство и применение). – Киев: Техніка, 1974. – 220 с.
3. Moskalev, I. V., Kiselkov, D. M., Strelnikov, V. N., Valtisfer V., Lykova K. A. Production of isotropic coke by thermocracking of the anthracene fraction of coal tar // *Coke and Chemistry*. – 2014. – Vol. 57. – № 3. – P. 98-105.
4. Xin Jina , Xiaorong Lia , Jiao Konga , Wei Xieb , Meijun Wanga, Jiancheng Wanga, Weiren Baoa, Liping Changa, Insights into coke formation during thermal reaction of six different distillates from the same coal tar // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 211. – P. 1-10.

ГИДРОФИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ФЕНОЛ-АМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Петрова Ю.Ю.¹, Булатова Е.В.¹, Матейшина Ю.Г.^{1,2}

¹*Сургутский государственный университет*

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*

petrova_juju@surgu.ru

Гидрофильные молекулярно-импринтированные смолы (МИС), которые получают с использованием гидрофильных мономеров, таких как фенолы, альдегиды, меламина или мочевины, в последнее время все больше привлекают внимание исследователей. Высокая плотность гидрофильных функциональных групп в получаемых МИС (гидроксильных, амино- и иминогрупп, а также эфирных связей) способствует образованию комплексов с молекулами темплатов посредством множественных водородных связей, π - π - и электростатических взаимодействий, что позволяет повысить эффективность молекулярного импринтинга. МИС находят широкое применение в методах разделения и концентрирования: резорцин-формальдегидные смолы использовали для разделения антибиотиков ряда сульфонамидов [1], аминокфенолформальдегидные смолы для распознавания перфторированных карбоновых кислот, хлорфенолов, и регуляторов роста растений [2-4] и др. Среди их очевидных преимуществ можно выделить хорошую сорбционную емкость, высокую степень извлечения и селективность, а также возможность их многократного использования в водных растворах.

В работе применили метод молекулярного импринтинга в объеме для получения фенол-амино-формальдегидной смолы с молекулярными отпечатками кверцетина [5]. Для этого смешивали растворы флороглюцина и меламина с формалином, добавляли в полученный раствор полиэтиленгликоль в качестве порогена и кверцетин в качестве темплата, перемешивали 30 мин при нагревании (40 °С), затем выдерживали 2 ч в воздушном термостате при 60 °С и далее 24 ч при 80 °С. В качестве оптимального было выбрано соотношение флороглюцин : меламина 3:1, среднюю молекулярную массу порогена варьировали в диапазоне 4000-10000 Да. Для извлечения темплата из полученных МИС провели экстракцию водно-спиртовой смесью (этанол : вода 4:1) методом Сокслета в течение 36 ч.

Для характеристики полученных МИС использовали методы лазерной дифракции, инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием, термогравиметрического анализа. Было установлено, что медианный диаметр частиц МИС увеличивается с ростом средней молекулярной массы порогена от 21.8 (M_w 4000) до 67.9 мкм (M_w 10000) На ИК-спектрах идентифицированы полосы деформационных внеплоскостных колебаний N-H связей в облас-

ти 811-814 см^{-1} , валентных колебаний C-O-C в области 1000-1111 см^{-1} , деформационных колебаний NH в ароматических аминах 1272-1370 см^{-1} , валентных колебаний C=C и C=N в области 1609-1614 см^{-1} и валентных колебаний O-H и N-H групп в области 3200-3400 см^{-1} . Результаты ТГА/ДСК анализа в инертной среде (N_2) показали, что смолы являются термически устойчивыми до 200°C, а далее подвергаются термической деструкции.

Максимальная степень извлечения и сорбционная емкость МИС, синтезированного в присутствии порога со средней молекулярной массой 10000 Да, достигают соответственно 47 % и 4.7 мкмоль/г кверцетина. При этом максимальный импринтинг фактор составил 1.4 (через 90 мин). Кинетику сорбции на образце неимпринтированной смолы лучше описывает модель псевдо-второго порядка, в то время как у МИС наблюдали смешанный механизм.

Литература

1. Simple and efficient solid phase extraction based on molecularly imprinted resorcinol-formaldehyde resin nanofibers for determination of trace sulfonamides in animal-origin foods / Y. Dai [et al.] // Food Chem. 2023. V. 404. Art. 134671.
2. Novel molecularly imprinted phenolic resin-dispersive filter extraction for rapid determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in milk / J. Ren [et al.] // Food Chem. 2023. V. 400. Art. 134062.
3. Fabricating magnetic hydrophilic molecularly imprinted resin with enhanced adsorption and recognition performance for targeted detecting chlorophenols in environmental water / T. Zhou [et al.] // Chem. Eng. J. 2021. V. 420. Art. 129904.
4. Dual-template hydrophilic imprinted resin as an adsorbent for highly selective simultaneous extraction and determination of multiple trace plant growth regulators in red wine samples / M. Wang [et al.] // Food Chem. 2023. V. 411. Art. 135471.
5. Molecularly imprinted phloroglucinol-formaldehyde-melamine resin prepared in a deep eutectic solvent for selective recognition of clorprenaline and bambuterol in urine / S. Liang [et al.] // Anal. Chim. Acta. 2017. V. 951. P. 68-77.

СТРУКТУРА И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ ВБЛИЗИ КОНТАКТА ФАЗ [N(C₄H₉)₄]BF₄ / (110)Al₂O₃: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Гайнутдинов И.И., Уваров Н.Ф.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
ur1742@gmail.com*

Соединения класса тетраалкиламмония борфлюорат являются перспективными материалами для низкотемпературных твердотельных электрохимических устройств. Данные соединения обладают рядом полиморфных модификаций, отличающихся степенью пространственного разупорядочения положений углеводородных цепей и поворота аниона. Недавние работы [1] продемонстрировали, что смешение данных соединений с инертным оксидом приводит к стабилизации аморфного состояния, и повышению ионной проводимости.

Настоящая работа посвящена компьютерному моделированию контакта [N(C₄H₉)₄]BF₄ и поверхности (110) α -Al₂O₃.

Расчеты производились с помощью программного пакета LAMMPS, с использованием силового поля DREIDING. Заряды ионов уточнялись путем квантовохимических расчетов молекулы при помощи пакета VASP. Предварительно исследовалась кристаллизация из расплава системы, содержащей 216 молекул [N(C₄H₉)₄]BF₄. Модель нанокompозита

представляла собой подложку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, на которую размещались молекулы $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{BF}_4$, всего система содержала порядка 19000 атомов (Рис.1).

Для этих моделей исследовалась температурная зависимость подвижности ионов, структурные особенности. Проведен анализ распределения углеводородных цепей рядом с границей контакта фаз.

Показано, что благодаря электростатическому взаимодействию с оксидом алюминия обладающего заметным зарядом аниона BF_4^- и центрального атома катиона, N, заряженного также отрицательно, подвижность вблизи границы раздела практически отсутствует. Но влияние подложки приводит к аморфизации органической соли и повышению подвижности анионов BF_4^- в объеме по сравнению с безграничной моделью при тех же температурах.

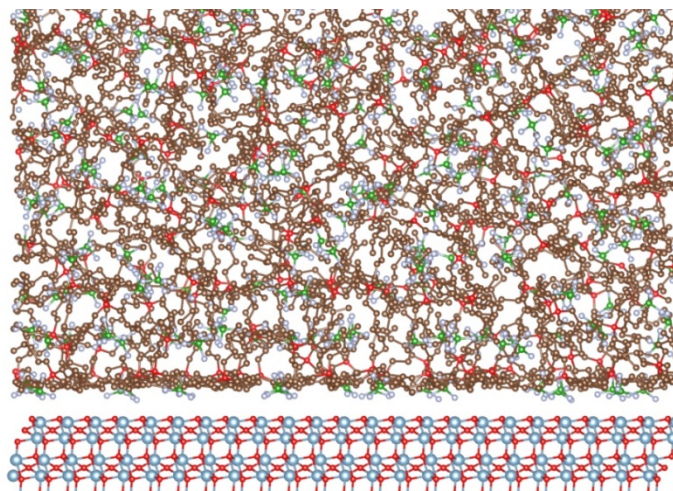


Рисунок 1 – Модель нанокompозита $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{BF}_4 / (110) \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Нижняя часть, оксидная подложка: Голубой – Al, Красный – O. Верхняя часть: зеленый – N, светло-серый – F, красный – N, коричневый – C, водород на рисунке не изображен.

Анализ структуры демонстрирует, что ближайшие к подложке слои органической соли упорядочены вдоль направления z, формируя слои, обладающие различным зарядом (Рис. 2). Данная упорядоченность сохраняется на расстоянии 15-20Å от подложки.

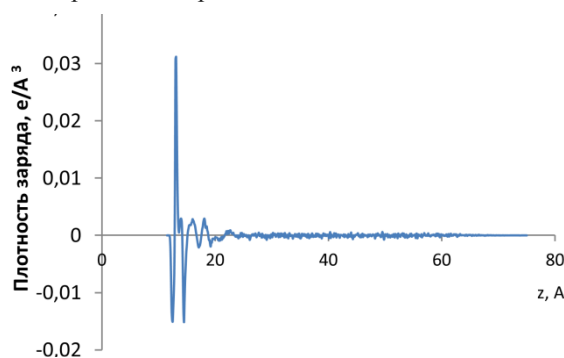


Рисунок 2 – Плотность заряда в направлении оси Z при температуре 330К. Заряды подложки не изображены.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект номер 20-13-00302.
Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр
ИВМиМГ СО РАН.*

Литература

[1] A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, K.Sh. Rabadanov, M.M. Gafurov, K.B. Gerasimov. Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ // Solid State Ionics. 2022. Vol. 378. P. 115889

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Айбасова Ж.К.

студент 4-го курса Казахского Национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Смагулова Н.Т.

доцент Казахского Национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Каирбеков Ж.К.

*профессор Казахского Национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
e-mail: nazym2011@inbox.ru*

Коксохимическая смола, состав которой состоит из конденсированных ароматических углеводородов и высокомолекулярных соединений, относится к числу труднообрабатываемых углеводородных материалов. Несмотря на то что коксохимическая смола состоит из высокомолекулярных углеводородов, в ней содержатся в большом количестве реакционно-способные соединения. В России проводились научные исследования по разработке жидких топлив путем активной стабилизации соединений, способных к низкотемпературной реакции, путем гидрогенизации смолы в присутствии суспензионных катализаторов [1; 2].

Объектом данного научного исследования является первичная смола, полученная от полукоксования каменного угля месторождения «Шубарколь». Выход фракции коксохимической смолы кипящей до 180 °C составляет 2,60 мас. %, соответственно выход фракции с температурой кипения от 180-230 °C – 11 мас. %, с температурой кипения от 230-280 °C – 8,0 мас.%, с температурой кипения от 280-330 °C - 10,4 мас. % , с температурой кипения выше 330 °C - 68,0 мас. %. Химический состав коксохимической смолы состоит в основном из смол (27,0 мас. %), а также из полиароматических углеводородов (60,0 мас. %). Поэтому коксохимическая смола была исследована как потенциальное сырье для получения жидкого топлива. Были проведены научные исследования по получению жидкого топлива путем гидрогенизации смолы в присутствии суспензированных катализаторов основанной на активной стабилизации реакционно-способных соединений при низких температурах [3;4].

На основе этих работ с целью получения жидкого топлива из коксохимической смолы на лабораторной установке высокого давления смола подверглась гидропереработке под давлением 4,0 МПа, в присутствии суспензированных Мо-содержащих катализаторов. В качестве переносчика водорода использовалась дистилляционная фракция нефти с температурой кипения >320 °C. Диспергирование сырья с добавленной массой катализатора проводилось в диспергаторе со скоростью вращения пластины 4000 об/мин. По результатам гидрогенизации коксохимической в присутствии Мо-содержащих катализаторов показано, при температуре 470°C, 0,05 мас.% катализатора общий выход жидких продуктов по сравнению с

выходом продуктов, полученных без участия катализатора увеличивается с 31,4 мас.% до 73,9 мас.%. Выход жидких продуктов при увеличении количества катализатора с 0,05 мас.% до 0,15 мас. % при температуре 470 °С уменьшалось с 73,9 мас. % до 65,50 мас.%. Снижение выхода жидких продуктов по мере повышения температуры процесса можно объяснить увеличением образования газообразных продуктов, а также относительно глубоким протеканием процесса гидрогенизации.

Таким образом для повышение выхода жидких продуктов (73,9 мас.%) оптимальными параметрами процесса являются температура 470°С, количество катализатора 0,05 мас.% MoS₂.

Физико – химические показатели дизельной фракции, полученной гидрогенизацией каменноугольной смолы в присутствии 0,05 мас.% Mo-содержащего катализатора представлены в таблице.

Таблица

Физико-химические показатели дизельной фракции

Показатели	Дизельная фракция
	180-320 °С
Плотность, 20 °С, г/см ³	0,807
Плотность, 15 °С, г/см ³	0,811
Показатель преломления, n _d ²⁰	1,446
Температура помутнения, °С	-10,70
Предельная температура фильтрации, °С	-7,20
Температура замерзания, °С	-14,00
Количество серы, %	0,214
Кинематическая вязкость, 40°С, мм ² /с	2,874

Как показано в таблице, температура замерзания, помутнения и предельная температура фильтрации составляет соответственно 14,00 °С; 10,70 °С; 7,20 °С. Плотность, отражающая продолжительность разбрызгивания, расход топлива и характеристику разбрызгивания дизельного двигателя, составила 0,807 г/см³.

Разработанное направление переработки коксохимической смолы позволяет эффективно решать важные производственные, экономические, экологические и социальные проблемы. Поставленная задача может быть решена путем более широкого использования легких и тяжелых фракций коксохимической смолы для производства жидкого топлива.

Литература

1. Гоголева Т.Я. Химия и технология переработки каменноугольной смолы // Т.Я. Гоголева, В.И. Шустиков. Металлургия. М., 1992. С. 256.
2. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная переработка угля и тяжелых нефтяных остатков: Российский химический журнал т. XXXVIII.-№5.-1994. - С. 100-104
3. Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Озеренко А.А., Шпирт М.Я. Основы синтеза и применения псевдогомогенных катализаторов для гидрогенизации углей и нефтяного сырья // Химия твердого топлива. – 2007. – N 1. – С. 35-42.
4. Смирнов В.К., Ирисов К.Н., Мотов М.В. [и др.]. Новые катализаторы легкого гидрокрекинга вакуумного дистиллята // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – N 2. – С. 18-20.

IN SITU СИНТЕЗ КАРБИДОВ ТАНТАЛА В МЕДНОЙ МАТРИЦЕ И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

Дудина, Д.В.^{a,b,c}, Восмери́ков, С.В.^{a,*}, Григорьева, Т.Ф.^a, Девяткина, Е.Т.^a, Ухина, А.В.^a, Маркушин, В.В.^b, Ковалева, С.А.^d, Ляхов, Н.З.^{a,e}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Россия

^bИнститут гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева, 15, Россия

^cНовосибирский Государственный Технический Университет, 630073 Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, Россия

^dОбъединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, 220072 Минск, ул. Академическая, 12, Республика Беларусь

^eНовосибирский Государственный Университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

*e-mail: vosmerikov@solid.nsc.ru

In-situ синтез металлматричных композитов является перспективным подходом для получения мелкодисперсных частиц-включений и формирования материалов с равномерным распределением частиц в матрице. Для получения реакционных смесей (прекурсоров) может быть использована механическая обработка порошков в высокоэнергетической мельнице. В ходе обработки образуются композиционные агломераты (механокомпозиты), в которых реагенты и матрица или продукты (частицы новых фаз) диспергированы на наноуровне. В дальнейшем композиционные агломераты могут подвергаться спеканию для получения объемного материала. Следует отметить, что спекание таких частиц представляет собой непростую задачу вследствие высокой твердости частиц (из-за наклепа и присутствия наноразмерных включений в матрице).

Цель данной работы – исследование фазового состава, структуры и свойств композитов, полученных электроискровым спеканием механически обработанных смесей Ta-C-Si.

В качестве исходных реагентов использовали порошки меди (99.7 %), тантала (98.0 %) и ламповой сажи (95%). Концентрация меди в смесях составляла 30 и 50 мас.%. Молярное соотношение Ta:C = 2:1. Механическую обработку смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, при скорости вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Время обработки составляло 20 и 12 мин для составов с 50 и 30 мас.% Si соответственно. Спекание проводили на установке SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония) в условиях динамического вакуума. Температура спекания составляла 980°C, приложенное давление 40 МПа, скорость нагрева 100 °/мин, время выдержки при максимальной температуре 3 мин.

Дифрактограммы порошковых смесей после механической обработки, а также спеченных материалов представлены на рис. 1. На дифрактограмме смеси (2Ta-C)+50 мас.% Si после механической обработки (рис.1, кривая 1) присутствуют широкие рефлексы, которые сложно отнести к определенной фазе. Основными фазами в спеченном композите, полученном из этой смеси, являются металлическая медь и Ta₂C (рис. 1, кривая 2). Относительная плотность спеченного материала составила 95%.

В продуктах механической обработки состава (2Ta-C)+30 мас.% Si присутствуют фазы Ta₂C и TaC (рис. 1, кривая 3). Частицы порошка представляют собой плотные агломераты с равномерной микроструктурой, в них отсутствуют области, обогащенные медью. Продукт механической обработки содержал также ~10 мас.% железа вследствие загрязнения порошка

материалом шаров. В спеченном из данного порошка композите присутствуют фазы Fe_5Ta_3 , TaC и Ta_2C . Пористость композита, определенная методом обработки оптических изображений шлифов, составила 2 %.

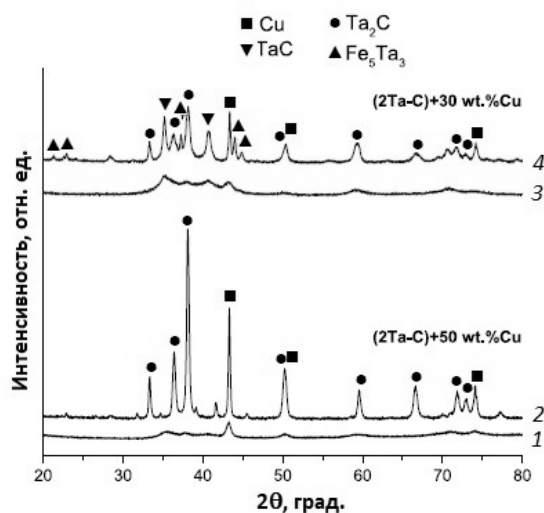


Рис. 1. Дифрактограммы порошков смесей (2Ta-C)+50 мас.% Cu (1, 2) и (2Ta-C)+30 мас.% Cu (3, 4) после механической активации (1, 3) и спекания (2, 4)

В отличие от традиционного жидкофазного спекания, в ходе спекания пропусканием импульсного электрического тока жидкая фаза может образовываться не во всем объеме заготовки, а локально – на контактах между частицами. В ходе электроискрового спекания продукта механической обработки смеси (2Ta-C)+50 мас.% Cu поры между агломератами заполняются жидкой фазой (рис. 2, а). Для композита, полученного из смеси (2Ta-C)+30 мас.% Cu, также возможно образование сетки пластичной фазы, богатой матричным металлом (рис. 2, б).

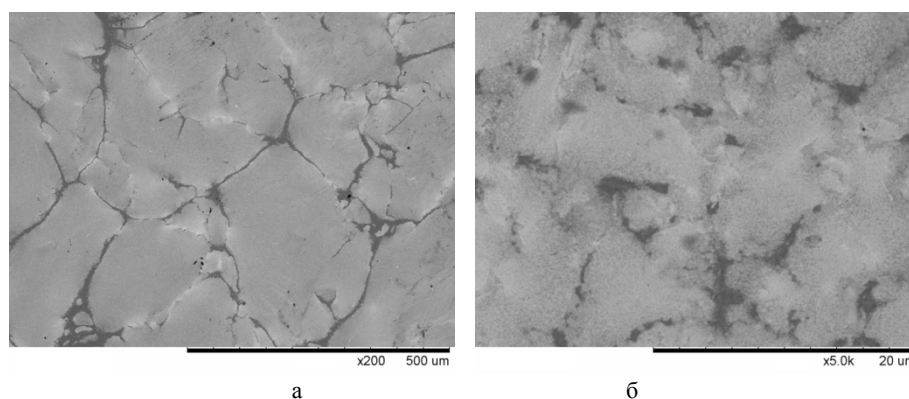


Рис. 2. Электронномикроскопические изображения микроструктуры композитов, спеченных из смесей:

(а) (2Ta-C)+50 мас.% Cu и (б) (2Ta-C)+30 мас.% Cu

Композиты характеризуются равномерным распределением субмикронных частиц карбидов тантала в объеме композиционных агломератов (рис. 2, а). Обогащение медью пространства между агломератами подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа и элементного картирования.

Расчет показывает, что адиабатическая температура горения смеси (2Ta-C)+50 мас.% Cu ниже температуры плавления меди. Следовательно, даже если принять неполное превращение тантала в карбид на стадии механической обработки, протекание реакции синтеза карбида в данной смеси не вызывает плавления меди. Следовательно, образование расплава при электроискровом спекании связано не с экзотермическим эффектом реакции синтеза карбида, а с локальным перегревом на межчастичных контактах. В случае состава (2Ta-C)+30 мас.% Cu карбиды тантала формируются на стадии механической обработки.

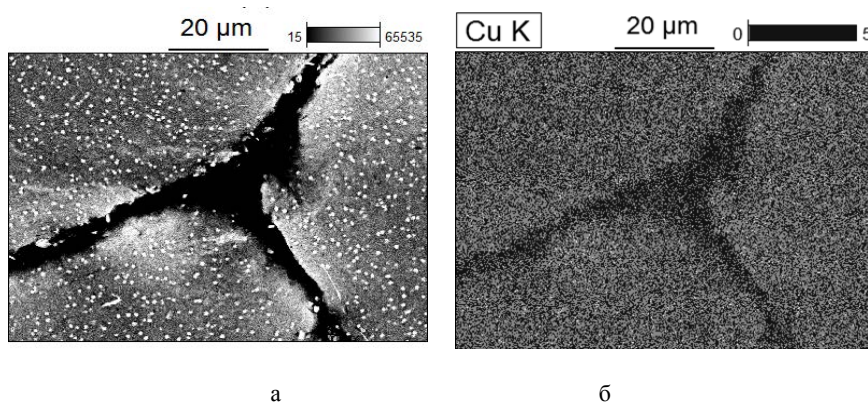


Рис. 3. Область контакта между агломератами (а) и карта распределения меди в данной области (б) в композите, спекенном из смеси (2Ta-C)+50 мас.% Cu

Твердость по Виккерсу композита $Ta_2C/50$ мас.% Cu составляет $490 \pm 50 HV_1$, что в 10 раз выше твердости меди. Твердость композита, полученного спеканием механически обработанной смеси (2Ta-C) +30 мас.% Cu, составила $715 \pm 55 HV_1$. Более высокая твердость этого композита объясняется большей концентрацией упрочняющих фаз. Композиты $Ta_2C/50$ мас.% Cu представляют интерес в качестве электротехнических материалов с повышенными механической прочностью и электроэрозионной стойкостью. Электроискровое спекание продуктов механической обработки (механосинтеза) открывает новые возможности для дизайна композитов с уникальными микроструктурами и управления их механическими и функциональными свойствами.

Таким образом, электроискровым спеканием в условиях локального образования жидкой фазы впервые получены композиционные материалы с медной матрицей, упрочненные субмикронными частицами карбидов тантала (Ta_2C и TaC). Синтез композиционных структур - прекурсоров проводится при высокоэнергетической механической обработке реакционных смесей Ta-C-Cu в планетарной шаровой мельнице. В ходе электроискрового спекания поры между агломератами заполняются жидкой фазой. Твердость по Виккерсу композита $Ta_2C/50$ мас.% Cu составляет $\sim 500 HV_1$, что в 10 раз превышает твердость неупрочненной меди.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТМ СО РАН (№№ государственной регистрации 121032500062-4 и 1021101115342-6).

**ГИДРОПЕРЕРАБОТКА Н-АЛКАНОВ И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ
НА МОДИФИЦИРОВАННОМ АЛЮМООКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ
 $\text{CoO-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZSM-MCM-Al}_2\text{O}_3$**

Сайдилда Г.Т.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Республика Казахстан, Алматы, 050040 пр. аль-Фараби, 71
Научный руководитель: Туктин Б.Т.
e-mail: galym711@mail.ru*

Во многих странах мира проводятся исследования по разработке новых эффективных катализаторов и технологии обогащения нефтяных фракции для получения высококачественных моторных топлив, соответствующих мировым стандартам. В процессах нефтепереработки и нефтехимии широко используются катализаторы на основе высококремнеземистых цеолитов. Их активность и селективность определяется кислотно-основными и молекулярно-ситовыми свойствами. Одним из возможных способов регулирования каталитических свойств является внедрение в состав катализатора элементов с переменной валентностью и различных цеолитов в качестве модификаторов.

Постоянное усиление экологических требований к характеристикам топлив обуславливает необходимость разработки новых эффективных катализаторов гидропроцессов. Это стимулирует создание новых катализаторов гидроочистки. Эффективность процессов гидропереработки, в основном, определяется природой используемых катализаторов и технологическими параметрами проведения процессов.

Эффективность процессов гидропереработки, в основном, определяется природой используемых катализаторов и технологическими параметрами проведения процессов. Обычно в составе современных катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга в качестве носителя используется оксид алюминия и гидро-дегидрирующий компонент: сульфиды металлов Ni, Co, Mo, W.

Использование цеолитов в составе катализаторов гидропереработки нефтяных фракций вносит существенный вклад в повышение их активности. Активность цеолитов в реакции переработки углеводородов возрастает с увеличением концентрации кислотных центров. Данная закономерность соблюдается как для цеолитов одного типа, но с различными соотношениями Si/Al, так и для ряда разных цеолитов. Помимо кислотных свойств сильное влияние на длину и степень разветвления углеводородов оказывает размер пор используемого цеолита. Мезопористые системы с трехмерной структурой приводят к образованию более крупных и разветвленных молекул олигомеров, тогда как микропористые системы способствуют образованию линейных олигомеров и подвержены быстрой дезактивации из-за блокировки пор продуктами коксоотложения.

Был разработан и синтезирован новый модифицированный цеолитсодержащий алюмооксидный катализатор, модифицированный введением металлов с переменной валентностью и фосфора.

Приготовлен модифицированный цеолитсодержащий катализатор ($\text{CoO-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZSM-MCM-Al}_2\text{O}_3$).

Приготовление катализатора проводили методом пропитки смеси цеолита и оксида алюминия водными растворами солей кобальта, молибдена, лантана и фосфорной кислоты. После пропитки катализатор формовали и сушили при 150 °С в течении 5 часов, далее прокаливали при 550 °С в течении 5 часов.

На синтезированном модифицированном цеолитсодержащем катализаторе проведено исследование гидропереработки гексана, декана бензиновых и дизельных фракций нефти. Испытания катализатора в процессах гидропереработки нефтяной фракций проводили в пилотной проточной установке высокого давления со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400 °С, давлении 2,5-4,0 МПа и объемной скорости подачи сырья 1,0-3,0 ч⁻¹. Углеводородный состав продуктов реакции анализировал на хроматографах «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Анализ содержания серы в исходном сырье и продуктах проводился в ТОО «Oilsert International» (г. Алматы) и лаборатории физико-химических методов ИТКЭ им. Д.В.Сокольского.

При проведении процессов гидропереработки бензинов было учтено, что основными технологическими параметрами процессов гидроочистки и гидроизомеризации являются: температура, давление, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляции водород-содержащего газа по отношению к сырью.

Исследовано процесс гидропереработки модельного соединения гексана (табл. 1) на катализаторе CoO-MoO₃-La₂O₃-P₂O₅-ZSM-MCM-Al₂O₃.

Таблица 1

Изучено влияние температуры на процесс превращение гексана на катализаторе

Продукты, %	Т, °С			
	320	350	380	400
Парафины C ₅ -C ₆	72	69,1	62,4	54,2
Изо-алканы	21,5	25,7	16,1	30,1
Олефины	1,9	1,7	6,6	3,2
Ароматические углеводороды	1,3	1,3	4,2	9,6
Нафтеновые углеводороды	3,3	2,2	10,6	2,8
Выход газовой фазы	15	17,5	14,5	16,5
Выход жидкой фазы	70	82,5	77,5	67,5
Октановое число по иссл.методу	49,7	58,2	66,1	71,7
Окт. число по моторному методу	45,4	52,9	60,5	64,6

Примечание: V=2 ч⁻¹, P=4,0МПа

При гидропереработке *n*-гексана на катализаторе CoO-MoO₃-La₂O₃-P₂O₅-ZSM-MCM-Al₂O₃ с повышением температуры от 320 °С до 400 °С наблюдается увеличение выхода изоалканов с 21,5 до 30,1 %, ароматические углеводороды образуются в небольшом количестве в пределах 1,3-9,6 %. Выход жидкой фазы проходит через максимум при температуре 350 °С и составляет 82,5 %.

При гидропереработке *n*-декана на катализаторе CoO-MoO₃-La₂O₃-P₂O₅-ZSM-MCM-Al₂O₃ при 320 °С содержание изоалканов составляет 0,03%, при повышении температуры до 380 °С их количество возрастает до 0,6 %, в дальнейшем с ростом температуры наблюдается некоторое снижение выхода изоалканов. Выход ароматических углеводородов при переработке *n*-декана на катализаторе CoO-MoO₃-La₂O₃-P₂O₅-ZSM-MCM-Al₂O₃ невелик и не превышает 1,86 %. Содержание олефиновых углеводородов в катализате составляет 2,31-3,34%. Максимальный выход жидкой фазы составляет 88,5% при 320°С.

Таблица 2

Влияние температуры на процесс гидропереработки декана на катализаторе

Продукты, %	Т, °C			
	320	350	380	400
Парафины C ₅ -C ₆	98,61	98,3	90,32	92,24
Изо-алканы	0,03	0,4	0,6	1,02
Олефины	0,02	0,7	3,34	2,31
Аром. углеводороды	0,31	0,76	1,41	1,86
Нафтеновых углеводороды	0,05	0,61	0,78	1,3
Выход газовой фазы	18,9	17,5	14,5	17,9
Выход жидкой фазы	88,5	82,5	77,5	81,5
Октановое число по иссл.методу	87,44	88,51	88,82	88,1
Окт. число по моторному методу	82,4	82,8	81,7	81,9

Примечание: V=2 ч⁻¹, P=4,0МПа

При гидропереработке прямогонной бензиновой фракции на катализаторе CoO-MoO₃-La₂O₃-P₂O₅-ZSM-MCM-Al₂O₃ в интервале температур 320-400 °C содержание изоалканов колеблется в пределах 37,8-34,1%. В этих условиях выход ароматических углеводородов растет от 7,0 до 10,8 %. Выход нафтеновых углеводородов возрастает от 19,9 до 34,4 %. Максимальный выход жидкой фазы равен 90,0% при 320°C, с ростом температуры от 320 до 400 °C уменьшается незначительно до 89,5 %.

Таблица 3

Гидропереработка прямогонной бензиновой фракции на катализаторе

Продукты, %	Т, °C				
	Исход.	320	350	380	400
Парафины C ₅ -C ₆	25,6	33,9	24,8	19,6	13,6
Изо-алканы	39,6	31,3	31,2	37,8	34,1
Олефины	4,9	7,7	5,3	5,8	6,9
Аром. углеводороды	9,2	7,0	7,8	8,4	10,8
Нафтеновых углеводороды	20,7	19,9	30,7	27,5	34,4
Выход газовой фазы		15,2	16,5	19,5	22,5
Выход жидкой фазы		90	82,5	87,5	89,5
Октановое число по иссл.методу	75,6	80,9	82,3	84,5	89,1
Окт. число по моторному методу	62,7	65,8	61,3	64,7	67,0
Массовая доля серы, %	0,0535	0,0016	0,0011	0,0005	0,0005
Примечание: V=2 ч ⁻¹ , P=4,0МПа					

Октановое число бензина после гидропереработки повышается от 80,9 (И.М.) и 62,7 (М.М.) в исходном сырье до 89,1 (И.М.) и 67,0 (М.М.) при 400 °С. Содержание серы в катализате с ростом температуры уменьшается до 0,0005 % при 400 °С.

Проведены испытания катализатора $\text{CoO-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZSM-MCM-Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидропереработки прямогонной дизельной фракции нефти при $V = 2,0 \text{ ч}^{-1}$ и $P = 4,0 \text{ МПа}$. С ростом температуры процесса от 320 °С до 400 °С температура застывания дизельной фракции снизилась на 48 °С по сравнению с исходным сырьем: от минус 16,4 до минус 48 °С. Температура помутнения при 400 °С равна минус 39 °С. Выход гидрооблагороженного дизельного топлива составляет 95,5-98,0 %. Содержание серы после гидропереработки прямогонной дизельной фракции при 320-400°С на катализаторе снижается от 0,729 до 0,052%.

Таблица 4

Гидропереработка прямогонной дизельной фракции на катализаторе

Катализатор	Температура процесса, °С	$T_{\text{помут}}$, °С	$T_{\text{заст}}$, °С	Выход, %	Масс. серы, %
Исходная дизельная фракция		-16,1	-16,4	-	0,729
Образец 1	320	-18	-29	97,5	0,325
	350	-25	-39	96,5	0,211
	380	-34	-45	95,5	0,091
	400	-39	-48	95,5	0,052

Высокую гидрообессеривающую и гидроизомеризующую активность при гидропереработке бензиновой и дизельной фракции проявляет катализатор $\text{CoO-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZSM-MCM-Al}_2\text{O}_3$. При гидропереработке дизельной фракции на катализаторе в оптимальных условиях температура застывания понижается до минус 48 °С, температура помутнения - минус 39 °С. Содержание серы понижается по сравнению с исходным от 0,729 до 0,052 %.

Основным направлением процессов гидропереработки *n*-алканов, бензиновой и дизельной фракций на разработанных катализаторах $\text{CoO-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZSM-MCM-Al}_2\text{O}_3$ является изомеризация *n*-алканов. Высокое содержание изоалканов в катализате обуславливает высокое октановое число переработанного продукта.

В процессе гидропереработки на синтезированных катализаторах параллельно и последовательно протекают реакции гидрокрекинга, дегидрирования, гидрирования, гидроизомеризации, гидрообессеривания.

Определены оптимальные параметры проведения процесса гидропереработки, бензиновых фракций: 400 °С, $P = 4.0 \text{ МПа}$, $V = 2,0 \text{ ч}^{-1}$. Исследования показали, что наиболее высокую гидрообессеривающую и гидроизомеризующую активность при гидропереработке бензиновой и дизельной фракции проявляет катализатор $\text{CoO-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZSM-MCM-Al}_2\text{O}_3$. На этом катализаторе в оптимальных условиях остаточное содержание серы при гидрооблагораживании прямогонного бензина составляет 0,0005%. В результате гидропереработки прямогонного бензина получен стабильный бензин с выходом 82,5-90,0 % с октановым числом 89,1 по исследовательскому методу, с низким содержанием, олефиновых и ароматических углеводородов.

Результаты, полученные при укрупненных испытаниях катализатора в процессе гидропереработки дизельных фракций нефти, показывают, что наибольшее снижение температуры застывания и помутнения происходит при температуре 380-400 °С. При гидропереработке дизельных и бензиновых фракций наименьшее остаточное содержание серы наблюдается при температуре 400 °С. Изученный катализатор позволяют получать зимние сорта дизельных топлив с низким содержанием серы.

Таким образом, данные, полученные при исследовании процесса гидропереработки показывают, что разработанный и синтезированный катализатор обладает полифункциональными свойствами и в одну стадию проводят гидроочистку, гидроизомеризацию с получением малосернистого, низкодзастывающего дизельного топлива и малосернистого высокооктанового бензина.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КАРБИДА ТИТАНА В МАТРИЦЕ НИКЕЛЯ

Григорьева, Т.Ф.^а, Девяткина, Е.Т.^{а,*}, Ковалева, С.А.^б, Ухина, А.В.^а, Дудина Д.В.^{а,с,д},
Восмериков, С.В.^а, Жорник, В.И.^б, Витязь, П.А.^б, Ляхов, Н.З.^{а,е}

^аИнститут химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Россия

^бОбъединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, 220072 Минск,
ул. Академическая, 12, Республика Беларусь

^сИнститут гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева, 15, Россия

^дНовосибирский Государственный Технический Университет, 630073 Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Россия

^еНовосибирский Государственный Университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

*e-mail: devyatkina@solid.nsc.ru

Для получения износо-, коррозионно- и жаростойких материалов и покрытий широко используются металломатричные композиты (ММК) на основе никеля с карбидами переходных металлов, которые обладают высокой температурой плавления и твердостью. Такие гетерофазные порошки обладают повышенной технологичностью, позволяют обеспечить равномерное распределение карбидных включений и высокую плотность компактных материалов при широком спектре технологических методов формования изделий. Перспективным способом их получения является синтез карбидов в реакционных смесях в присутствии металла матрицы в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице [1]. Согласно литературным данным, механостимулированные экзотермические реакции синтеза TiC реализуются по цепному механизму горения, и в планетарной шаровой мельнице АГО-2 синтез TiC завершается за 8 мин механоактивации (МА) [2-4].

Целью работы является изучение структурно-фазового состояния дисперсно-упрочненных композиций, образующихся в ходе механостимулированных реакций синтеза тугоплавких карбидов в смесях Ti-C-Ni с концентрацией никеля 50, 60 и 70 мас. %.

Синтез проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона, длительность механической обработки составляла от 8 до 20 мин.

Согласно равновесной диаграмме состояния, растворимость титана в никеле при 1304 °C достигает 15 ат. % [5]. Растворимость углерода в Ni при температуре 1319 °C составляет 2.7 ат. %.

На рис. 1, а приведены дифрактограммы продуктов МА смесей Ti-C-xNi (x=50, 60, 70 мас. %) и в таблице - структурные параметры фаз TiC_x и Ni, присутствующих в продуктах МА. Во всех смесях уже после 8 мин МА наблюдается образование фазы TiC. После 20 мин МА фазовый состав композитов представлен карбидом титана и твердым раствором на основе никеля (рис.1, а).

В смесях после 8 мин МА параметр решетки *a* никеля достигает 0.3565±0.0001 нм (у исходного Ni *a* = 0.3535 нм) и увеличивается при дальнейшей МА до 0.3571±0.0001 нм, что связано с растворением титана в никеле (до 13 ат. %) или в TiC. Размер кристаллитов $L_{Ni}=6.4 \pm 1.8$ нм.

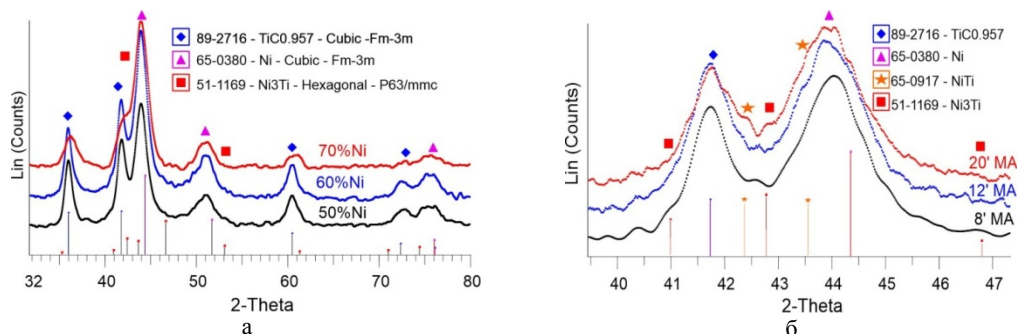


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза в смесях Ti-C-xNi:
а – x = 50, 60 и 70 мас.%, после 20 мин МА;
б – x = 50 мас.%, после 8, 12 и 20 мин МА

Таблица

Данные рентгеноструктурного анализа фаз, образующихся при механической активации
реакционных смесей Ti-C-xNi

x, мас.%	Время МА, мин	TiC _x			Ni		
		S-Q*, мас.%	$a \pm 0.0001$, нм x	$L \pm 0.5$, нм	S-Q, мас.%	$a \pm 0.0001$ нм	$L \pm 0.2$, нм
50	8	65	0.4326 $x=0.95$	19	35	0.3565	6.5
	12	66	0.4327 $x=0.96$	24	34	0.3567	6.8
	20	62	0.4323 $x=0.88$	29	38	0.3571	6.3
60	8	60	0.4326 $x=0.95$	16	40	0.3561	7.2
	12	55	0.4328 $x=0.98$	63	45	0.3569	8.3
	20	57	0.4327 $x=0.96$	23	43	0.3569	7
70	8	43	0.4318 $x=0.78$	94	57	0.3569	5.9
	12	47	0.4307 $x=0.63$	13	53	0.3572	4.6
	20	51	0.4306 $x=0.62$	16	49	0.3569	4.7

С увеличением длительности МА размер кристаллитов карбида титана увеличивается, но с ростом концентрации никеля снижается от 29 нм до 16 нм. При содержании Ni 50-60 мас.% образуется карбид с высоким содержанием углерода TiC_{0.88-0.98}, а при 70 мас.% Ni содержание

углерода снижается, и формируется $\text{TiC}_{0.62}$. Стоит отметить, что увеличение содержания никеля до 60 мас.% и выше приводит на 12-й минуте МА к резкому (в 4 раза) росту L_{TiC} . Такая взаимосвязь L_{TiC} и состава TiC_x с концентрацией никеля может указывать на взаимодействие карбида с никелем. Преимущественное растворение титана в никеле для карбида нестехиометрического состава будет способствовать формированию твердого раствора $\text{Ni}(\text{Ti})$ и карбида титана практически стехиометрического состава в смесях, содержащих до 60 мас.% Ni. Рентгенографически в МА порошках определяется в среднем на 15 % никеля меньше, чем в исходной смеси, что может быть обусловлено и морфологическими особенностями композитов. Можно предположить, что поверхность частиц обогащена карбидами титана вследствие различия плотностей фаз.

Закключение. В смесях Ti-C-Ni с содержанием никеля от 50 до 70 мас.% образование карбидов регистрируется до 8 мин обработки в планетарной шаровой мельнице АГО-2, независимо от содержания никеля. При этом в смесях Ti-C-Ni с 50 и 60 мас.% Ni формируется карбид практически стехиометрического состава, $\text{TiC}_{0.88-0.98}$, а при увеличении концентрации Ni до 70 мас.% - $\text{TiC}_{0.62}$. В композитах TiC-Ni увеличение концентрации Ni приводит к уменьшению размеров кристаллитов TiC_x до 16 ± 1 нм (в 1.8 раза).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТМ СО РАН, № 121032500062-4.

Литература

1. Structural features of tantalum carbide-copper composites obtained by liquid phase assisted spark plasma sintering / D.V. Dudina, T.F. Grigoreva, E.T. Devyatkina [et al.] // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48. Iss. 21. P. 32556–32560.
2. Synthesis of NiAl-TiC nanocomposite during mechanical alloying of Ni-Ti-Al-C powder mixture / M.Z. Mehrizi, H. Jalali, R. Beygi, M. Velashjerdi // *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6. No. 12. P. 125063.
3. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders / M. Rahaei, R. Yazdani rad, A. Kazemzadeh, T. Ebadzadeh // *Powder technology*. 2012. Vol. 217. P. 369–376.
4. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides / N. Lyakhov, T. Grigoreva, V. Šepelák [et al.] // *J. Mater. Sci.*. 2018. Vol. 53. No. 19. P. 13584–13591.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3(1). С. 655-657.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 2,6-БИС(1Н-ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИНА

Лавренова Л.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: ludm@niic.nsc.ru*

Спин-кроссовер (СКО) в координационных соединениях 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 происходит под влиянием внешних воздействий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов [1,2]. Комплексы, проявляющие спин-кроссовер, обладают свойством «бистабильности» – способностью к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S=0$) и высокоспиновом ($S=2$) с достаточно продолжительным временем жизни. Вследствие этого такие соединения могут служить материалами для устройств молекулярной электроники, в частности, для создания систем памяти.

В докладе будут представлены магнитные свойства новых комплексов железа(II) с 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридинами, в частности, 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридином (L^1); 2,6-бис(4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридином (L^2), 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (L^3) и различными внешнесферными анионами. Состав синтезированных комплексов $[Fe(L^i)_2]A_m \cdot nH_2O$ ($A = Br^-, NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, C_2N_3^-, ReO_4^{2-}, SiF_6^{2-}, B_{10}H_{10}^{2-}, B_{12}H_{12}^{2-}$; $i = 1-3$; $m = 1, 2$; $n = 0-2$). Соединения идентифицированы и исследованы методами ЭА, электронной (спектры диффузного отражения), ИК- мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии, РФА, РСА. Магнитные свойства комплексов изучены методом статической магнитной восприимчивости. Полученные данные показали, что комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра (рис. 1). Лиганды координируются к иону Fe(II) по тридентатно-циклическому типу двумя атомами азота циклов монодентатно-координированного имидазола и атомом азота пиридина с образованием октаэдрического координационного узла FeN_6 , что является предпосылкой проявления спин-кроссовера.

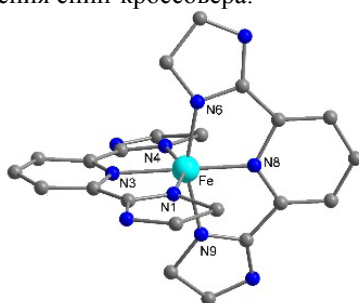


Рисунок 1 – Строение координационного узла комплексного катиона $[Fe(L^1)_2]^{2+}$, полученное в процессе моделирования EXAFS-спектров

По данным спектров диффузного отражения полученных комплексов проведена оценка силы поля лигандов. Результаты расчетов показали, что 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридины является лигандами сильного поля, значение $10 Dq$ составляет $\sim 2,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Мессбауэровские спектры комплексов (рис. 2) измеряли при комнатной температуре на спектрометре NP-610 с источником ^{57}Co (Rh). В результате обработки спектров находили изомерный сдвиг δ (относительно $\alpha\text{-Fe}$) и квадрупольное расщепление ϵ .

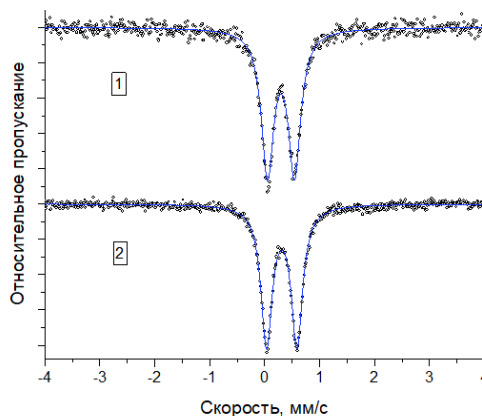


Рисунок 2 – Мессбауэровские спектры комплексов $[Fe(L^2)_2]B_{10}H_{10} \cdot 2H_2O$ (1) и $[Fe(L^2)_2]B_{12}H_{12} \cdot H_2O$ (2)

Изучение зависимости магнитной восприимчивости от температуры методом Фарадея в диапазоне 80-500 К показало, что в большинстве полученных соединений проявляется высокотемпературный спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Температуры прямого ($T_{c\uparrow}$) и обратного ($T_{c\downarrow}$) переходов определяли, исходя из условия $d^2\mu_{\text{эфф}}/dT^2 = 0$. Значения эффективного магнитного момента вычисляли по формуле $\mu_{\text{эфф}} = (8\chi'_M T)^{1/2}$, где χ'_M – молярная магнитная восприимчивость, исправленная на диамагнетизм атомов по схеме Паскаля. На рис. 3 приведены зависимости $\chi T(T)$ комплексов железа(II) с 2,6-бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридином и внешне-сферными кллозоборат-ионами.

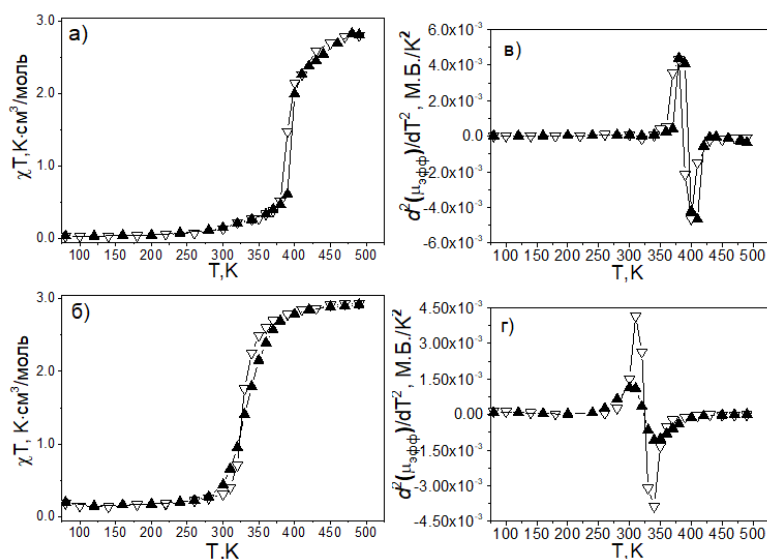


Рисунок 3 – Температурные зависимости $\chi T(T)$ (а,б) и $d^2(\mu_{\text{эфф}}(T))/dT^2$ (в, г) для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (а, в) и $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (б, г)

Для координационных соединений железа(II) различного состава наблюдаются различные типы спин-кроссовера. Переход может быть резким или постепенным, полным или неполным, одно- или двухступенчатым, на кривой зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ может наблюдаться гистерезис (значения $T_{c\uparrow}$ и $T_{c\downarrow}$ не совпадают). Резкость перехода характеризует угол наклона кривой $\mu_{\text{эфф}}(T)$ к оси абсцисс, полнота перехода зависит от значений магнитного момента при высоких и низких температурах. Характер и температура спин-кроссовера зависит от ряда факторов: от состава соединения, природы лиганда, аниона, присутствия и числа молекул кристаллизационной воды. Кроме того, характеристики СКО зависят от предыстории образца (условий синтеза), а также от размера частиц комплекса, претерпевающего спин-кроссовер.

Работа поддержана министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8.

Литература

1. Güthlich, P.; Goodwin, H.A. (Eds.) Spin Crossover in Transition Metal Compounds: I–III. In Topics in Current Chemistry; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2004. 233–235.

2. Halcrow M.A. (Ed.) Spin-crossover Materials Properties and Application. U.K.: J. Wiley&Sons: Hoboken, NJ, USA, 2013; 568 p.
3. Shakirova O.G., Lavrenova L.G. Crystals. 2020. V. 10. P. 843.
4. Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu., Sukhikh T.S., Trubina S.V., Sheludyakova L.A., Petrov S.A., Tikhonov A.Ya., Lavrenova L.G. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120746
5. Lavrenova L.G., Shakirova O.G., Korotaev E.V., Trubina S.V., Tikhonov A.Ya., Os'kina I.A., Petrov S.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Molecules. 2022. V. 27. N. 16. P. 5093.

ПАСТЫ ДЛЯ ТРАФАРЕТНОГО И ПЛЕНОЧНОГО МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ МЕТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА КОРУНДОВУЮ КЕРАМИКУ

Непечатов Ю.К.¹, Плетнев П.М.², Гудыма Т.С.³

¹ХК ПАО «НЭВЗ-Союз», г. Новосибирск, nuk3d@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет путей сообщения», г. Новосибирск,
pletnevpm@stu.ru

³ФБГОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», Новосибирск,
gudymatan@mail.ru

Имеющиеся в производстве составы металлизационных паст на основе молибдено-марганцево-кремниевой смеси порошков, наносимые на керамические изоляторы (КИ), не обеспечивают требуемого качества металлизационных спаев при пайке металлокерамических узлов (МКУ) медным припоем и при последующей перепайке. При испытании на разрыв контрольных металлокерамических узлов наблюдается: большое количество «голых» (отсутствие адгезии) отрывов от керамики; большой разброс усилий разрывов на МКУ; высокая пористость металлизационного покрытия.

Характерным дефектом спаев МКУ с использованием КИ из корундовой керамики марки ВК95-1 с пленочным Mo-Mn-Si покрытием, является наличие «голых» отрывов покрытия от поверхности керамики. «Голый» отрыв является следствием низкой адгезии между керамикой и металлизационным покрытием при недостаточных химических и диффузионных связях, либо разрушения этих связей в процессе термических операций [1].

Наличие на поверхности керамики остатков углерода может приводить к образованию карбидов молибдена при температуре ~1000 °С с разрушением возникших связей между молибденом и окисью алюминия с последующим разложением самого карбида молибдена при более высокой температуре порядка ~1300 °С [2].

Размеры и форма частиц исходных материалов оказывают большое влияние на физические и электрические свойства толстых металлизационных пленок, определяют технологию их получения и себестоимость изготовления. Исследованные пасты фирмы «Cegonics Inc» имеют в своем составе порошки компонентов со средним диаметром зерен от 1,5 до 2,8 мкм с максимальной величиной зерна до 10 мкм.

Основой каркаса металлизационного покрытия является порошок молибдена, трудно измельчаемый, вводимый в количестве 60-90 % и трехоксид молибдена. Для плотной упаковки каркаса вводятся стеклообразующие специальные порошки со средним размером зерен в три раза меньше, чем молибденовый порошок. Исходные порошки трехоксид молибдена (MoO₃), дигидрида титана (TiH₂) и диоксида циркония (ZrO₂) имеют средний размер частиц $d_{cp} = 1-5$ мкм.

Основу металлизационных покрытий керамических изоляторов (КИ) из алюмооксидной керамики составляет мелкий порошок молибдена. Молибден, полученный порошковой

металлургией, имеет порог хрупкости, при температуре от 250 до 700 °С. На повышение хрупкости большое влияние оказывает кислород.

Упрочнения металлокерамических спаев (МС), работающих при 1000-1500 °С, достигают введением Ti, Zr, Hf, Nb, V и Ta в количестве 0,1-0,5 по массе, а также C(0,01-0,10 % по массе). Для получения металлокерамических спаев, работающих при 1500-2000 °С, в сплав вводят Re и W в количестве до 50 %. Способность сплавов деформироваться без образования трещин достигается легированием малыми количествами (до 0,1 %) C, B, Al, Ni, Cu и некоторых РЗЭ, повышение стойкости к окислению – легированием РЗЭ. Наиболее эффективными легирующими добавками, повышающими прочность без заметного снижения пластичности, является титан, цирконий, ниобий, гафний.

Исследование гранулометрического состава импортных паст показало, что размер зерна молибдена в пастах фирмы «Сегонix» составляет 1 мкм, а в пастах фирмы «Ferro» 0,3-0,5 мкм. Для приготовления композиции нами использовались порошки фирмы ЗАО «Пром-электроника» (г. Саратов) с исходным размером зерна в диапазоне 2,6-12 мкм, со средним значением 5,4 мкм. Перед введением в композицию производился помол в шаровой мельнице в течение 24 часов. Полученный после помола порошок имел размер зерна $d_{cp} = 3,1$ мкм. После введения в композиционную смесь и перемешивания совместно со стальными шарами, размер зерна уменьшился до 1,5 мкм.

В данной работе были разработаны составы композиций металлизационных паст из металлических порошков. Добавление в металлизационное покрытие 3-5 % титана или циркония позволяет уменьшить температуру размягчения стеклофазы. В условиях высоких температур активные металлы взаимодействуют с керамикой, глубоко проникая в нее, и с компонентами металлизационного покрытия. Образование таких расплавов может происходить как вблизи температур плавления активных металлов, так и при более низких температурах, соответствующих образованию легкоплавких эвтектик компонентов. Появляющееся соединение Ti_2O_3 при высоких температурах в процессе взаимодействия с Al_2O_3 образует твердые растворы [3]. Между диоксидом титана и окисью алюминия возможно протекание твердофазных реакций с образованием на границе с керамикой соединения Al_2TiO_5 [4].

Кремний, входящий в состав металлизационного покрытия, взаимодействует непосредственно с диоксидом циркония. Реакция протекает легко, поскольку расплавленный кремний хорошо смачивает диоксид циркония. При температуре 1300 °С и выше диоксид циркония может взаимодействовать с оксидом тантала с образованием соединения – $ZrO \cdot Ta_2O_7$. Соединение термически устойчиво и плавится при 1370 °С. Диоксид циркония, не взаимодействует с водородом.

Технологическая схема получения металлизационных паст предусматривала: входной контроль исходных компонентов; необходимую их дополнительную обработку; взвешивание компонентов согласно выбранному составу; приготовление смеси порошков; приготовление связующего; приготовление паст и их гомогенизацию до получения однородного состава; контроль качества паст. При приготовлении паст связующее подогревалось до 40-60 °С перед засыпкой в него исходной смеси порошков. Приготовленные пасты наносились трафаретным методом на установку АУРЕЛЬ, а пленочным методом - путем отливки пасты на фторопластовую пленку через дозатор. Перенос пасты с форматированного участка пленки осуществлялся под давлением на прессе на нагретые керамические изоляторы до температуры 50 ± 20 °С. Затем осуществлялась сушка, спекание металлизационного покрытия, контроль качества и проведение испытаний.

Положительный результат при повторной перепайке МКУ медным припоем марки МВ получен с использованием состава с добавкой к базовой основе $Mo-Mn-Si-MoO_3$ следующих компонентов $TiH_2 + ZrO_2 + Ta_2O_5 + V_2O_5$.

Таким образом, путём введения различных добавок в состав паст удалось установить, что повышение прочности отрыва МКУ возможно за счет многокомпонентного состава пасты с использованием добавок оксидов титана, тантала, циркония и ванадия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2023-0008).

Литература

1. Батыгин В.Н. Вакуумно-плотная керамика и ее спаи с металлами / И.И. Метелкин, А.М. Решетников. М: Энергия 1973. – 372 с.
2. Андреева Р.Т., Ипатова С.И., Розина Н.С. Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов / под общ. ред. Р. А. Ниландера. – М: Энергия, 1973. 420 с.
3. Торопов Н.И., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. М: Наука, 1965. 370 с.
4. Belon L., Forestier H. Etude de systeme Al_2O_3 TiO_2 / C.r. Fcad. Sci. 1964.V. 258. P.4282-4284.

ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛИЗАЦИИ КЕРАМИКИ AlN

Непечатов Ю.К.¹, Плетнев П.М.², Гудыма Т.С.³

¹ХК ПАО «НЭВЗ-Союз», г. Новосибирск, Россия, nuk3d@mail.ru

²Сибирский государственный университет путей сообщения, г. Новосибирск, Россия, pletnev@mail.ru

³Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия, gudymatan@mail.ru

В производстве электронно-компонентной базы силовой электроники в качестве изоляционных и конструкционных материалов очень широко используются различные виды керамик преимущественно на основе оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO), карбидов (B_4C , TiC, SiC), нитридов (Si_3N_4 , BN, AlN). Наиболее востребованным керамическим материалом в производстве высокоомощных полупроводниковых приборов, которые работают при мощности более 2 кВт/мм², является оксид бериллия (BeO), поскольку керамика на основе этого материала обладает очень высокой теплопроводностью порядка 250 Вт/(м·К), что позволяет эффективно отводить тепло от активных элементов приборов, к тому же другие электрофизические параметры этой керамики являются очень удобными для полупроводниковой промышленности.

По физическим параметрам наиболее близкой к бериллиевой керамике является алумонитридная керамика (AlN), обладающая достаточно высокой теплопроводностью порядка 170–200 Вт/(м·К) и стабильностью электросопротивления (10^{14} – 10^{13} Ом·см) с повышением температуры. Однако эта керамика является нитридной, что создает проблемы в получении на её поверхности металлизационного покрытия с высокой адгезией и стойкостью к термоциклированию, используя традиционные физико-химические процессы характерные для оксидных керамик. Поэтому работы по разработке технологий, позволяющих получать металлизационные покрытия с высокой адгезией и термостойкостью на алумонитридной керамике, на сегодняшний день являются особенно востребованными.

Металлизационное покрытие наносят на керамику для создания токопроводящего слоя на определенной части детали, к которой присоединяют полупроводниковый кристалл и выводы, соединяющие изделие с корпусом полупроводникового прибора. Основным методом получения металлического покрытия на керамических изделиях является вжигание пасты для формирования электродов и для соединения керамики с металлической арматурой с помощью пайки. Металлизационный слой создает смачивающуюся припоем поверхность и позволяет получить методом пайки прочное, вакуумноплотное, герметичное соединение керамических

деталей друг с другом или с металлом. Плохая смачиваемость керамики объясняется совершенно различной структурой поверхностей керамики и металлов. Прочный металлизационный слой на керамике служит цементирующей промежуточной составляющей между керамикой и металлом. Прочность сцепления возрастает при близости показателей термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и усадки. При вжигании металлизационных композиций в керамике происходят два взаимоисключающих процесса: спекание металлических зерен между собой; окисление активных компонентов металлизационной пасты и взаимодействие вновь образующихся центров оксидов с оксидами керамики с появлением переходного слоя. Поэтому в пасту вводят чистые металлы, а также активные добавки, взаимодействующие с компонентами керамики и не нарушающие процесс спекания металлических зерен друг с другом. Толщина металлизационного слоя составляет 25-60 мкм, после вжигания она уменьшается.

Металлизационные покрытия на деталях из алюмонитридной керамики для высокоомощных полупроводниковых приборов должны быть достаточно плотными, термостойкими, высокотепло- и электропроводящими, поскольку МП выполняет функции проводника электрического тока и в тоже время теплоотвода. Если МП будет не достаточно плотным или электро- и теплопроводящим, то при прохождении через него тока произойдет повышение электрического сопротивления, что приведет к нарушению целостности этого МП и выходу из строя всего прибора. Из-за специфики применения высокоомощных полупроводниковых приборов, металлизационные покрытия, в них подвергаются значительным термическим циклам с большой амплитудой ($-60...+150\text{ }^{\circ}\text{C}$), поэтому для надежной работы приборов необходима высокая надежность соединения металла с керамикой. В зависимости от назначения и специфики полупроводниковых приборов требования к прочности соединения МП с керамикой – адгезия, может варьироваться от 1,5 до 2,5 кгс/мм², а в особо мощных и ответственных приборах от 4 до 6 кгс/мм².

Целью работы является выбор составов металлизационных паст для трафаретной печати и исследование технологических путей получения металлизационных покрытий диэлектриков из нитрида алюминия.

В России промышленным производством изделий из алюмонитридной керамики занимается предприятие АО «НЭВЗ-Керамикс» [1, 2]. Алюмонитридные изделия, изготавливаемые на этом предприятии, в зависимости от способа изготовления (прессование, центробежное литье, литье на движущуюся основу [3, 4], что определяется сложностью формы изделия, обладают теплопроводностью 160–185 Вт/(м·К) и имеют высокие изоляционные и прочностные характеристики на уровне мировых брендов [5].

На изделиях в виде дисков ($\varnothing 17,7 \times 2$ мм), изготовленных из отечественной алюмонитридной керамики методом осесимметричного прессования [3], и подложек (20x20x1 мм), изготовленных на линии КЕКО Equipment методом литья на движущуюся основу [4], было опробовано формирование металлизационных покрытий методом трафаретной печати составами металлизационных паст для алюмооксидной керамики (Al_2O_3 : ВК-96, ВК-100).

Составы паст:

А. Mo-Mn-Si+Ta₂O₅+ZrO₂+TiH₂+биндер («НЭВЗ-Керамикс»);

Б. Mo-Mn-Si)+биндер («НЭВЗ-Керамикс»);

С. CeronicsInc: 3.1 #80/15/5; 3.2 #80/10/10; 3.3 #90/10; 3.4 #CE-11 (производство США).

Органическое связующее (биндер) отечественных металлизационных паст состояло из таких компонентов как: этилцеллюлоза-100, α -терпинеол, дибутилфталат и олеиновая кислота. Биндер добавлялся в смесь порошков до получения оптимальной вязкости для трафаретного нанесения на алюмонитридную керамику (AlN). Наиболее оптимальная вязкость металлизационной пасты получилась при добавлении 26 % биндера на 100г смеси и составила – 710 сп. При такой вязкости топологический рисунок, полученный с помощью сеткографического

трафарета с плотностью сетки 325 меш, имеет достаточно четкие границы, при этом сохраняется толщина металлизационного покрытия, задаваемая сеткой трафарета (20 – 25 мкм), и минимизируется вероятность появления дефектов печати таких, как налипание, затекание и неоднородность плотности металлизационного слоя.

Одним из важных моментов в формировании металлизационного покрытия на керамики является подготовка поверхности. Керамические детали после спекания подвергались механической шлифовке для выравнивания и создания шероховатости поверхности $Ra=0,15$ мкм. После шлифовки поверхности дисков и подложек тщательно промывались в кипящем трихлорэтилене, после чего подвергались ультразвуковой обработке в деионизированной воде и сушились в ацетоне.

Наиболее распространенным и доступным оборудованием для вжигания металлизационных паст являются азото-водородные проходные толкательные печи электрического типа. Такие печи состоят из 3-5 муллитовых муфелей длиной 90-100 см с намотанными на них молибденовой проволокой, которая выполняет роль нагревателя. Муфели расположены последовательно и формируют непрерывный канал с 3-5 температурными зонами. Эксперимент проводился при трех температурных режимах:

1. $T=1340$ °C/15 мин толкание, среда: H_2 , влажность +25°;
2. $T=1340$ °C/15 мин толкание, среда: H_2 , влажность –40°;
3. $T=1400$ °C/15 мин толкание, среда: H_2 , влажность +25°.

Время нахождения деталей в зоне с максимальной температурой 30 минут. После термической обработки деталей с нанесенными металлизационными пастами, качество сцепления полученных МП сначала оценивалось методом царапания. Результаты анализа прочности полученных МП покрытий представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Оценка качества вожженных паст методом царапания

Режим вжигания	Состав А (НЭВЗ-Керамикс)	Состав Б (НЭВЗ-Керамикс)	Состав С CeronicsInc (СИПА)			
			С.1 80/15/15	С.2 80/10/10	С.3 90/10	С.4 СЕ-11
$T = 1340$ °C/15 мин, влажность +25°	- пузырение	+	- нет прочности	+	- шелушение	+
$T = 1340$ °C/15 мин, влажность –40°	- нет прочности	+	- нет прочности	+	- отслоение	- нет прочности
$T = 1400$ °C/15 мин, влажность +25°	- шелушение	+	+	+	- отслоение	+

Паста собственного изготовления состава «Б» показывает хорошую прочность при всех трех режимах вжигания. Из зарубежных составов «С» аналогичной является состав «С.2». Также хорошую прочность МП, но исключительно во влажной среде показали пасты состава «С.1» и «С.4», однако у состава «С.1» прочность появляется только при температуре 1400 °C.

У деталей, на которых МП показало хорошую стойкость к царапанию, измерялась адгезия методом прямого отрыва припаянного вывода.

Измерения адгезии припаянного никелевого вывода к МП проводили с помощью разрывной машины Instron 3366L4610 с точностью измерения 1%. Результаты измерения адгезии представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты измерения адгезии МП

Состав	Величина адгезии, кгс/мм ²	Режимы вжигания
Состав Б	2,0	Т = 1340 °С/15 мин, влажность +25°
Состав С.2	2,5	
Состав С.4	2,1	
Состав Б	2,5	Т = 1340 °С/15 мин, влажность –40°
Состав С.2	2,5	
Состав Б	2,4	Т = 1400 °С/15 мин, влажность +25°
Состав С.1	1,5	
Состав С.2	2,2	
Состав С.	2,5	

При измерении адгезии максимальная нагрузка, которую выдерживал никелевый вывод, составила 2,5 кгс/мм². Из таблицы 2 видно, что из зарубежных составов максимальную адгезию показывают составы «С.4» при температуре вжигания 1400 °С в сухом. водороде и «С.2» как в сухом, так и во влажном водороде, но при более низкой температуре (1340 °С). Важно отметить, что во влажной среде поверхность алюмонитридной керамики окисляется и на ее поверхности формируется слой из оксидов: Al_2O_3 , $Al_5Y_3O_{12}$ и $AlYO_3$ [5]. Это приводит к снижению теплопроводности керамики, что является негативным фактором. Поэтому предпочтительно использовать режимы вжигания, в которых время нахождения образцов во влажной среде минимально.

Исходя из результатов измерения адгезии МП к AlN керамике, можно сказать, что некоторые составы металлизационных паст, применяемые для металлизации алюмооксидной керамики (Al_2O_3), можно использовать для металлизации алюмонитридной керамики. Наиболее оптимальными составами являются составы «Б» и «С.2», вжигание которых осуществлялось при температуре 1340 °С в сухом водороде.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2023-0008).

Литература

1. Непочатов Ю.К., Земницкая А.А., Муль П.А. Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники // Современная электроника. 2011. №9. С. 14–16.
2. Непочатов Ю.К., Плетнев П.М., Денисова А.А. Патент 2560456 Россия, МПК51 С 04 В 35/581, С 04 В 35/64. Способ обжига керамических деталей /. № 2013121253/03; Заявл. 07.05.2013; Оpubл. 20.08.2015// Изобретения. 2015. № 23.
3. Непочатов Ю.К., Красный И.Б., Абрамян А.А., Бандин А.В., Денисова А.А. Разработка теплопроводящих керамических дисков для СВЧ транзисторов и силовых полупроводниковых модулей // Современная электроника. 2016. №3. С. 32–36.
4. Земницкая А.А., Пестрецова Н.Е., Ларин К.В., Борискин С.А., Дитц А.А. Технология получения керамических подложек из нитрида алюминия методом литья. Сборник научных трудов IX международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» Томск. ТПУ. 2012. С. 33–36.
5. Непочатов Ю.К., Денисова А.А., Плетнев П.М., Красный И.Б. Особенности обжига алюмонитридной керамики // Вестник СГУПС. 2016 № 1(36) С. 27–31.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА УДЕЛЬНУЮ ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

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

*Ивановский государственный химико-технологический университет
kirillnikitin09@gmail.com*

Применение механохимического синтеза – это хорошая альтернатива для получения нанесённых никелевых катализаторов процессов жидкофазной гидрогенизации. Данный метод лишён различных недостатков присущих т.н. «мокрым» методам нанесения. Отрицательными сторонами которых является использование большого количества воды, и как следствие получение сточных вод в колоссальных количествах, большие затраты времени на процесс нанесения, а также многостадийность за счёт побочных процессов отделения прекурсора от раствора. На фоне данных факторов механохимическая активация (МХА) выглядит достойной заменой методов пропитки, осаждения и соосаждения для создания полноценных каталитических систем.

Для увеличения эффекта от МХА можно использовать различные модифицирующие добавки, которые предотвращают процессы агломерации в ходе синтеза. Такими веществами могут быть поверхностно-активные вещества (ПАВ) и инертные добавки, не влияющие на химический состав получаемого прекурсора.

В данной работе было предложено использовать нитрат аммония в качестве инертной добавки. Основная функция такой добавки заключается в увеличении площади поверхности получаемого прекурсора за счёт внедрения в структуру прекурсора и его разрыхления. Сами катализаторы были получены при использовании механоактиватора планетарного типа с режимом механоактивации 120 секунд и 40 Гц, что соответствует 3,85 кДж/г(кат) затраченной энергией. Соотношение предложенной добавки к массе прекурсора составляло один к одному. В качестве подложки использовали силикагель (SiO_2), а носителем активного компонента выступала шести водная соль нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$).

Для определения удельной площади поверхности готовых катализаторов была использована низкотемпературная адсорбция азота с расчётом распределения пор по методу БЭТ. Исследование было произведено на приборе Sorbi MS.

На основании полученных данных можно сделать вывод о прямом влиянии модифицирующих добавок не только на удельную площадь поверхности, но и на распределении пор по радиусу. Применение добавки привело к уменьшению разброса по распределению пор, а также увеличило общий объём пор со значения 0,372 см³/г до 0,451 см³/г. Что касается величин удельной площади поверхности произошло такое же увеличение со значения 238,7 м²/г до 263,5 м²/г. Это отразилось в виде самих изотерм, а именно петли гистерезиса. Наблюдаются большие отклонения ветви десорбции от ветви адсорбции, что говорит об увеличении количества вытянутых пор и увеличении вклада капиллярного эффекта. Это даёт вклад в увеличение общего объёма пор и удельной площади поверхности. Из литературных источников можно сделать вывод и о типе самих изотерм [1]. Они относятся к IV типу и имеют в своей основе мезопористую структуру.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретическая часть выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых учёных - кандидатов наук (проект МК-4147.2022.1.3).

Литература

1. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах / Под ред. проф. А.В. Князева. Научный совет Российской академии наук по физической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет. Казань: Бук. 2020.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДОБАВКАМИ ДИБОРИДОВ ТИТАНА И ЦРКОНИЯ

Гудыма Т.С.¹, Крутский Ю.Л.¹, Крутская Т.М.², Семенов А.О.³

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия, gudykatan@mail.ru

²Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, г. Новосибирск, Россия, t.krutskaya@mail.ru

³Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, setenov_ao@tpu.ru

Карбид бора B_4C является перспективным материалом для изготовления керамики благодаря уникальному сочетанию низкой плотности и высокой твердости [1]. За счет большого сечения поглощения нейтронов, такая керамика перспективна для применения в области атомной энергетики [2]. Ограничением в производстве и применении керамики B_4C является плохая спекаемость шихты и невысокие значения трещиностойкости материала. Одним из способов улучшения способности к спеканию и увеличения трещиностойкости B_4C является применение модифицирующих добавок ZrB_2 и TiB_2 .

В настоящей работе композиционные материалы B_4C-ZrB_2 и B_4C-TiB_2 были получены карбидоборным методом с использованием нановолокнистого углерода. Спекание композиционных материалов проводили на установке горячего прессования при давлении 25 МПа и температуре более 1900 °С. Содержание модифицирующих добавок в исследуемых образцах составило 10-30 мол.%. Проводили спекание как предварительно синтезированной шихты, так и совмещение процесса спекания и компактирования.

Эксперименты показали, что совмещение процесса спекания и компактирования является эффективным методом изготовления керамики и позволяет получать материал с практически полным уплотнением, значениями микротвердости более 38 ГПа и трещиностойкостью более $3,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

По данным анализа сечения поглощения нейтронов керамики установлено, что керамика, модифицированная 30 мол.% ZrB_2 и TiB_2 , обладала более высокой поглощающей способностью. Применение такой керамики в качестве поглощающего материала может позволить на 26 % уменьшить толщину слоя материала-поглотителя в поглощающих стержнях атомных реакторов в сравнении с традиционно используемым карбидом бора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2023-0008).

Литература

1. Wu, C. Reactive-sintering B_4C matrix composite for armor applications / C.Wu, Y.K.Li, C.L Wan // Rare Met. Nonferrous Metals Society of China. – 2020. – Vol. 39. – № 5. – P. 529–544.
2. Shon, I.J. High-frequency induction sintering of B_4C ceramics and its mechanical properties / I.J. Shon // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – № 16. – P. 19406–19412.

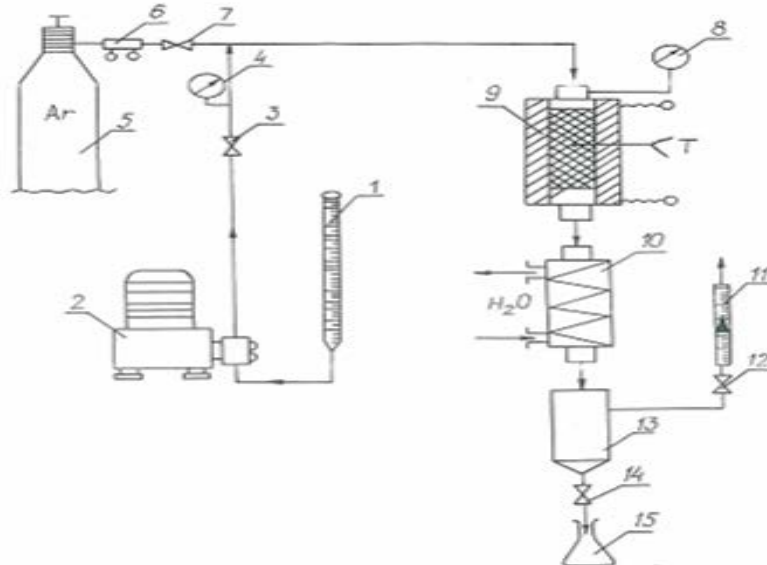
ГИДРОПЕРЕРАБОТКА МОДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ CoMo (W) КАТАЛИЗАТОРАХ

Туктин Б.Т., Шоғанбек Д.Е.

*Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
Республика Казахстан, 050010, Алматы, ул. Кунаева 142
Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Республика Казахстан, Алматы, 050040 пр. аль-Фараби, 71*

Содержание серы в нефтяных месторождениях Республики Казахстан является высоким, поэтому нефтеперерабатывающим заводам необходимо изменить каталитическую технологию, чтобы снизить содержание серы в соответствии с европейскими стандартами. Разработка и применение новых каталитических технологий, основанных на использовании катализаторов для повышения качества нефтепереработки, является актуальным.

Промышленные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций в Казахстане не всегда соответствуют требованиям к качеству моторных топлив. Чтобы улучшить качество бензиновых фракций, нефтеперерабатывающим заводам необходимо снизить себестоимость производства и разработать высокоэффективные полифункциональные катализаторы для очистки нефтяных фракций.



Рисунок

Исследование процесса каталитического крекинга проводилось на установке (Рисунок) по гидропереработке со стационарным слоем катализатора в реакторе, спроектированном и усовершенствованном в лаборатории многофункциональных катализаторов Института.

Во время исследования сырье подается из бюретки (1) в реактор (9) с электрическим нагревом. Газ-носитель водород (5) поступает в систему из цилиндра. Сырье, проходя через слой испытуемого катализатора, перерабатывается, и в виде парогазовой смеси продуктов

реакции поступает в холодильник (10) и охлаждается. Из холодильника смесь поступает в сепаратор (13), где происходит разделение жидких и газообразных продуктов. Жидкие продукты реакции проходят через клапан тонкой регулировки (14) в приемник (15). Газообразные продукты реакции из сепаратора подаются в ротаметр (11). Газообразные продукты реакции вводятся в хроматограф для хроматографического анализа. Давление в реакторе и баллоне с сырьем контролировалось в соответствии с показаниями манометров для отбора проб. Для изучения активности синтезированных катализаторов в определенную зону реактора загружают порцию катализатора в виде гранул в количестве 15 мл насыпного объема. Для равномерного распределения сырья по поверхности катализатора свободные верхняя и нижняя части реактора заполнены частицами кварца. После загрузки катализатора проводится тщательная проверка герметичности установки, а затем она продувается газом. Подачу сырья на катализатор осуществляют после его обработки в потоке водорода (15 минут).

По завершению анализов содержания серы в углеводородных соединениях было выявлено, что после гидропереработки прямогонного бензина, на катализаторе под названием КГО-22, содержание серы упало на 79,25%. В случае с дизельной фракции, содержание серы упало с 0,729 до 0,0505. После гидропереработки вакуумного газойля при 400 °С содержания серы снизилось с 1,743 до 0,0116.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МОНОКАРБИДА НИОБИЯ

Григорьева Т.Ф.¹, Восмериков С.В.¹, Удалова Т.А.^{1,3}, Ухина А.В.¹, Ковалева С.А.²,
Девяткина Е.Т.¹, Витязь П.А.², Ляхов Н.З.^{1,4}

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

²Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси

³Новосибирский государственный технический университет, udalova@solid.nsc.ru

⁴Новосибирский государственный университет

Ниобий является элементом с высоким сродством к углероду и образует стабильный карбид NbC, обладающий высокими температурой плавления ($T_{пл} = 3670$ К), микротвердостью, хорошей износостойкостью, высоким значением электропроводности и химической инертностью. Карбид ниобия относится к тугоплавким карбидам металлов подгруппы ванадия. Керамика на его основе находит применение в металлургической промышленности, машиностроении и ядерной технике. Карбид ниобия применяют в качестве огнеупорных покрытий в нагревательных элементах, испарительных установках, в ядерных реакторах, в ракетах, турбинах, для защиты от коррозии при высоких температурах, при создании рабочих поверхностей режущих инструментов, а также в качестве добавки в другие металлы и сплавы для улучшения свойств материала [1-4].

Среди ряда методов синтеза монокарбида ниобия [1] следует обратить внимание на сочетание механической активации (МА) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на воздухе [3]. Однако одним из наиболее перспективных методов получения порошков карбида ниобия является механохимический синтез из ниобия и углерода благодаря высокой производительности и экологической безопасности.

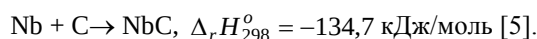
Целью работы было изучение влияния условий активации на механохимический синтез карбида ниобия NbC.

В работе использованы реагенты: порошок ниобия металлического (ГОСТ 26252-84), углерод (ламповая сажа).

Смеси порошка ниобия и ламповой сажи, при мольном соотношении компонентов 1:1, обрабатывали в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2. Объем барабанов 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навески образцов 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси 1000 об/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре D8 Advance (излучение CuK_α). Дифрактограммы исходного порошка ниобия и синтезированных образцов идентифицировали с применением программы поиска/сопоставления и научной базы данных PDF-2 ICDD. Размеры частиц образцов определяли на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) OXFORD INSTRUMENT (АНГЛИЯ) и Hitachi TM 1000 (Япония). Микроскоп укомплектован детектором TM1000 EDS, предназначенным для определения химического состава образца.

Высокоэкзотермические реакции могут реализоваться в процессе механической активации. Тепловой эффект реакции образования NbC:



При механической активации смеси порошка ниобия и ламповой сажи стехиометрического состава, согласно результатам РФА, только после 4 мин МА (рис. 1, кривая 3) начинают регистрироваться рефлексy фазы карбида ниобия низкой интенсивности.

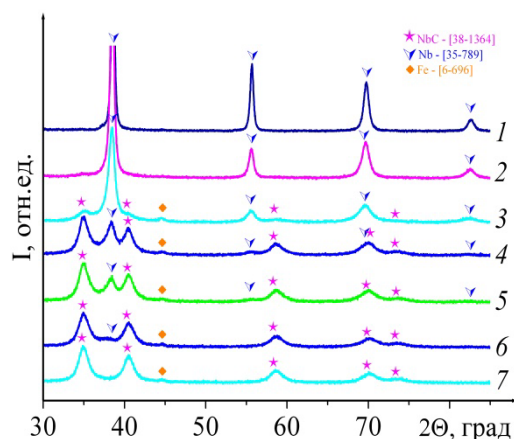


Рисунок 1 – Дифрактограммы промежуточных продуктов механохимического взаимодействия в смесях Nb+C, $\tau_{\text{МА}}$: 40 с (1), 2 мин (2), 4 мин (3), 8 мин (4), 12 мин (5), 16 мин (6), 20 мин (7)

РФА образцов с большей длительностью МА ($\tau_{\text{МА}}$) до 8, 12, 16 мин (рис. 1, кривые 4, 5, 6 соответственно), свидетельствует о снижении интенсивности рефлексов фазы ниобия. При этом одновременно появляются и усиливаются рефлексy фазы карбида ниобия. МА смеси Nb+C в течение 20 мин (рис. 1, кривая 7) приводит к формированию монофазного высокодисперсного карбида ниобия.

Данные сканирующей электронной микроскопии исходных порошков ниобия и ламповой сажи и образцов, полученных в результате механической активации их смесей при различных временах активации, приведены на рис. 2.

Микрофотографии образцов, соответствующих $\tau_{\text{МА}} = 40$ с и 2 мин (рис. 2, фото 3 и 4), свидетельствуют об измельчении частиц порошка ниобия от 5÷50 мкм до ~100 нм за 2 мин МА.

Это хорошо согласуется с результатами РФА соответствующих образцов (рис.1, кривые 1 и 2): происходит уширение и снижение интенсивности рефлексов фазы ниобия.

Формирование карбида ниобия начинается при $\tau_{\text{МА}} = 4$ мин (рис. 2, фото 5). Форма и размеры частиц образцов изменяются. Частицы карбида ниобия, по-видимому, сорбируются на поверхности частиц еще не прореагировавшего ниобия, приобретают облик, схожий с частицами исходного ниобия.

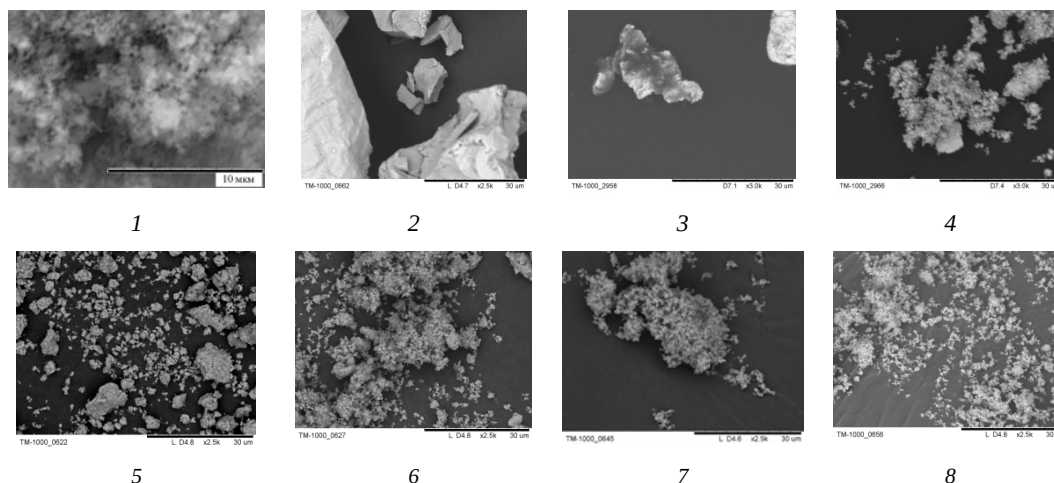


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии: 1 – ламповой сажи, 2 – исходного порошка Nb, смеси (Nb:C = 1:1), $\tau_{\text{МА}}$: 3 – 40 с; 4 – 2 мин; 5 – 4 мин; 6 – 8 мин; 7 – 16 мин; 8 – 20 мин. Увеличение $\times 3000$

Увеличение времени МА до 8 и 16 мин (рис. 2, фото 6 и 7) приводит к дальнейшему снижению размеров частиц осколочной формы; согласно результатам РФА (рис. 1, кривые 4-6), интенсивность рефлексов фазы ниобия резко снижается. При 20 мин МА (рис. 1, кривая 7) рефлексы ниобия полностью исчезают, и на соответствующей микрофотографии (рис. 2, фото 8) заметно снижение размеров не только частиц карбида ниобия до ~ 100 нм, но и их агломератов.

Таким образом, исследование влияния условий механической активации (количество и масса шаров, их материал и скорость вращения барабанов вокруг общей оси, аргоновая атмосфера, соотношение компонентов, длительность механической активации) позволяет сформировать высокодисперсный монокарбид ниобия с размерами первичных частиц порошка ~ 100 нм за 20 мин активации, с выходом продукта, близким к 100 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (№ 121032500062-4).

Литература

1. Vats S., Sharma R., N. Prasad. Properties, Applications and Synthesis (Microwave Assisted) of Binary Carbides: A Mini-Review // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2018. V.10. N3. P. 190-198.
2. Woydt M., Mohrbacher H. Friction and wear of binder-less niobium carbide // Wear. 2013. V. 306. P. 126–130.
3. Tsuchida T., Kakuta T. MA-SHS of NbC and NbB₂ in air from the Nb/B/C powder mixtures // J. European Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 527–530.

4. Structural, mechanical and electrical-contact properties of nanocrystalline-NbC/amorphous-C coatings deposited by magnetron sputtering / N. Nedfors, O. Tengstrand, E. Lewin [et al.] // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 206, Iss. 2–3. P. 354-359.

5. Физические величины / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Агишев А.Т.¹, Агишева А.А.², Кенесова З.А.¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, Казахстан
alma76@bk.ru

Гидрогели представляют собой двух- или многокомпонентные системы, состоящие из трехмерной сетки природных или синтетических полимеров и воды или водных растворов, заполняющих пространство между макроцепями. Сшитая структура делает их способными удерживать большое количество воды без полного растворения. Гидрогели отличаются сорбционной способностью по воде, проницаемостью для больших и малых молекул, мягкая текстура и отсутствие токсичности. Использование полимерных гидрогелей в предпосевной обработке семян особенно актуально, т.к. они являются идеальной дражирующей основой.

Применение радиационного облучения считается весьма удобным и эффективным инструментом для формирования гидрогелей. Преимущество метода радиационного синтеза над традиционными заключается в высокой чистоте получаемых продуктов, не требующих присутствия инициаторов.

Гидрогели на основе хитозана (ХТ)[1] были получены с использованием радиационного облучения ускоренными электронами. Поскольку облучение ускоренными электронами приводит к образованию реакционноспособных свободных радикалов на макромолекулах, то в полимерной системе образуются ковалентные связи, приводящие к образованию химически сшитого гидрогеля.

Синтез гидрогелей на основе ХТ проходил в несколько этапов [2]. Первый этап – приготовление водных растворов полимеров и их смешивание. В данном исследовании составы гидрогелевых повязок были получены из водных растворов поли-N-винилпирролидона (ПВП) с молекулярной массой (ММ) 1,5 млн. Да, ХТ молекулярной массы 310-375 кДа, степенью деацетилирования 75-85%, агар-агара в качестве загустителя, метилцеллюлозы (МЦ) с ММ = 50 кДа.

Следующий этап - радиационное облучение гидрогелевой смеси, которую проводили в первичной упаковке на ускорителе электронов ЭЛВ-4 в интервале доз облучения 15-55 кГр в Институте ядерной физики (Алматы, Казахстан). Режимы работы ускорителя электронов: энергия электронов – 1,0 МэВ; ток пучка – 5 мА; скорость конвейера – 6 м/мин; лучевая обработка образцов проводилась с двух сторон.

В работе исследовано влияние концентрации метилцеллюлозы (3-9 масс. %) и дозы облучения (15-55 кГр) на выход гель-фракции. Синтез полимерных гидрогелей согласно рецептуре проводился трижды. Общее количество тестируемых образцов составило 60 единиц. Синтезированные гидрогели прозрачны. В 7 случаях из 60 полученные образцы не сохраняли форму, характеризовались текучестью при атмосферном давлении, при контакте с водой медленно растворялись или распадались на мелкие крупинки сферической формы диаметром

меньше миллиметра. Это свидетельствует о слабой степени сшивки отдельных образцов. Очевидно, гидрогели в воде разрушаются за счет подвижности молекул воды в структуре полимера и протекающего процесса сольватации макромолекул полимера

При радиационном облучении ускоренными электронами линейные полимеры подвергаются сшиванию с образованием сетки либо деградации в зависимости от различных факторов: от химического состава и дозы облучения. Как правило, увеличение дозы облучения способствует росту выхода гель-фракции полимеров, однако в случае природных полисахаридов, рост поглощенной дозы приводит к их деградации [3].

Таблица

Зависимость выхода гель-фракции G от содержания МЦ в ИРС и дозы облучения

Доза облучения	Состав ИРС: ХТ - 5 мас.%, ПВП - 5 мас.%, агар-агар - 0,2 мас.%. 9% МС			
	7% МС	5% МС	3% МС	
	Отношение масс промытого и исходного образца, %			
55 kGy	66,57	59,22	41,70	40,95
45 kGy	71,19	63,44	46,37	43,28
35 kGy	71,58	66,14	45,72	38,43
25 kGy	70,38	65,49	44,95	33,72
15 kGy	72,15	63,79	42,74	32,71

Радиационное облучение водных растворов полимеров сопровождается радиолизом воды с образованием большого количества гидратированных электронов и радикалов: $H_2O \rightarrow e_{aq}^-$, H_2O^+ , $H^\bullet$, H_2 , $OH^\bullet$, H_2O_2 . Образование необратимых трехмерных структур гидрогеля происходит вследствие взаимодействия радикалов, образовавшихся при радиолизе воды с полимерными цепями. Гель в системе образуется в том случае, когда на каждую среднemasовую молекулу приходится минимум одно сшитое звено.

Взаимодействие между компонентами гидрогеля определяет степень сшивки гидрогеля. С целью установления оптимальных технологических параметров и для оценки эффективности процесса радиационного сшивания гидрогелей на основе ХТ изучена зависимость выхода гель-золь фракций гидрогелей от поглощенной дозы облучения и от концентрации метилцеллюлозы (таблица) в исходной реакционной смеси (ИРС). Суть анализа заключается в вымывании золь-фракции из сшитой полимерной сетки и определении выхода гель-фракции.

Из рис. 1, 2 видно, что присутствие в гидрогеле МЦ приводит к увеличению выхода гель-фракции, что, вероятно, вызвано образованием дополнительных сшивок между атомами кислорода гидроксогрупп и функциональными группами гидрогеля. С этой точки зрения степень сшивки гидрогеля с содержанием 5% МЦ несколько выше, чем с содержанием 3% МЦ. Степень сшивки гидрогеля с содержанием 9% МЦ несколько выше, чем с содержанием 7% МЦ. При этом 3-5% МЦ гели имеют выход гель-фракции ниже, чем 7-9% МЦ гели (рис. 1). Причем для каждого МЦ состава наибольший выход гель-фракции имеют гидрогели, синтезированные при 35 кГр для 7-9% МЦ гелей и 45 кГр для 3-5% МЦ гелей. Гели, синтезированные при 55 кГр, имеют значительно меньший выход гель-фракции.

С ростом поглощенной дозы облучения до 35-45 кГр наблюдается рост выхода гель-фракции, по-видимому, обусловленному увеличением степени сшивания полимеров. Выход гель-фракций для 55 кГр и, в ряде случаев, для 45 кГр имеют тенденцию к снижению. Можно предположить, что при 55 кГр заметны становятся деструкционные эффекты воздействия

излучения на макромолекулы полисахаридов (рис. 2). Наименьший выход гель-фракции наблюдается для 3% МЦ гелей. Наибольший выход гель-фракции наблюдается для 9% МЦ гелей.

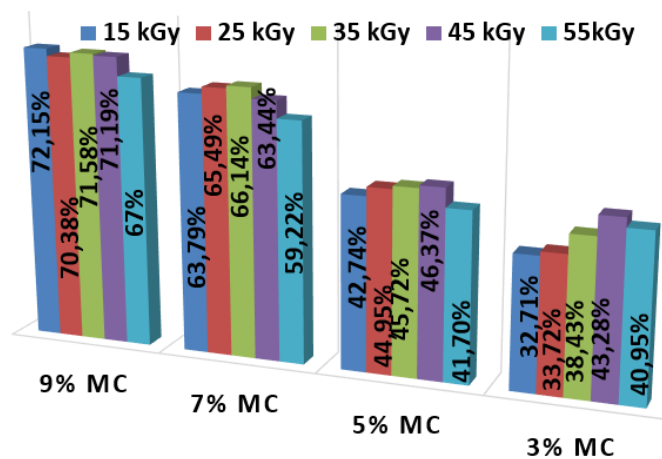


Рисунок 1 – Выход гель-фракции G гидрогеляХТ - 5 мас.%, ПВП - 5 мас.%, агар-агар - 0,2 мас.%, МЦ – 3-9 мас.% (в разрезе содержания МЦ)

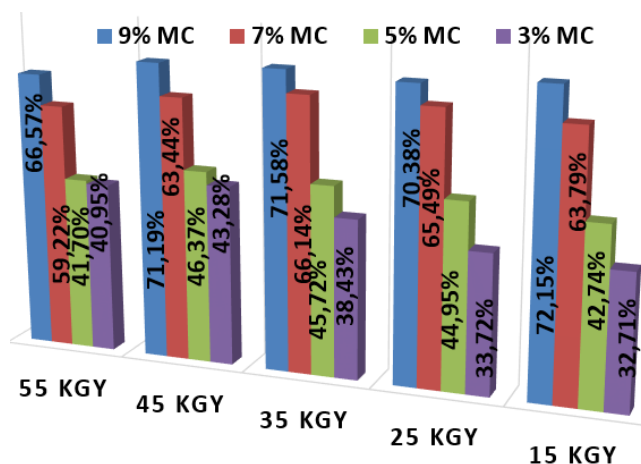


Рисунок 2–Выход гель-фракции G гидрогеляХТ - 5 мас.%, ПВП - 5 мас.%, агар-агар - 0,2 мас.%, МЦ – 3-9 мас.% (в разрезе дозы облучения)

Литература

1. KhorEugene, LeeYongLim. Applications of Chitin and Chitosan. Biomaterials. 2003;24(13):2339-2349. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\) 00026-7](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03) 00026-7).

2. Агишев А.Т., Агишева А.А. Получение и характеристика свойств водопоглощающих полимеров на основе хитозана и метилцеллюлозы // Мат. XV м-нар. науч. конф. «Gylmjánebilim - 2020» - Нур-Султан. – 2020. – С. 975-978.

3. Al-assaf S., Coqueret X., Dahlan K.Z.H.M., Sen M., Ulanski P. Radiation chemistry of polysaccharides / Editor by Al-assaf S. – VIENNA: International Atomic Energy Agency, 2006. – 486 p.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Герус Ю.Ю.^{1,2}, Ильина Е.В.², Бедило А.Ф.²

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
ygerus@catalysis.ru

В последние годы наблюдается рост интереса к такому материалу, как майенит ($12\text{CaO} \times 7\text{Al}_2\text{O}_3$ или C12A7). Алюминат кальция данного состава обладает рядом необычных электрофизических и химических свойств, подробно описанных, в частности, в работах Хосоно и его группы [1]. Состав положительно заряженного каркаса майенита выражается формулой $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$; общая электронейтральность структуры достигается за счёт наличия анионной подрешетки состава 4X^- . Наибольший интерес с точки зрения катализа представляют материалы, в состав подрешетки которых входят анионы H^- , O^- , O^{2-} , а также электрон-замещенная форма майенита, проявляющая свойства электрида.

Стандартным методом синтеза подобных материалов является высокотемпературная твердофазная реакция между соответствующими оксидами, приводящая к получению непористых образцов. В связи с этим весьма актуальной задачей является разработка низкотемпературных методов синтеза образцов майенита, обладающих развитой пористой структурой и внешней поверхностью. К наиболее перспективным методам получения высокодисперсных материалов является аэрогельный метод синтеза, включающий в себя золь-гель процесс с последующим удалением растворителей в сверхкритических условиях в автоклаве [2].

В данной работе для синтеза алюмината кальция со стехиометрией майенита в качестве прекурсоров использовались изопропоксид алюминия и метилат кальция, получаемый *in situ* из металлического кальция и метанола. Спиртовой раствор соответствующих алкоксидов подвергался гидролизу варьiruемым количеством воды с последующим старением полученного геля в течение 16 часов и сушкой в автоклаве при температуре 270 °С и давлении 80 атм.

В зависимости от использованного при гидролизе количества воды, удельная поверхность образцов, полученных после сушки соответствующих гелей в автоклаве, варьировалась от 310 до 90 м²/г. Методом РФА было подтверждено образование окристаллизованной фазы майенита непосредственно после стадии сушки в автоклаве при использовании на стадии гидролиза пятикратного по сравнению со стехиометрическим количеством избытка воды. Также достаточно высокие значения удельной поверхности (до 190 м²/г) сохранялись после прокаливания полученных образцов при 500 °С в атмосфере воздуха [3].

В рамках данного исследования также был выполнен синтез палладийсодержащих катализаторов 1% Pd/C12A7. При этом было использовано два различных метода внесения активного компонента в образец [4]. В первом случае использовался метод совместного гелеобразования. При этом необходимый объём раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ добавлялся в промежу-

точно получаемый гель перед его сушкой в автоклаве при температуре 270 °С и последующим прокаливанием при 500 °С на воздухе. Во втором случае производилась пропитка по влагоемкости аналогичным раствором уже высушенного и прокаленного при 500 °С на воздухе аэрогеля C12A7.

Для определения активности полученных катализаторов использовалась тестовая реакция окисления СО до СО₂ в проточной установке в условиях, моделирующих условия работы дизельного двигателя в режиме форсированного термостарения (рис. 1). Каждый из катализаторов подвергался 11 циклам нагрева-охлаждения с постепенно увеличивающейся максимальной температурой нагрева, в качестве меры каталитической активности использовалась температура 50 % конверсии СО (Т₅₀). Увеличение интенсивности окраски фона соответствует повышению максимальной температуры нагрева в предыдущем цикле (численные значения температуры приведены в верхней области рисунка). Видно, что образец, полученный пропиткой носителя по влагоемкости, проявил более высокую активность в реакции окисления СО по сравнению с образцом, полученный методом совместного гелеобразования, о чем свидетельствуют более низкие значения Т₅₀, полученные в каждом из циклов нагрева-охлаждения для пропиточного образца. Также обращает на себя внимание заметное увеличение активности катализатора, полученного методом совместного гелеобразования, после достижения температуры нагрева от 900 °С. По всей видимости, при данной температуре протекают процессы перестроения пористой структуры образца, в результате которых происходит выход на поверхность некоторой доли активного компонента, ранее блокированного частицами носителя.

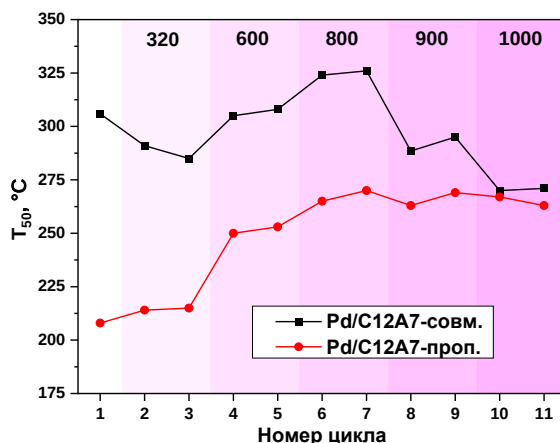


Рисунок 1 – Значения Т₅₀, полученные для обоих катализаторов в каждом из циклов нагрева-охлаждения

Для характеристики активных центров полученных образцов использовалась спектроскопия ЭПР с использованием спиновых зондов, в частности, дифениламина. Полученные в ходе адсорбции дифениламина из его раствора в толуоле на предварительно активированных при 500°С в течение 3 ч образцах спектры приведены на рис. 2. По данным компьютерного моделирования эти спектры представляют собой суперпозицию широкого синглета и триплета с главным значением тензора сверхтонкого расщепления на атоме азота $A_{zz} \sim 16$ Гс. При этом

триплетная составляющая сигнала свидетельствует об образовании дифенилнитроксильных радикалов, что может быть объяснено существованием на поверхности данных образцов заметных концентраций гидроксильных радикалов и активных анион-радикалов кислорода. Присутствие синглетной компоненты, по всей видимости, связано с образованием продуктов поликонденсации дифениламина при их взаимодействии с электроноакцепторными центрами поверхности образцов [5]. Отметим, что введение палладия приводит к снижению интенсивности наблюдаемых сигналов по сравнению с исходным C12A7. По всей видимости, поверхностные частицы Pd(II) конкурируют с электрон-акцепторными центрами носителя при переносе электрона с исходной молекулы спинового зонда, чем объясняется снижение наблюдаемой концентрации радикалов.

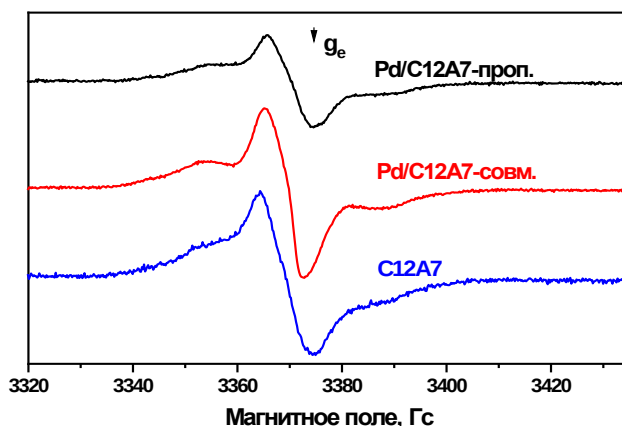


Рисунок 2 – Спектры ЭПР, полученные в ходе адсорбции дифениламина на поверхности исследуемых образцов

Таким образом, развитые текстурные характеристики и наличие активных центров на поверхности полученных образцов обуславливают перспективность применения высокодисперсного алюмината кальция в качестве носителя катализаторов окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА А21 121011390054-1).

Литература

1. K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor // *Nature*. – 2002. – Vol. 419 – N 6906. – P. 462-465.
2. A.C. Pierre, G.M. Pajonk. Chemistry of aerogels and their applications // *Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 102 – N 11. – P. 4243.
3. E.V. Ilyina, Y.Y. Gerus, S.V. Cherepanova, A.F. Bedilo. Synthesis of C12A7 calcium aluminate aerogels // *Mater. Lett.* – 2021. – Vol. 293 – 129699.
4. E.V. Ilyina, A.F. Bedilo, G.B. Veselov, Y.Y. Gerus, E.I. Shuvarakova, V.O. Stoyanovskii, A.A. Vedyagin. Comparative study of Pd-Mayenite catalysts prepared via aerogel approaches // *Gels* – 2022. – Vol. 8 – N12. – 809.
5. E.V. Ilyina, A.F. Bedilo, S.V. Cherepanova, Y.Y. Gerus, E.I. Shuvarakova, A.A. Vedyagin. Aerogel synthesis of calcium aluminates with varied stoichiometry // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2022. – Vol. 104 – N 2. – P. 259-266.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ПЕРСУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Белобаба А.Г.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
belobaba@ngs.ru*

Данные растворы появляются после подтравливания печатных плат. При достижении концентрации меди 10,5 г/л они подлежат замене. Анализ предоставленной предприятием «Электроконнект» пробы этого раствора показал, что в нем содержится (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 100, H_2SO_4 – 11, Cu – 3.

Эксперименты по извлечению меди из растворов проведены на лабораторном электролизере, работающем в циркуляционном режиме. Объем перерабатываемого раствора 1 л. Анод изготовлен из графита. В качестве плоского катода использовали титан ($S = 0,5 \text{ дм}^2$), проточного пористого катода – углеродные волокнистые материалы с высокой (карбопон В-22) и низкой электропроводностью (КНМ). Габаритная площадь пористых электродов $S \approx 0,4 \text{ дм}^2$. В ходе экспериментов контролировали рабочий ток, а также концентрацию меди по катодным вольтамперограммам на обновляемом графитовом электроде. Для надежности параллельно концентрацию Cu определяли методом титрования трилоном Б. Эффективность процесса электролиза оценивали по величине степени извлечения меди и выходу меди по току.

Из анодной ветви вольтамперограммы исходного раствора (рис. 1) видно, что в отличие от аммиачно-хлоридного раствора заметный анодный процесс в персульфатном растворе начинается при значительно больших положительных потенциалах (около 2 В). Он сопровождается быстрым разрушением графитового анода и почернением раствора. Поэтому в дальнейшем для электролиза персульфатного раствора мы использовали Pt/Ti анод.

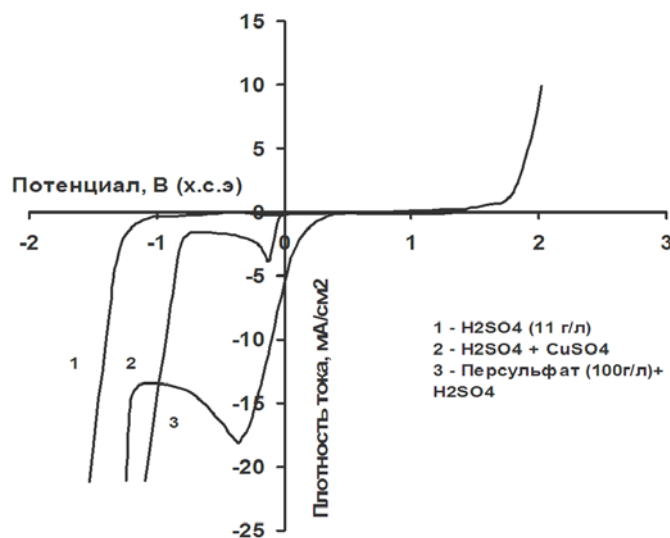


Рисунок 1 – Вольтамперограммы компонентов персульфатного раствора подтравливания. Механически обновляемый графитовый электрод, скорость развертки 20 мВ/с.

При катодной поляризации вначале ($\varphi_k \approx 0,3$ В) происходит восстановление иона персульфата, а затем ($\varphi_k < 0$) уже выделение металлической меди. Из этого следует, что выделение Cu из этих растворов невозможно без побочного процесса восстановления персульфата. Диапазон потенциалов выделения меди от $-0,1$ до $-0,7$ В. При более отрицательных значениях потенциала начинается выделение водорода. На сетке из нержавеющей стали, медь осаждалась в виде рыхлой массы, но из-за слабой адгезии, видимо, сказывалось подтравливание стали персульфатом, осадок осыпался на дно электролизера. На плоский титановый катод медь извлекалась в виде довольно плотного порошка с хорошей адгезией к основе. Эффективность извлечения меди из персульфатных растворов подтравливания представлена на рис.2. Средняя плотность тока составляла $8 - 10$ А/дм², скорость переработки раствора – $0,7$ л/ч·дм².

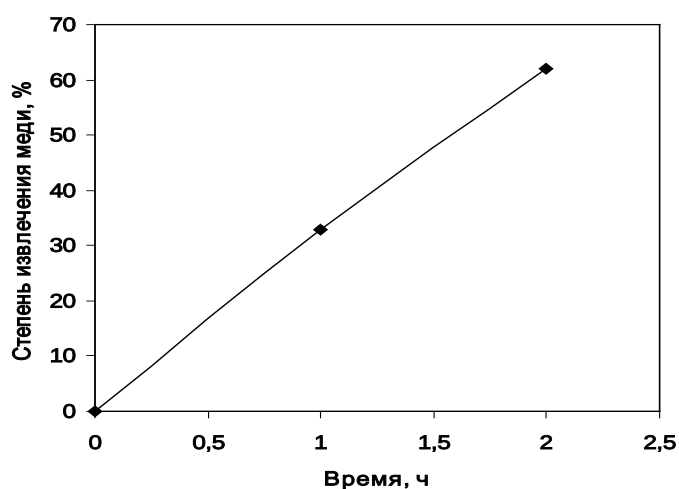


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения меди на титановый катод из персульфатного раствора подтравливания от времени ($\varphi_k = -0,5$ В)

Как видно из данных рис.2, за два часа электролиза концентрация меди в растворе снизилась в три раза (с 3 до 1 г/л). Выход по току при этом составил 14,3 %. Низкое значение этого параметра связано с тем, что на катоде преимущественно идет реакция восстановления персульфата до сульфата SO_4^{2-} . Это подтверждается снижением соответствующих катодных пиков токов восстановления на вольтамперограммах, свидетельствующих о постоянном падении концентрации персульфата (примерно на 30-40 % за 2 часа электролиза) (рис. 3).

Таким образом, электрохимическое извлечение меди из персульфатных растворов невозможно без потери значительной части ионов персульфата. Процесс электролиза сопровождается высокой плотностью тока и довольно сильным разогревом раствора до $50-60$ °С.

Выводы

1. Возможно электрохимическое извлечение меди из отработанного персульфатного раствора подтравливания печатных плат. Процесс лучше вести на плоском титановом катоде в диапазоне потенциалов $\varphi_k = -0,1...-0,7$ В (х.с.э) с использованием Pt/Ti анодов. Выделение меди сопровождается параллельным восстановлением ионов персульфата до сульфата. При концентрации Cu = 3 г/л выход по току для меди составляет ≈ 14 %. При средней плотности

тока 8-10 А/дм² и средней скорости переработки 0,7 л /ч · дм² для переработки 800 л раствора за 24 часа потребуется ≈ 48 дм² катодной поверхности и источник питания постоянного тока на 450 А. Персульфат аммония при этом будет практически полностью потерян.

2. Другой вариант переработки (регенерации) персульфатного раствора предложен в патенте № 2080414 (РФ). Суть процесса сводится к периодическому выделению меди (после накоплении 10 г/л Cu) за счет выделения плохо растворимой двойной соли $\text{CuSO}_4 \times (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ при охлаждении раствора до 7-10 °С.

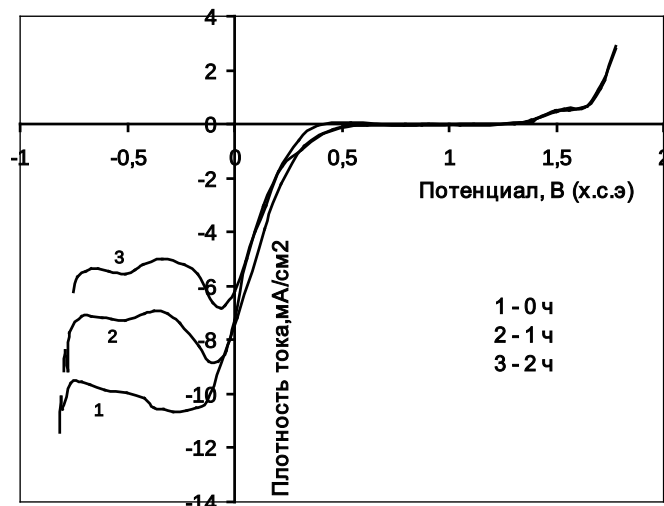


Рисунок 3 – Вольтамперограммы персульфатного раствора подтравливания в процессе электролиза ($\phi_k = -0,5$ В)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОМЕМБРАН В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО УРАНА НА ПРЕДПРИЯТИЯХ КАЗАХСТАНА

Копбаева М.П.¹, Тюлюбаев З.М.², Леонова Л.А.²

¹ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Казахстан, m.kopbaeva@iht.kazatomprom.kz

²Томский политехнический университет, Томск, Россия

Казахстан занимает второе место в мире по запасам урана (по различным оценкам, до 20% достоверно разведанных мировых запасов). Особенностью урановых месторождений Казахстана является то, что 70 % запасов пригодны для отработки наименее затратным способом подземного скважинного выщелачивания (ПСВ). Метод ПСВ заключается в том, что в пласт бедной руды подается выщелачивающий раствор (ВР), который, просачиваясь через рудный пласт, вскрывает урановые минералы. Полученный урансодержащий продуктивный раствор (ПР) поднимается на поверхность через откачную скважину с помощью погружного насоса. После извлечения урана отработанный раствор доукрепляется выщелачивающими реагентами и возвращается в закачную скважину.

Наземная переработка ПР на действующих рудниках Казахстана включает в себя такие операции как сорбция, десорбция, осаждение, фильтрация и прокалка. В результате получают закись-окись урана с содержанием урана более 80 %.

Одной из актуальных задач совершенствования технологии наземной переработки ПР является ресурсосбережение, в частности, снижение расхода химических реагентов. По действующей технологии полученный на стадии нитратно-сульфатной десорбции урансодержащий раствор (десорбат) с содержанием серной кислоты 30-40 г/л, нитрат-ионов 7-10 г/л переходит на стадию нейтрализации и осаждения, что приводит к безвозвратным потерям данных реагентов.

Для решения проблемы концентрирования урана и выделения серной кислоты и нитрат-ионов с последующим возвратом их в технологический процесс могут быть использованы такие функциональные материалы как полупроницаемые наномембраны. При фильтрации раствора через наномембраны под давлением происходит разделение компонентов раствора по размеру частиц.

Для проведения экспериментов по нанофильтрации десорбата одного из уранодобывающих предприятий Казахстана была разработана установка, основным рабочим элементом которой являются три мембранных модуля, состоящие из корпусов, способных выдержать давление до 70 атм, и непосредственно самих мембран, соединенных между собой.

В испытаниях были использованы новые функциональные материалы – наномембраны производства DowChemical Company, USA марок FilmtecNF 90 (1 и 2 модули) и FilmtecNF 270 (3 модуль). В ранее проведенных экспериментах было установлено, что мембраны FilmtecNF 90 обладают большей селективностью по урану, в то время как мембраны FilmtecNF 270 более эффективно позволяют извлекать нитрат-ионы и серную кислоту в пермеат. Совместное использование мембран двух марок в одной системе мембранной установки позволит получить более низкое извлечение урана в пермеат и снизить влияние эффекта концентрационной поляризации.

При работе мембранной установки исходный раствор десорбата через насос низкого давления поступает на фильтры тонкой очистки для удаления механических взвесей. Затем десорбат насосом высокого давления подается на мембраны первого модуля нанофильтрации. На выходе первой стадии десорбат разделяется на две части: прошедший через мембрану – пермеат и непрошедший через мембрану – концентрат. Пермеат со всех трех модулей выводится из процесса. Концентрат последовательно поступает на второй и третий модуль нанофильтрации. Получаемый на третьей стадии концентрат разделяется на две части. В соответствии с технологической схемой одна часть концентрата выводится из процесса в качестве готового продукта, а другая возвращается на циркуляцию (рецикл) и повторно совместно с исходным десорбатом поступает на первый модуль нанофильтрации. Количество получаемого объединенного пермеата, концентрата третьей стадии и рецикла контролируется по показаниям ротаметров. Выход из процесса концентрата и рецикла устанавливаются по показаниям ротаметров и регулируются игольчатыми вентилями. Выход пермеата устанавливается в зависимости от давления на входе в мембранный блок, температуры и состава десорбата.

При проведении испытаний исходное давление на входе в мембранный модуль составляло $25 \cdot 10^5$ Па. Выход концентрата устанавливали на уровне 50-70 % от исходного питания. Оставшуюся часть концентрата направляли на рецикл в питание мембранного модуля. Был определен оптимальный режим работы установки: выход концентрата – 60 ± 5 %, выход пермеата – 40 ± 5 %. Эффективная производительность мембран при содержании урана в исходном десорбате 80 ± 5 г/дм³ составила $3,4 \pm 0,1$ м³/ч.

В результате трех рециклов нанофильтрации содержание урана в концентрате по сравнению с исходным десорбатом увеличилось в среднем в 1,5 раза. Извлечение урана в концентрат составило более 99 %, серной кислоты – 70 %, нитрат-ионов – 65 %. При этом

относительное содержание серной кислоты (г/г урана) в концентрате уменьшилось в 1,4 раза. В пермеат перешло 30 % серной кислоты и 35 % нитрат-ионов, которые могут быть использованы повторно для приготовления денитрирующего раствора на стадии регенерации сорбента.

Эффективное время работы наномембран составляет 12 ч, после чего для восстановления селективных свойств необходимо проводить их промывку технической водой в течение 2 ч. Если после промывки технической водой не удастся достичь регламентных значений потоков концентрата и пермеата, следует провести промывку мембран раствором щелочи (pH 12) или лимонной кислоты (pH 4).

Далее исходный десорбат и полученный концентрат были направлены на аммиачное осаждение урана при pH 6,5-7. Извлечение из десорбата 30 % серной кислоты в процессе нанофильтрации приводит к снижению расхода осадителя на стадии нейтрализации на 20 %. Полученный после сушки и прокалки концентрат полностью отвечает требованиям, предъявляемым к готовой продукции предприятия.

Таким образом, использование новых функциональных материалов для проведения нанофильтрации урансодержащих растворов позволяет достичь экономии основных химических реагентов, используемых при наземной переработке урансодержащих растворов ПСВ. Полученные положительные результаты дают основания для проведения опытно-промышленных испытаний и последующего внедрения предлагаемой мембранной технологии.

УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БИТУМА

Акнур Мустакова, Смағұлова Н.Т.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Mustakhova02@gmail.com*

Совершенствование существующих технологий получения нефтяных продуктов из твердого углеводородного сырья – угля, реализация не решенных до сегодняшнего времени малоотходных технологий с использованием недорогих и эффективных местных природных материалов, проведение работ в направлении комплексной обработки являются на сегодняшний день основной проблемой [1-3].

В качестве объекта исследования была взята коксохимическая смола, полученная путем частичного коксования каменного угля Шубаркольского месторождения.

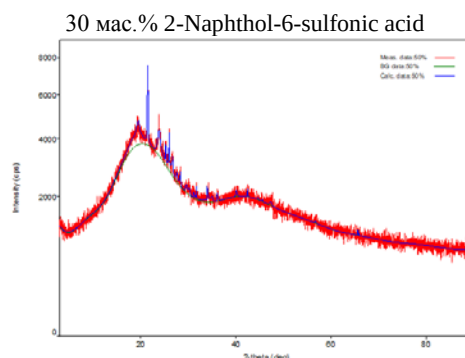
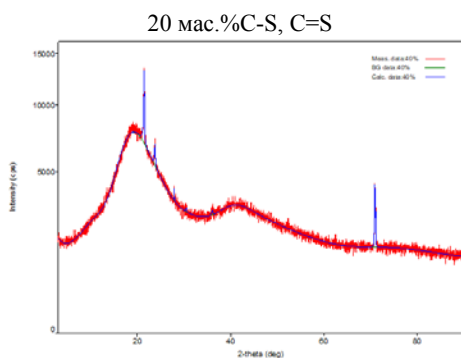
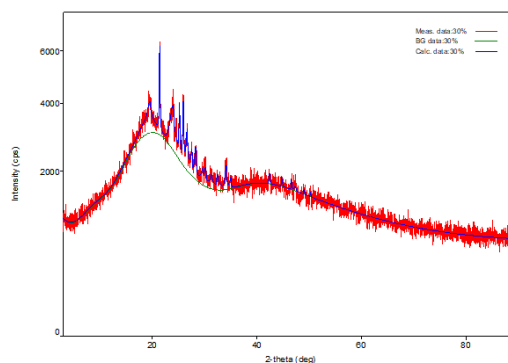
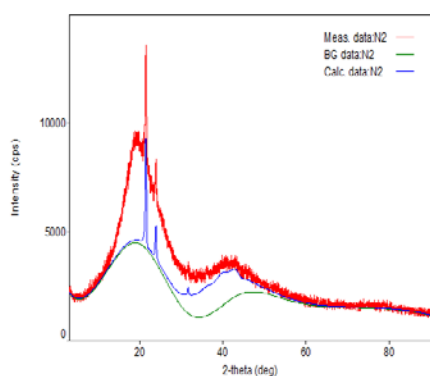
Коксохимическая смола окислялась в дискретной лабораторной установке течение 4 ч в воздушном потоке 1,5 см³/мин при температуре 240°C. Смола в составе окисленного продукта составляет 22,0 масс. %, углеводороды – 17,0 масс. %, асфальтен – 45,0 масс. %, карбен, карбоид – 15,9 масс. %. Определены физико-механические показатели полученного продукта. Температура размягчения продукта, определенная по С и Ш, равна 40°C. А значение пенетрации равно 33 мм. Эти значения не соответствовали полностью требованиям стандарта ГОСТ к нефтяным битумам. Поэтому с целью улучшения эксплуатационных свойств продукта, полученного путем окисления коксохимической смолы, была проведена модификация серой.

В последние годы растет потребность в серно-битумных материалах, обусловленная необходимостью традиционного использования соединений серы с большими запасами в нефтеперерабатывающей отрасли. С целью улучшения эксплуатационных свойств полученного продукта проведена модификация элементарной серой 10, 20, 30, 40 масс. %. Серно-битумная смесь изготовлена путем нагревания 5 г битума в металлическом тигле при температуре 130 °C и постепенного добавления элементарной серы в количестве, соответствующем

щем массе битума, полученного путем интенсивного перемешивания смеси в течение 30 мин.

Исследовано влияние количества добавленной серы на физико-химические показатели битумной массы. По результатам исследования при добавлении 30 масс. % серы значение пенетрации равно 63 мм, температура размягчения по К и Ш равна 48°C. При добавлении в состав окисленного продукта серы в количестве 30 масс. % физико-механические показатели полученного продукта соответствовали требованиям ГОСТ. Изменения физико-химических показателей битумной массы в зависимости от количества добавленной в ходе исследования серы были объяснены с помощью рентгенофазного анализа.

При температуре 120-150°C элементарная сера вступает в реакцию с углеводородами окисленных дорожных битумов и образует полисульфиды. Поскольку полисульфиды являются структурообразующими агентами как асфальтены, они участвуют в образовании каркаса решетки, то есть положительно влияют на переход битума в вязкое состояние. С помощью рентгенофазного анализа установлено образование соединений серы C-S, C=S в составе серно-битумной смеси с добавлением 20 масс. % серы.



40 мас.% polyethylene-co-vinyl acetate

50 мас.% (2R)-2-amino-3-sulfanylpropanoic

Согласно результатам рентгенофазного анализа, определены оптимальные физико-механические показатели битумной массы с добавлением 20 масс. % элементарной серы. Значение пенетрации битума равно 55 мм. Поскольку полученное значение пенетрации находится в диапазоне значений пенетрации строительного нефтяного битума БНД 40/60,

полученный продукт можно отнести к вязкому нефтяному дорожному битуму БНД40/60. Температура размягчения 59 °С полностью соответствует требованиям стандарта.

Вязкий дорожный нефтяной битум марки БНД40/60, полученный в результате модификации окисленного продукта серой, может использоваться на дорогах для легкового транспорта при среднемесячной температуре от –5°С до –10°С в наиболее холодное время года, в дорожно-климатических зонах II, III и IV со средней месячной температурой.

Литература

1. Сергеев А.Н. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1983. – 465 с.
2. Левда Е., Ойзевский Е. Химия нефти. – М.: Химия, 1983. – 765 с.
3. Чекуровская Э.Д. Сераорганические соединения // Химия твердого топлива.– 1985. – №6. – С. 23-25.

SYNTHESIS DERIVATIVES OF 5-FLUOROURACIL

Ochilov Shohzod

Post graduate student, National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Uzbekistan, Tashkent

Shakirzyanova Gulnara

*Senior researcher worker, Institute of Bioorganic Chemistry named after academician A.S.Sadykov
Uzbek Academy of Sciences, Uzbekistan, Tashkent*

Esanov Rahmatilla

*Junior researcher worker, Institute of Bioorganic Chemistry named after academician A.S.Sadykov
Uzbek Academy of Sciences, Uzbekistan, Tashkent*

Matchanov Alimjon (Professor)

*Head of Laboratory, Institute of Bioorganic Chemistry named after academician A.S.Sadykov
Uzbek Academy of Sciences, Uzbekistan, Tashkent
Email: shahzodochilovnuu@gmail.com, Ochilov Shohzod Ergash o'g'li*

Introduction

The perspective direction in the development of new pharmaceuticals is targeted synthesis of highly effective and low-toxicity drugs. Researching and discovering new drugs with various biological activities involves identifying new compounds with high efficacy and improved tolerability.

Since the first synthesis of 5-FU in 1957, researchers have been attempting to develop new derivatives of 5-FU as anti-cancer drugs.

The mechanism of action of 5-FU is associated with its incorporation into RNA and DNA [1]. It is transformed into various cytotoxic metabolites, which are then incorporated into RNA and DNA, ultimately causing cell cycle arrest by inhibiting the ability of cells to synthesize DNA.

One of 5-FU derivatives is Capecitabine, which was first synthesized in 1992 and then approved for use as an anti-cancer drug in 1998. Capecitabine is a drug that can be used to treat various types of cancer, including breast cancer, colon cancer, and stomach cancer. This drug works by inhibiting the growth and proliferation of cancer cells, which leads to a reduction in tumor size and improvement in the quality of life of patients. Capecitabine is one of the most effective and safe anti-cancer drugs widely used in medical practice [2].

However, there are certain limitations to the therapeutic use of 5-FU due to its high incidence of bone marrow, gastrointestinal, and central nervous system toxicity. The therapeutic dose of 5-FU is very close to its toxic dose, and its clinical usage can lead to side effects such as nausea, vomiting,

diarrhea, hair loss, decreased white blood cells and platelets, and more. Numerous modifications of the 5-FU structure have been made, especially to overcome side effects.

According to the [3], 5-FU were modified by macromolecules of carbohydrates or lipid fractions, which let to improve their soluble properties. It was found that 5-FU derivatives with benzoic acid and cyclic compounds promote achievements of co-crystallization.

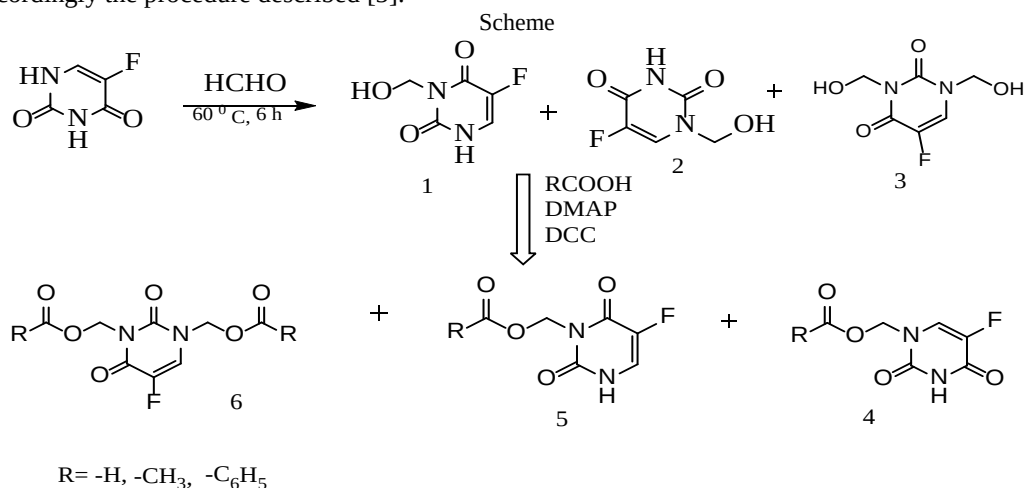
Tegafur, carmofur and floxuridine – are the drugs with improved bioactivity, selectivity, metabolic stability, absorption and decreased toxicity, which widely used in clinical practice.

Now, a lot of different anti-carcinogen 5-Fluorouracil derivatives with amino acids in their structure, have been synthesized and analyzed. For example, five new anti-carcinogen 5-Fluorouracil derivatives with amino acids - 5-FU-Asp, 5-Fu-Trp, 5-FU-Ser, 5-FU-Tyr, and 5-FU-Phe, which their physic and chemical properties were still studied and evaluated [4].

Especially for obtaining and analyzing of new 5-Fluorouracil derivatives have been synthesized on the base of 5-fluorouracil and different carboxylic acids.

Results and Discussion

The synthesis of new 5-Fluorouracil derivatives with different carboxylic acids were conducted accordingly the procedure described [5].



We have been changed some conditions of that reaction specially for getting of different derivatives of 5-fluorouracil. At the beginning of our experiment, 5-Fu was reacted with formalin (37 % solution) till the mixture of *N*1-hydroxymethylene-5-fluorouracil, *N*3-hydroxymethylene-5-fluorouracil and *N*1,*N*3-dihydroxymethylene-5-fluorouracil (1,2,3). Without separation, the mixture was directly coupled with the appropriate carboxylic acid to give the target compounds (4,5,6). The reaction was conducted in the presence of mixture two catalysts: *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and *N,N*-dimethylpyridin-4-amine (DMAP). The reaction product was crystallized by appropriate solvents.

Materials and Methods

Chemicals and solvents were purified by standard techniques. For thin-layer chromatography (TLC), silica gel plates Silufol, eluents (ethyl ether- /acetone 7:3), compound were visualized by irradiation with iodine vapor. Flash chromatography was performed using silica gel Merck 60 F254,

eluents - system of ethyl ether and acetone. Chemical structures of obtained compounds were testified:

HPLC resolution: Agilent Technologies 1260,(USA), using column Poroshell 120 EC-C18, 2.7 μm , 4.6 x100 mm detector-diode matrix detector;

UP - SHIMADZU-1280, Ditch: 1x1, solvent:methanol, cons: $\text{Cm} = 1 \times 10^{-5}$;

Chromatec-Crystal 9000 GC-PID; Dispenser: BP21(SGE) Australia, dispenser length -50m. column diameter I.D 0.32 mm, Film Thickness - 0.5 μm ; Detector -PID;

IR resolution Bruker Spectrum Invenio S-2021with ATR (4000 – 400 cm^{-1});

General procedure for preparation of 5-Fluorouracil derivatives

5-Fu (1.3 g, 10 mmol), formaldehyde (37 wt. %, aq., 1.26 g, 15.5 mmol) and solvent (10 ml) were added to a round-bottom flask, which was then immersed at 60°C and agitated for 6 h. The product solution was concentrated under reduced pressure to give the mixture (1-3). The reaction mixture was dissolved in dry acetonitrile (50 mL), and the corresponding carboxylic acids (10 mmol), DMAP (N, N- dimethylpyridin-4-amine, 80 mg, 14 mmol) and DCC (2.2 mL, 14 mmol) were added and the mixture was stirred at 40°C temperature, for 48-72 h. The white precipitate was filtered off and the solvent was removed by evaporation. The residue was dissolved in ethyl acetate (30 mL) and washed by diluted hydrochloric acid (pH = 3-4), saturated aqueous NaHCO_3 (pH = 7-8) and water. The organic layer was collected, dried over sodium sulphate, filtered and finally concentrated under reduced pressure. The target compounds were obtained and recrystallized by suitable solvents.

1. **(5-fluoro-2,4-dioxo-3,4-dihydropyrimidin-1(2H)-yl)methyl formate.**Yield: 65%, m.p: 215-220°C; HPLC resolution; Redtime (5-FU-3.04); 3.23; UP-SHIMADZU-1280; Redtime (5-FU-265 nm); 269 nm; Chromatec-Crystal 9000 GC-PID; Redtime (methanol-2.15). 5.6 min; IR resolution: 3321; 1571; 3072; 1713; 1079; 1342; 2925; 1243; 1158;

2. **(5-fluoro-2,4-dioxo-3,4-dihydropyrimidin-1(2H)-yl)methyl acetate.** Yield: 65%, m.p: 185-195°C; HPLC resolution; Redtime (5-FU-3.04); 2.900; UP - SHIMADZU-1280; Redtime (5-FU-265 nm); 267 nm; Chromatec-Crystal 9000 GC-PID; Redtime (methanol-2.15); 4.8 min;

3. **(5-fluoro-2,4-dioxo-3,4-dihydropyrimidin-1(2H)-yl)methyl benzoate.** Yield: 73%, m.p: 120°C; HPLC resolution; Redtime (5-FU-3.04); 2.989; UP - SHIMADZU-1280; Redtime (5-FU-265 nm); 225 nm; Chromatec-Crystal 9000 GC-PID; Redtime (methanol-2.15); 4.85 min.

Conclusion

In this experiment, three derivatives of 5-Fluorouracil were synthesized with formic, acetic and benzoic acids. Chemical structures of obtained compounds were testified. The synthesis of new derivatives of 5-Fluorouracil have been continued.

References:

1. Noordhuis P.; Holwerda U.; Van der Wilt C.L.; Van Groenigen C.J.; Smid K.; Meijer S.; Pinedo H.M.; Peters G.J.5-Fluorouracil incorporation into RNA and DNA in relation to thymidylate synthase inhibition of human colorectal cancers. *Ann. Oncol.*, 2004, 15, P. 1025-1032.
2. Chiara Focaccetti, Antonino Bruno, Elena Magnani, Desirée Bartolini, and all.Effects of 5-fluorouracil on Morphology, Cell Cycle, Proliferation, Apoptosis, Autophagy and ROS Production in Endothelial Cells and Cardiomyocytes. *Plos One*. 2015; 10(2): e0115686. Published online 2015.
3. Petaccia, M. et al. Correction: Inclusion of new 5-fluorouracil amphiphilic derivatives in liposome formulation for cancer treatment.*MedChemComm*, 2016, 7. P. 378–385.
4. Ke-jun Zhang, Wu-yi Liu. Investigation of the Electrochemical Interaction Behavior of DNA with 5-Fluorouracil Derivatives.*Int. J. Electrochem. Sci.*,2011, P. 1669–1678.
5. Zhi-Yong Tian , Gang-Jun Du , Song-Qiang Xie , Jin Zhao , Wen-Yuan Gao , and Chao-Jie Wang - Synthesis and Bioevaluation of 5-Fluorouracil Derivatives.*Molecules*. 2007, 12, P. 2450–2457.

ВЛИЯНИЕ СПИРТОВ С РАЗНОЙ ДЛИНОЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ АЛКАНТИОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Вашурина В.В.², Овчинникова С.Н.¹, Александрова Т.П.^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Мичурина, 15, Новосибирск 630091, Россия
E-mail: valeriya_vashurina@mail.ru

²Новосибирский государственный технический университет,
проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630073, Россия

Методами вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии изучено влияние адсорбции одноатомных спиртов с разной длиной углеводородного радикала (этанол, пропанол-1, бутанол-1) на электрохимическое поведение самоорганизующихся монослоев (SAM) додекантиола (ДДТ) и октантиола (ОТ) на поверхности механически обновляемых золотого и кобальтового электродов ($S = 2 \times 10^{-3} \text{ см}^2$) в водных и водно-спиртовых растворах перхлората натрия.

Установлено, что введение спиртов в 0,1 М раствор NaClO_4 резко ускоряет процесс формирования SAM тиолов. Такое ускорение процессов адсорбции ДДТ в водно-спиртовой среде можно объяснить не только увеличением количества доступных для адсорбции частиц тиола в спиртовом растворе (тиолы хорошо растворимы в спиртах, в отличие от водных растворов солей и кислот), но и с адсорбцией молекул спирта на поверхности этих электродов.

Адсорбция молекул этанола и пропанола на Со подтверждается сильным ингибированием процесса анодного растворения Со (рис. 1) с ростом концентрации спирта в растворе. Видно, что пропанол-1 сильнее смещает потенциал начала растворения Со (при одинаковой концентрации спиртов) в отрицательную сторону, чем этанол, что свидетельствует о меньшей адсорбируемости пропанола на кобальте.

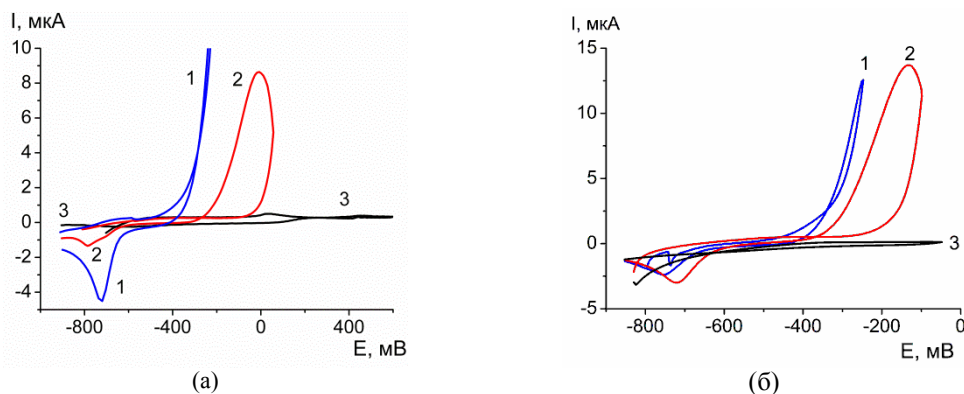


Рисунок 1 – ЦВА Со электрода в растворах 0,1 М NaClO_4 с (а) этанолом, (б) пропанолом-1: 1 – 0%, 2 – 48%, 3 – 96%, $v = 50 \text{ мВ/с}$

Из-за ограниченной растворимости бутанола в воде (максимум 6%) сравнение его адсорбции с этанолом и пропанолом проводили по кинетическим кривым при одинаковой концентрации спирта $C_{\text{сп}} = 6 \%$, рассчитанным потокам растворения Со при $E = -0,25 \text{ В}$ (рис. 2).

Из рисунка 2 видно, что адсорбция спиртов до максимальной степени покрытия происходит за ~150 с, при этом бутанол адсорбируется быстрее этанола, а этанол – быстрее пропанола.

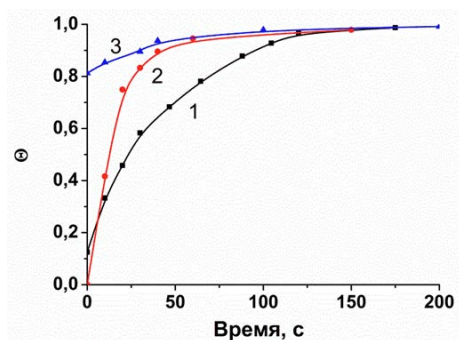


Рисунок 2 – Зависимость степени ингибирования Θ от времени адсорбции 6 % спирта:
1 – пропанол, 2 – этанол, 3 – бутанол

Закономерности адсорбции спиртов на Au отличаются от таковых на Co. На катодных вольтамперных кривых (рис. 3) смещение потенциала пика десорбции спирта в отрицательную сторону наблюдается в ряду: этанол, пропанол, бутанол, что говорит об увеличении силы связи спирта с поверхностью золота в этом ряду. Слабые сигналы десорбции ДДТи высокие токи восстановления кислорода в области потенциалов до -0,8В на катодных вольтамперных кривых в растворах с бутанолом по сравнению с этанолом и пропанолом свидетельствуют, что его адсорбция препятствует адсорбции и формированию изолирующей пленки SAMsДДТ.

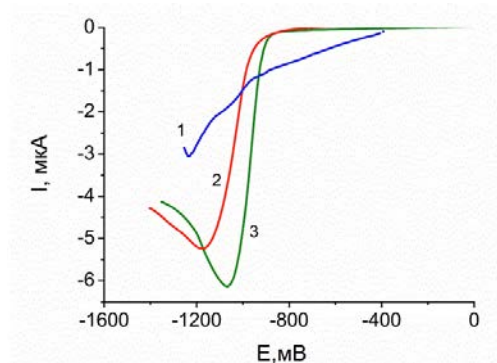


Рисунок 3 – I - E кривые, полученные на Au/ДДТ электроде, выдержанном 200 с при -400 мВ в растворе: 0.1 M NaClO_4 , + 1×10^{-4} M ДДТ + 1 – бутанол; 2 – пропанол; 3 – этанол. $v = 50$ мВ/с

Установлено, что время формирования плотных SAMДДТ и ОТ на поверхности кобальта и золота нелинейно зависит от концентрации как этанола, так и пропанола в растворе. Определение области концентраций спиртов, обеспечивающих лучшие изолирующие свойства монослоев тиолов показало, что такие SAM получаются в области существования смешанных водно-спиртовых ассоциатов: на Au – 40-60 %, Co – 20-50 %.

HYDROGENATION OF BENZENE TO CYCLOHEXANE ON RH/C CATALYSTS

Nurlan A., Konuspaev S.R., Abildin T.S.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty

E-mail: annas-kz@mail.ru

The importance of activated carbon as a catalyst supported is constantly increasing. Carbon supporters have a high surface area, which can be changed relatively easily along with the pore structure. In addition, carbon is cheap, inert in aggressive environments and can easily cover the precious metals used in it. Carbon-based Platinum and palladium-based catalysts are widely studied due to their industrial importance in hydrogenation reactions. Characteristics such as surface area, pore structure, and the nature and number of surface oxygen groups were associated with the properties of platinum catalysts. It was reported that the platinum dispersion of the carbon supported for the catalyst strongly depended on the type and degree of interaction between the platinum precursor and the supported, and this interaction depended on the number of surface oxygen groups. In addition, during the impregnation process, the acidic or alkaline nature of the supported and the platinum precursor solution affect the diffusion of precursor molecules into the supported, as well as the interaction of adsorbed particles with the supported. On the other hand, rhodium catalysts in the carbon supported are of interest. To determine the influence of the pore structure and chemical nature of the supported on the characteristics of rhodium catalysts, a commercially available activated carbon supported was used as a catalyst supported. Commercially available activated carbon supported and carbon-based rhodium catalysts hydrogenate benzene to Rh/C catalysts.[1]

As a result of the analysis of literature and experiments in recent years, it became known that Rhodium of the platinum group, Palladium, platinum, ruthenium are highly active in hydrogenation reactions. We planted rhodium on sibunite, BAC(Birch activated carbon) and FAC(fruit bone activated carbon) transporters and converted benzene into cyclohexane by full hydrogenation [2]. Rhodium catalysts planted in the FAC supported and modified showed high selectivity in benzene hydrogenation[3].

In recent years, rice husks and activated carbons from fruit bone have begun to attract people's attention [4], which are lower in price because they are obtained from the waste of agricultural products. It should also be noted that while the carbon obtained from apricot Bones has a certain hardness, the coal obtained from rice husks is lighter and more volatile.

Hydrogenation was carried out on a special kinetic unit. The hydrogenation plant was founded by N.E. Vishnevsky, later it was modified and supplemented by D.V. Sokolsky and F.B. Bizhanov [5].

The hydrogenation unit allows you to carry out the process at any specified pressure and temperature (20-60 MPa), as well as measure the rate of absorption of hydrogen in a unit of time.

The main parts of the unit (reactor, level control tank and conductive tubes) are made of stainless-steel grade X18N10T, valves, delicate regulators and other parts are made of X45 steel.

The hydrogenation reaction takes place inside the autoclave, for which the catalyst, hydrogenating substance and solvent are simultaneously poured into the autoclave, filled after the installation system is inflated with hydrogen gas three times, after bringing the system to the desired temperature using a thermostat, the mixer is started and at the same time the second meter clock is activated, and the amount of hydrogen absorption is determined. The mixer rotates unidirectionally at a speed of 800 rpm, allowing the reaction to take place in the outer kinetic Zone [6]. The reaction temperature was changed using a thermostat in the range of 286-373K, water and glycerin were used as heat carriers, after reaching these temperatures in 0.5-1 hours, setting for 15 minutes, allowing the system to form a balance of $H_2(\text{gas}) = H_2(\text{melt})$ [7]. The hydrogen pressure was changed in the range of 20-60 MPa. Some of the experiments were carried out by taking samples over the experiment.

During one experiment using a measuring clock, 10 samples were taken, and their composition was analyzed in GSC, thus, the change in the concentration of the reactant during the hydrogenation reaction was determined.

In this research work, we used this process of hydrogenation of benzene on an activated carbon supported prepared by the method of moisture absorption and adsorption of catalysts. By the method of moisture absorption, the required amount of test BAC was heated for 4 hours in a muffle furnace at a temperature of 400°C, on the second day the mass was measured, and the required amount was measured from the prepared container, at the same time the required amount of metal salt $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ was dissolved in water, mixed thoroughly, and left for the second day. The dryer is placed in a Cabinet at 120 °C for 4 to 6 hours, stirring again and again, and then left overnight. The next day, the tube was applied to the hydrogenation reaction of the catalyst, which was prepared in our H_2 reduction at 350°C in the furnace.

By adsorption method, dissolve the required $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ salt in water, add the measured sodium boron hydride (NaBH_4) to it and mix with the mesh alk for 10-15 minutes. Then, after mixing for 20-25 minutes, we gradually insert the measured media, filter it in a vacuum pump and leave it in the dryer cabinet for 4-6 hours at 120 °C for the next day.

Figure the kinetic curves of the reaction of hydrogenation of 0.5 ml of benzene at a hydrogen pressure of 40 ATM using ethanol as a solution at a temperature of 60 °C on a catalyst made by different methods of 1% Rh/BAC were revealed. From this kinetic curve to the hydrogenation rate of benzene, the 1% Rh/ACB catalyst made by the moisture absorption method was hydrogenated at a higher rate compared to the catalyst prepared by another method, the 1% Rh/BAC catalyst made by the adsorption method, the benzene hydrogenation rate was relatively lower than the catalyst made by the moisture absorption method.

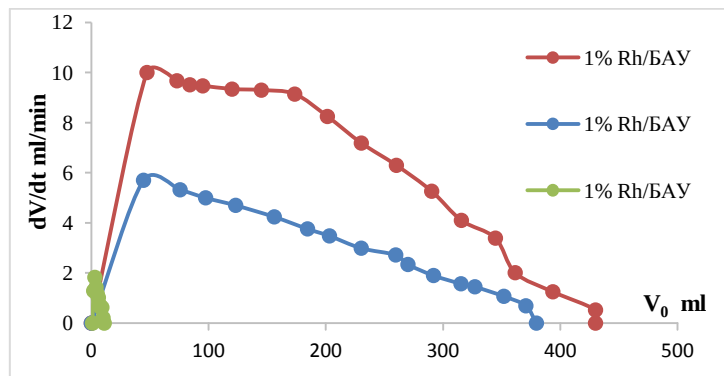


Figure – Kinetic hydrogenation curve of benzene at 60 °C, 1% Rh/ BAC catalyst, ethanol, different methods, $V_{\text{benzol}} = 0.5 \text{ ml}$, $V_{\text{ethanol}} = 60 \text{ ml}$, $M_{\text{CAT}} = 0.1 \text{ g}$

References

1. Halttunen M.E., Niemela M.K., Krause A.O.I., Vaara T., Vuori A.I. / Rh/C catalysts for methanol hydrocarbonylation I. Catalyst characterization / *Applied Catalysis A: General*. 2001. (205). P. 37–49.
2. Konuspaev S.R., Shaimardan M., Nurbayeva D.R., Auezov A.B., Borodin A.I./Rhodium catalysts for hydrogenation of benzene and its homologues in various solvents/*Petrochemistry*. 2010. 50(1). P. 48–50.
3. Shaimardan M. /Activated carbons and their use as transporters for benzene hydrogenation catalysts / *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2011. No. 2.

4. Hoa Thai Ma, Van Thi Thanh Ho, Nguyen Bao Pham, Dat Chi Nguyen, Kieu Thi Diem Vo, Hung Cam Ly, Tuan Dinh Phan. /Effect of the carbonization and activation process on the adsorption capacity of rice husk activated carbon/Vietnam Journal of Science and Technology. 2017. 55 (4).P. 485-493.
5. Sokolsky D.V. Hydrogenation in solutions. "Science" of the Kazakh SSR.–Almaty, 1979. –364s.
6. Bizhanov F.B. /Influence of hydrogen pressure on the kinetics and mechanism of hydrogenation of organic compounds in the liquid phase. /Tr. IOKE of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR. 1978. Vol.19. P.115–144.
7. Krylov O.V., Shub B. R. Nonequilibrium processes in catalysis. – M.: Chemistry, 1990, 288 s.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИСТЕМЫ Pb_2MgWO_6 - $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Шевченко Н.С., Гусев А.А.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
e-mail: shevchenko.2506@mail.ru*

Данная работа посвящена синтезу $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ с использованием высокоэнергетической механохимической активации и обжига в диапазоне температур 600-850°C. Синтез проводился согласно уравнению $(1-X) \text{Pb}_2\text{MgWO}_6 + (X) \text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$, где $X = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$; Различное содержание железа вводилось с целью исследования влияния его на структуру.

Введение

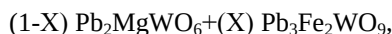
Благодаря своим уникальным свойствам пьезокерамика ферровольфрамата свинца со структурой перовскита широко применима в различных областях техники и считается одним из перспективных материалов. Например, для создания устройств записи, где запись производится электрическим полем, а считывание происходит с помощью магнитного поля, или наоборот. А также, для создания высоковольтных накопителей энергии (конденсаторов). Высокоэнергетическая механохимическая активация открывает возможность проведения синтеза в процессе активации и сокращение времени измельчения с десятков часов до десятков минут за счет активации со значительно более высокими уровнями энергии и частоты удара шаров из-за высокой скорости вращения барабанов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовались WO_3 , MgO , PbO , Fe_2O_3 , Li_2CO_3 квалификации "ч.". Во всех случаях оксид свинца вводился в избытке 3% вес. сверх стехиометрии для компенсации потерь в процессе спекания и карбонат лития 1% вес. для снижения электропроводности керамики [1,2]. При активации порошков использовалась планетарно-центробежная мельница АГО-2 со стальными барабанами и шарами диаметром 8 мм и массой 200 г (ускорение шаров 40g). Для предотвращения намола железа (которое может достигать 1-2 масс. %) проводили предварительную футеровку шаров и барабанов согласно патенту [3]. Образцы представляют собой таблетки $h = 2$ мм и $d = 10$ мм спрессованные под давлением 10 т/см^2 без пластификатора. Обжиг таблеток осуществлялся в печи ПВК-1,4-8. Скорость нагрева образцов 10°C/мин . Образцы охлаждались вместе с печью после ее выключения. Взвешивание осуществлялось на весах UW220H фирмы SHIMATZU с точностью 0,001 г, геометрические размеры определялись при помощи микрометра с точностью 0,01 мм. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился с помощью ДРОН-3 и D8ADVANCE (BRUKER).

Результаты и обсуждения

Синтез образцов проводился согласно уравнению:



где $X = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$.

После механохимической активации во всех значениях X формируется кубическая структура, но с различными пространственными группами. На дифрактограмме (рис. 1) показано, что при $X = 0.2$ формируется гранецентрированная кубическая структура (Fm-3m), а при $X = 0.4; 0.6; 0.8$ примитивная кубическая решетка (Pm-3m).

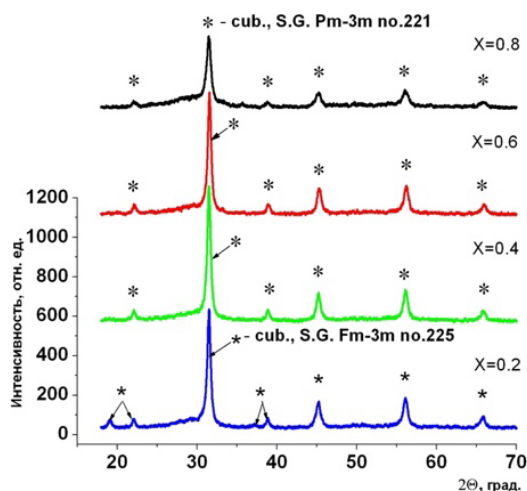


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов $X=0.2; 0.4; 0.6; 0.8$; после механохимической активации

На рис. 2 представлены дифрактограммы системы $(1-X) \text{Pb}_2\text{MgWO}_6 + (X) \text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$, где $X = 0.4$ и $X = 0.8$; после обжига от 600 до 850 °С. Во всем диапазоне температур обжига формируются кубические структуры с пространственными группами Pm-3m и Fm-3m. Символами на дифрактограммах отмечены основные рефлекссы, шлифованные образцы отмечены «h».

При $X = 0.2$ формируется структура с гранецентрированной кубической решеткой, которая после шлифовки образца сохраняется, что свидетельствует об однородности структуры образца по всему объему. У образцов, с увеличением значения X , начинает формироваться структура преимущественно с примитивной кубической решеткой.

На рис. 2а представлена дифрактограмма образца при $X = 0.4$ и обжиге при 600-850 °С. При 600 °С формируется Pm-3m, а с увеличением температуры обжига от 700-850 °С Fm-3m, которая после шлифовки сохраняется.

На рис. 2 б представлена дифрактограмма образца при $X = 0.8$ и обжиге 600-850 °С. В интервале температур обжига 600-800 °С формироваться структура Pm-3m.

Зависимость плотности образцов от температуры обжига и содержания X представлена на рисунке 3. Из анализа плотностей следует, что при всех значениях X , самые плотные образцы получены при 800 °С. С увеличением температуры обжига плотность образцов начинает снижаться.

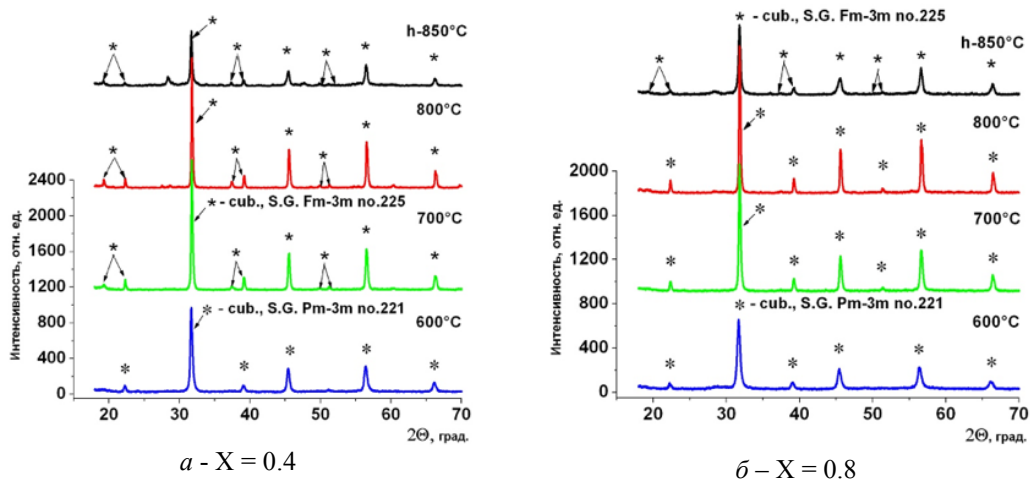


Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов после обжига от 600 до 800 °С и шлифованного образца после обжига при 850 °С с содержанием:
a – X = 0.2, *б* – X = 0.4, *в* – X = 0.6, *г* – X = 0.8

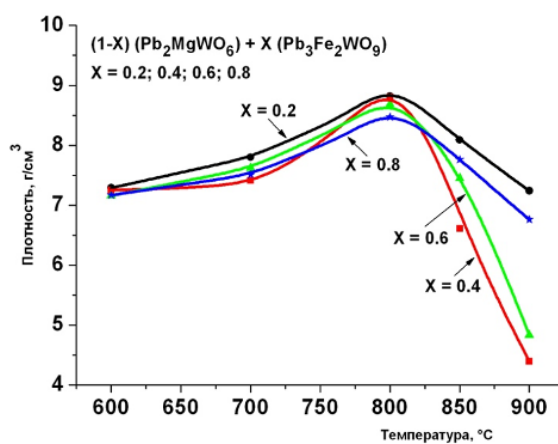


Рисунок 3 –График плотности образцов в диапазоне температур 600-900 °С

Заключение

При синтезе системы формируется твердый раствор Pb₂MgWO₆–Pb₃Fe₂WO₉ во всем диапазоне значений X. Из анализа плотности следует, что с увеличением значения X плотность образцов снижается, что связано с невозможность существования данных твердых растворов при более высоких температурах.

Литература

1. Gusev A. A., Raevskii P. et al. Chapter 2. The Effect of Mechanical Activation on the Synthesis and Properties of Multiferroic Lead Iron Niobate // Springer Proceedings in Physics. "Advanced Materials-Physics.Mechanics and Application". Cham: Springer International Publishing AG, 2014. V.152. P.15-26.
2. Shevchenko N.S., Gusev A.A. Mechanochemical synthesis of Pb_2MgWO_6 piezoceramics with alloying additives // MATEC Web of Conferences. 2021. V. 340, P. 7 doi: 10.1051/mateconf/202134001008
3. Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В., Изобретение SU1375328 A1 (В 02 С 17/08). 23.02.88. Бюл. №. 7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Муянов К.Д.^{1,2}, Дубинин Ю.В.¹, Языков Н.А.¹, Яковлев В.А.¹

¹Институт катализа СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск 630073, Россия, e-mail: mujanov.k.d@gmail.com

Известно, что энергетика оказывает огромное влияние на состояние окружающей среды. По данным Международного энергетического агентства на 2019 год от последствий загрязнения воздуха ежедневно умирает порядка 15000 человек в день. Эти загрязнения негативно влияют не только на биосферу, но и на окружающие нас технические объекты, приводя, например, к коррозии металлических конструкций.

С целью снизить количество потенциально возможных выбросов и их влияние на окружающую среду мировое сообщество стремится к увеличению доли использования различного вида возобновляемых источников энергии. При их использовании практически не образуются вредные выбросы и что самое главное их можно рассматривать как неисчерпаемые.

Одним из таких универсальных типов возобновляемых источников энергии является биомасса. Она представляет собой продукты жизнедеятельности растений, животных и человека. Для растительной биомассы считается, что в процессе фотосинтеза растения поглощают столько же углекислого газа, сколько образуется при его сжигании или естественном разложении. Помимо всего прочего биомасса является отходами сельскохозяйственной, деревообрабатывающей и пищевой промышленности и поэтому будучи потенциальным загрязнителем должна утилизироваться.

В Институте катализа им Г.К. Борескова СО РАН была разработана технология термической переработки разнообразных топлив и отходов в каталитическом реакторе кипящего слоя. Данная технология позволяет снизить температуру процесса относительно факельных или слоевых методов, а так же в значительной мере ликвидировать недостатки характерные для вышеперечисленных методов. Она основывается на использовании кипящего слоя частиц катализатора с совмещением тепловыделения и теплоотвода в едином псевдоожиженном слое при соотношении воздуха и топлива приближающемся к стехиометрическому. Правильно подобранный катализатор для данного процесса позволяет практически полностью окислить газообразные продукты переработки биомассы не допуская образование монооксида углерода и других загрязнителей, что позволяет упростить необходимую в дальнейшем схему очистки дымовых газов.

Таким образом, данная работа нацелена на изучение процесса переработки биомассы в реакторе кипящего слоя катализатора, оценки возможности использования различного рода

растительной биомассы в качестве потенциальных топлив и разработке схемы переработки (схема) в программах пакета aspenONE engineering (Aspen Plus, Aspen Hysys).

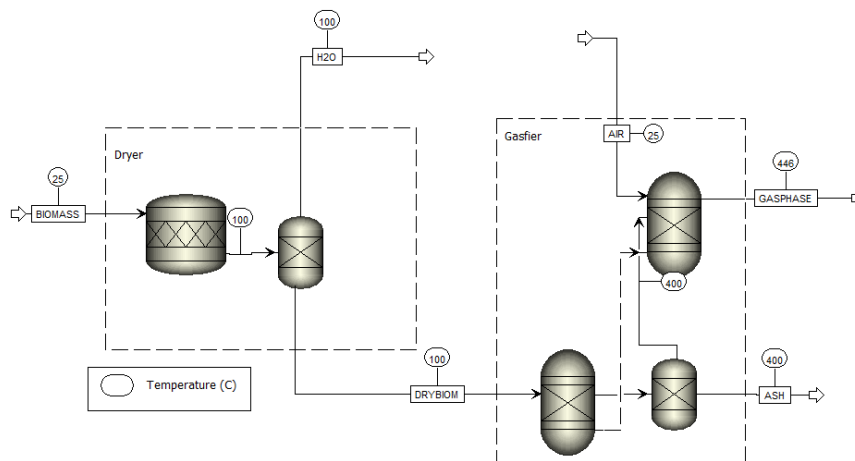


Схема переработки биомассы в пакете aspenONE

В работе проведен анализ исходных образцов растительной биомассы (мискантуса, скорлупы кедрового ореха и отработанного кофе) и продуктов их переработки в реакторе кипящего слоя при различных температурах (650, 700, 750 °C), анализ образующихся газообразных выбросов и сравнение получившихся результатов с расчетами проведенными для аналогичных условий в среде Aspen Plus.

СОЗДАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ К ИОНАМ СКАНДИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Жакслыкова Д.Р., Джумадилов Т.К.,

Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Республика Казахстан
d_zhakslykova@kbtu.kz

Аннотация

В настоящее время предприятия в Казахстане, добывающие уран методом подземного выщелачивания, не извлекают одновременно ценные компоненты. Кардинальной проблемой в этой области является отсутствие эффективной технологии, позволяющей извлекать скандий. Помимо этого, большим препятствием, с которым приходится сталкиваться при извлечении скандия из раствора для выщелачивания, является отделение скандия от других металлов, особенно таких, как железо, из-за их химического сходства. Разработка методов и технологий с использованием коммерчески доступных и эффективных сорбентов, открывает возможность селективного извлечения скандия из широкого спектра растворов. Это исследование сосредоточено на создании и оценке интерполимерной системы, которая поможет эффективно извлекать скандий из промышленных растворов. Для определения селективности полимерных систем по отношению к скандию используется интерполимерная система «гПАК (гидрогель полиакриловая кислота):гПЭИ (гидрогель полиэтилен-

имин)» на основе гидрогелей в различных мольных соотношениях. Интерполимерная система «гПАК:гПЭИ» (5:1) увеличивает сорбционную способность по ионам скандия на 6% по сравнению с исходным катионитом ПАК (6:0) и на 38% по сравнению с исходным анионитом ПЭИ (0:6) по причине перехода в высокоионизированное состояние за счет взаимной активации.

Ключевые слова: скандий, сорбция, десорбция, интерполимерная система, взаимная активация, редкоземельные элементы.

Введение

В настоящее время сорбция является наиболее распространенной гидрометаллургической технологией для промышленного выделения элементов с близкими химическими свойствами [1], что в полной мере относится к редкоземельным элементам (РЗЭ). Ионный обмен применялся для извлечения скандия еще с 1957 года, когда он был извлечен из смеси скандия, ванадия и титана с помощью Dowex 1. Адсорбированный скандий извлекали путем десорбции 0,1 М щавелевой кислоты ($C_2H_2O_4$) и 0,1 М соляной кислоты (HCl) [2]. Однако сорбционные технологии обладают некоторыми ограничениями. Поскольку большинство источников сырья, содержащих скандий, имеют кислую природу, катионные смолы являются основным выбором для извлечения [3]. Однако сообщалось также об использовании анионных смол для извлечения скандия. Тем не менее большинству смол не хватает высокой селективности по направлению к скандию. Следовательно, вместе со скандием адсорбируются другие РЗЭ, а также примеси. При элюировании наряду со скандием десорбируются также некоторые примеси, такие как алюминий [3], РЗЭ [4], торий [4] и железо [5]. Поэтому, на сегодняшний день особую актуальность представляют исследования, направленные на разработку технологий с использованием доступных и эффективных сорбентов, которые давали бы возможность селективно извлекать скандий в больших количествах из технологических растворов. Учитывая это, была определена селективная интерполимерная система «гПАК : гПЭИ» (5:1), увеличивающая сорбционную способность по ионам скандия на 6 % по сравнению с исходным катионитом ПАК (6:0) и на 38 % по сравнению с исходным анионитом ПЭИ (0:6).

Экспериментальная часть

Материалы

Исследования проводились в растворах 5-водного нитрата тулия (III) с химической формулой ($Tm(NO_3) \cdot 5H_2O$) (Химкрафт, Калининград, Россия), как источник ионов тулия в растворе, и сульфата скандия ($Sc_2(SO_4)_3$) (Реахим, Москва, Россия), как источник ионов скандия в растворе. Дополнительно были использованы реагент арсеназо III (Sigma Aldrich, Дармштадт, Германия) в виде порошка в качестве красящего реагента для определения концентрации скандия и тулия, хлорная кислота ($HClO_4$) (Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия) для приготовления стандартного раствора и гидроксид натрия (NaOH) (Sigma-Aldrich, Дармштадт, Германия) для понижения кислотности раствора. Объем растворов и реагентов, использованных в исследовании, показан в табл. 1.

Таблица 1

Объем растворов и реагентов, использованных для проведения экспериментов						
Материалы	Арсеназо(III)	$HClO_4$	NaOH	H_2O	$Sc_2(SO_4)_3$	$Tm(NO_3) \cdot 5H_2O$
Объем /мл	12	2	0,89	50	2000	2000

Методика

Методика определения ионов скандия в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III при реакции с ионами редкоземельных металлов (РЗМ) – скандия и тулия. Определение оптической плотности исходных растворов нитрата тулия, сульфата скандия и образцов, подвергающихся процессам сорбции и десорбции, для последующего расчета концентрации ионов тулия (III) и скандия (III) в растворе проводили с использованием спектрофотометра КФК-3КМ (Юнико-СИС, Санкт-Петербург, Россия).

Исследовательская работа включает два процесса: сорбцию и десорбцию. Сущность технологии извлечения скандия заключается в размещении сорбирующих полимеров на расстоянии 1–2 см в соль, извлекаемого металла. В разном мольном соотношении полимеров параллельно обрабатывается несколько порций солевого раствора в одном и том же объеме. В результате, в полимерную систему сорбируется часть скандия, которая находилась в растворе как показано на рис.1. С течением времени металлы сорбируются полимерами, уменьшая их содержание в растворах. Из каждого раствора спустя 1,3, 6, 24 и 48 часов отбирается по одной аликвоте с целью определения оптической плотности и остаточной концентрации металлов, находящихся в растворе. Полученные полимеры подвергаются десорбции в кислотной области рН (3,41), а полученный скандиевый концентрат далее отбирается для проведения анализа по определению оптической плотности спустя 72 часа.

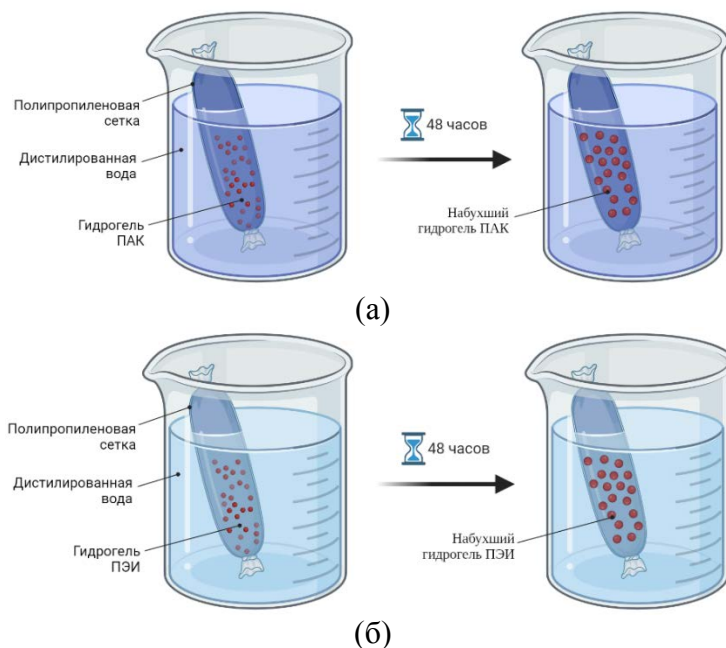


Рисунок 1 –Иллюстрация процесса сорбции и набухания полимерной системы (а) «ПАК»; (б) «ПЭИ» после взаимодействия в водном растворе

Определение остаточной концентрации ионов скандия и тулия

Для построения калибровочной кривой для каждого РЗМ были приготовлены растворы сульфата скандия и пентагидрата нитрата тулия с концентрациями 100 мг/л. После этого эти растворы были разбавлены до получения рабочих растворов с концентрациями 20 мг/л.

Аналитический сигнал (оптическая плотность, D) измеряли в каждом стандартном растворе с помощью спектрофотометра КФК-3КМ. Результаты измерений были использованы для построения калибровочной кривой в координатах аналитического сигнала, где оптическая плотность (D) по ординате и концентрация (C) по абсциссе. Измерения оптической плотности анализируемых растворов проводились при неизвестной концентрации ионов скандия Sc (III) и тулия Tm (III). Получив значения аналитического сигнала (D) и используя данные «intercept» и «slope» подготовленных калибровочных кривых согласно табл.2, была найдена неизвестная концентрация, соответствующая каждому сигналу.

Таблица 2

Значения intercept и slope для процессов сорбции и десорбции скандия, тулия и их смеси

Материалы	Sc ³⁺	Tm ³⁺	Sc ³⁺ *Tm ³⁺
Intercept (сорбция)	–0,004	-0,0202	0,0137
Slope (сорбция)	0,00414	0,00603	0,00332
Intercept (десорбция)	0,0026	–0,0751	0,0137
Slope (десорбция)	0,00364	0,00618	0,00332

Концентрация металлов находилась согласно формуле (1):

$$C = \frac{D - intercept}{slope},$$

где *intercept* – точка на оси Oy, через которую проходит наклон прямой $y = a + b \cdot x$ в соответствии с калибровочной кривой; *slope* – коэффициент b в $y = a + b \cdot x$ прямой на координатной плоскости калибровочной кривой численно равен тангенсу угла.

Значения *intercept* и *slope* определяются математическим вычитанием с помощью программного обеспечения Origin (OriginLab Corporation, Массачусетс, США). Графическое представление результатов представлено в разделе "Результаты и обсуждение".

Результаты и обсуждения

Изменение остаточной концентрации ионов скандия в зависимости от времени и в зависимости от молярных соотношений на протяжении 48 часов дистанционного взаимодействия интерполимерной системы «гПАК : гПЭИ» указано на рис.2а и рис.3а, соответственно. Сорбционная активность увеличивается со временем, и наиболее значительное увеличение параметра на этих кривых наблюдается в точке минимума (минимальная остаточная концентрация соответствует максимальной сорбции) при молярных соотношениях «гПАК : гПЭИ» 5 : 1 и 4 : 2 после 48 часов взаимодействия. Основной причиной высокой степени сорбции является высокая ионизация полимерных структур за счет их взаимной активации. Интерполимерная система «гПАК : гПЭИ» (5 : 1) и «гПАК : гПЭИ» (4 : 2) продемонстрировали увеличение сорбционной способности по ионам скандия на 6 % и 5 %, соответственно,

по сравнению с исходным катионитом ПАК (6 : 0). Аналогичным образом, те же интерполимерные системы «гПАК : гПЭИ» (5 : 1) и «гПАК : гПЭИ» (4 : 2) показали возрастание сорбционной способности на 38 % и 36 % по сравнению с исходным анионитом ПЭИ (0 : 6) после 48 часов взаимодействия.

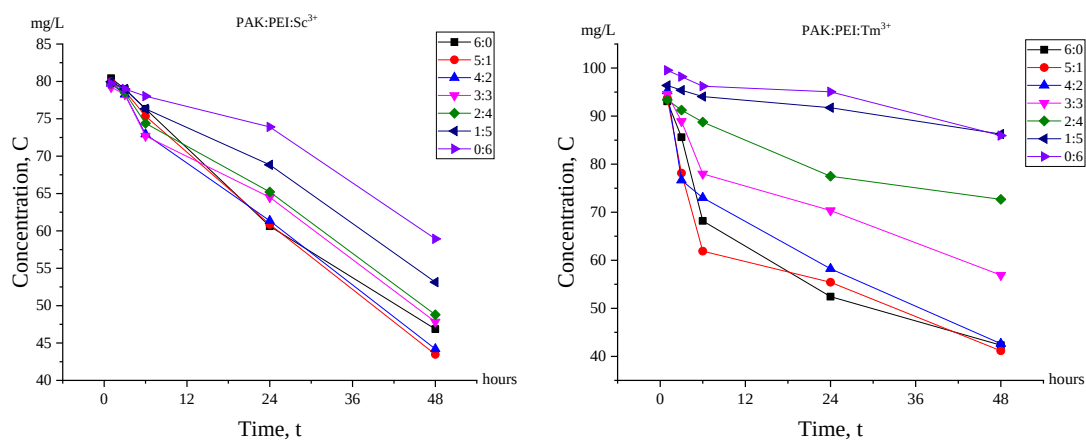


Рисунок 2 – Остаточная концентрация (C, mg/L) ионов (а) скандия и (б) тулия в растворе после сорбции в зависимости от времени

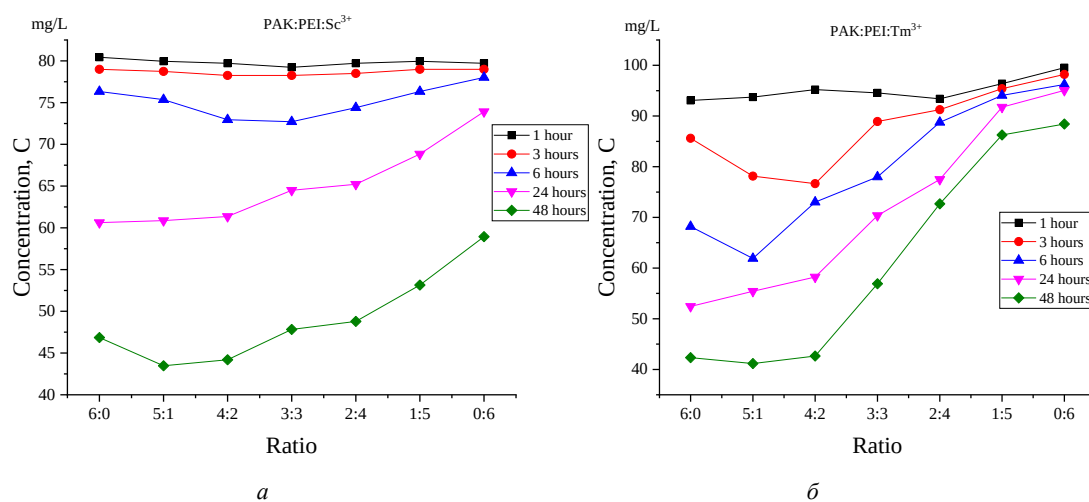


Рисунок 3 – Остаточная концентрация (C, mg/L) ионов (а) скандия и (б) тулия в растворе после сорбции в зависимости от мольных соотношений

Степень извлечения ионов тулия достигает максимальных значений через 48 часов дистанционного взаимодействия полимеров при мольном соотношении «гПАК : гПЭИ» (5 : 1). Однако сорбционная активность при мольных соотношениях «гПАК : гПЭИ» (6 : 0) и (4 : 2) находится в близких значениях. В соответствии с рис.2б и рис.3б, степень извлечения ионов тулия при соотношении (6 : 0) ниже на 2 %, а для (4 : 2) меньше по отношению к соотношению (5 : 1) на 2,5 %, что подтверждает небольшую разницу между степенью извлечения металла. Поскольку данная система не проявляет одинаковых свойств по отношению к ионам скандия и тулия и обладает низкой степенью сорбции, это делает ее не селективной для извлечения тулия.

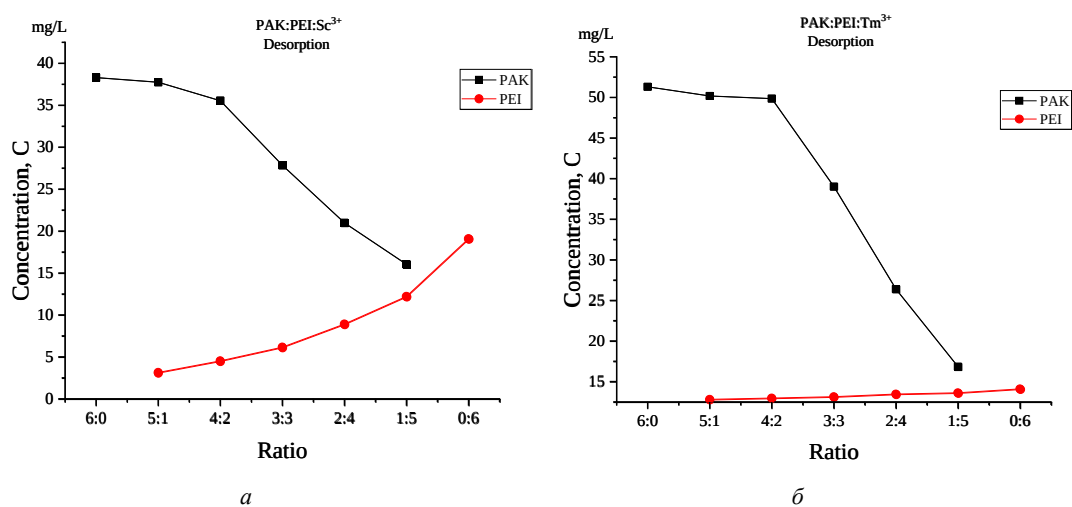


Рисунок 4 – Концентрация (C, mg/L) ионов (a) скандия и (б) тулия в растворе после десорбции в зависимости от времени

Кинетика десорбции ионов скандия, тулия азотной кислотой каждым индивидуальным гидрогелем представлена на рис.4а,б. Как видно из рисунка, резкое увеличение концентрации скандия и тулия наблюдается в соотношении «гПАК : гПЭИ» (4 : 2). После этого происходит дальнейшее увеличение, становящееся незначительным через 72 часа. Общая степень десорбции через 72 часов составляет для скандия 37 % и для тулия составляет 53 %.

Выводы и предложения

В результате дистанционного взаимодействия интерполимерной системы «гПАК:гПЭИ» происходит значительное повышение сорбционных свойств исходных макромолекул по сравнению с индивидуальными гидрогелями. Интерполимерная система «гПАК:гПЭИ» (5:1) увеличивает сорбционную способность по ионам скандия на 6 % по сравнению с исходным катионитом ПАК (6:0) и на 38 % по сравнению с исходным анионитом ПЭИ (0:6). Результатом дистанционного взаимодействия гидрогелей ПАК и ПЭИ в интергелевой системе потенциально может являться их переход в высокоионизированное состояние за счет взаимной активации, приводящей к значительному изменению их электрохимических и конформационных свойств. Полученные результаты указывают на то, что интергелевые системы на основе «гПАК:гПЭИ» являются селективными по отношению к скандию и могут быть

использованы для разработки высокоэффективных сорбционных технологий. Чтобы гарантировать эффективное извлечение скандия в промышленных масштабах, в следующей исследовательской работе следует изучить применимость системы в реальных условиях для достижения высокой селективности в условиях с различной температурой, давлением и электрохимическими параметрами насколько это возможно.

Литература

1. Джумадилов Т. К., Абилов Ж.А., Кондауров Р.Г., Химерсен Х., Ахылбекова М.А. Дистанционное взаимодействие гидрогелей в интергелевой системе гидрогель полиакриловой кислоты – гидрогель поли-2-метил-5-винилпиридина // Химический журнал Казахстана. – 2015. № 2. – С. 79–84
2. Уолтер Р.И. Анионообменные исследования Sc (III) и V (IV). Разделение скандия, титана и ванадия. Дж. Неорг. Нукл. хим. 1958, 6, 58–62.
3. Молчанова, Т.В.; Акимова, И.Д.; Татарников, А.В. Ионнообменные методы извлечения скандия из руд Томгора Депозит. В Русской Металлургии (Металлургия); Springer: Берлин/Гейдельберг, Германия, 2019 г.; стр. 674–679.
4. Смирнов, А.Л.; Титова С. М.; Рычков, В.Н.; Буньков Г.М.; Семенищев, В.С.; Кириллов, Е.В.; Свирский, И.А. Изучение скандия и сорбция тория из растворов выщелачивания урана. Дж. Радиоанал. Нукл. хим. 2017, 312, 277–283.
5. Смирнов Д. И.; Молчанова Т. В. Исследование сернокислотного сорбционного извлечения скандия и урана из красной руды. Шламы глиноземного производства. Гидрометаллургия. 1997, 45, 249–259.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК МАРГАНЦА НА СВОЙСТВА ГЕКСААЛЮМИНАТОВ БАРИЯ

Краснов Д.А.^{1,2}, Толочко Б.П.¹, Жданок А.А.^{*1,2}, Коротаева З.А.¹, Бердникова Л.К.¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

**E-mail: a-zhdanok@mail.ru*

Гексаалюминаты представляют собой семейство гексагональных алюминатных соединений с общей формулой $AB_xAl_{12-x}O_{19}$, где А обычно представляет собой крупный катион, например, Ва, Ла. Компонент В представляет собой переходный (Со, Сu, Fe, Мn, Ni и т.д.) или благородный металл (Ir, Pd, Rh, Ru и т.д.), который может частично или полностью замещать кристаллографические центры Al [1]. Эти материалы обладают стабильным фазовым составом до 1600 °С и исключительной стойкостью к спеканию и тепловому удару, что делает их привлекательными материалами для нескольких применений: катализаторы для высокотемпературных технологий, суперионные проводники, люминесцентные и лазерные материалы, керамика и другие [2].

Цель работы – исследование влияния механохимической активации (МА) и добавок марганца на свойства замещенного гексаалюмината бария.

Методика экспериментов и применяемые материалы. Для получения гексаалюмината бария (ГАБ) и замещенных алюминатов бария (ГАБ-1 и ГАБ-2) предварительно были подготовлены порошковые композиции с использованием механической активации в активаторе АГО-3 при 60г в течение 0,5; 1 и 1,5 минуты. Исходные компоненты для получения ГАБ – карбонат бария ($BaCO_3$) и гамма-оксид алюминия ($\gamma-Al_2O_3$) в стехиометрическом соотношении для получения состава $BaO \times 6Al_2O_3$. Для получения замещенных алюминатов

использовали добавки оксида марганца (III) (Mn_2O_3) в количестве 9,95 и 19,23 мас. %, что соответствует замещению 0.5 и 1 молей Al_2O_3 . Составы порошковых композиций представлены в табл. 1.

Образцы керамики изготавливали методом полусухого прессования формовочной массы при давлении 200 МПа (влажность порошковой композиции – 12%). Образцы сушили на воздухе в течение 24 часов, затем в сушильном шкафу при температуре 200 °С, далее подвергали термообработке в электропечи сопротивления ТК.16-1750.1Ф по режиму: скорость нагрева 200 °С/ч до 1600 °С, выдержка 2 ч при 1600 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Рентгенофазовый анализ полученной керамики (РФА) проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover, идентификацию рентгенограмм выполняли с помощью базы данных дифракционных стандартов ICDD PDF-2. Микроструктурные исследования проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) и микроскопа Hitachi TM1000 (Япония). Механические испытания проводили с использованием прессы ПЛГ-20 (рассчитывали среднее значение прочности при сжатии из трех-пяти измерений, МПа).

Таблица 1

Состав и условия мехобработки порошковых композиций

Состав	Состав, мас. %				Время МА, мин
	Образцы	$\gamma-Al_2O_3$, (ТУ 6-68-164-99)	$BaCO_3$, (ГОСТ 4158-80)	Mn_2O_3 (ТУ 2611-13-53249260-2000)	
ГАБ	1	79,96	25,80	-	0,5
	2				1
	3				1,5
ГАБ-1	4	70,71	24,89	9,95	0,5
	5				1
	6				1,5
ГАБ-2	7	62,09	24,04	19,23	0,5
	8				1
	9				1,5

Исследование керамических образцов. РФА показал, что фазовый состав образцов не зависит от времени механической активации исходной смеси компонентов. Для образцов из состава ГАБ (время МА 0,5; 1; 1,5 минуты) зафиксировано образование двух фаз алюмината бария $BaAl_{12}O_{19}$ и $Ba_{0.956}Al_{11}O_{17}$. Для образцов из составов ГАБ-1 и ГАБ-2 (время МА 0,5; 1; 1,5 минуты) зафиксировано образование трехфазных продуктов – помимо тех же фаз алюминатов бария присутствует марганецсодержащая фаза $BaMn_{0.12}Al_{1.88}O_4$.

По результатам SEM образцы керамики состава ГАБ имеют структуру, образованную кристаллитами различных форм и размеров (рис. 1). Морфология образцов составов ГАБ-1 и ГАБ-2 имеет отличие от образцов состава ГАБ – это частично сплавленные структурные элементы в основном гексагональной формы. По-видимому, образование таких структур при добавлении оксида марганца (III) способствует увеличению плотности и, соответственно, прочности керамики. Стоит отметить, что образцы, полученные из всех составов, но с большим временем МА (1,5 мин) имеют более плотную компоновку в отличие от образцов с меньшим временем МА.

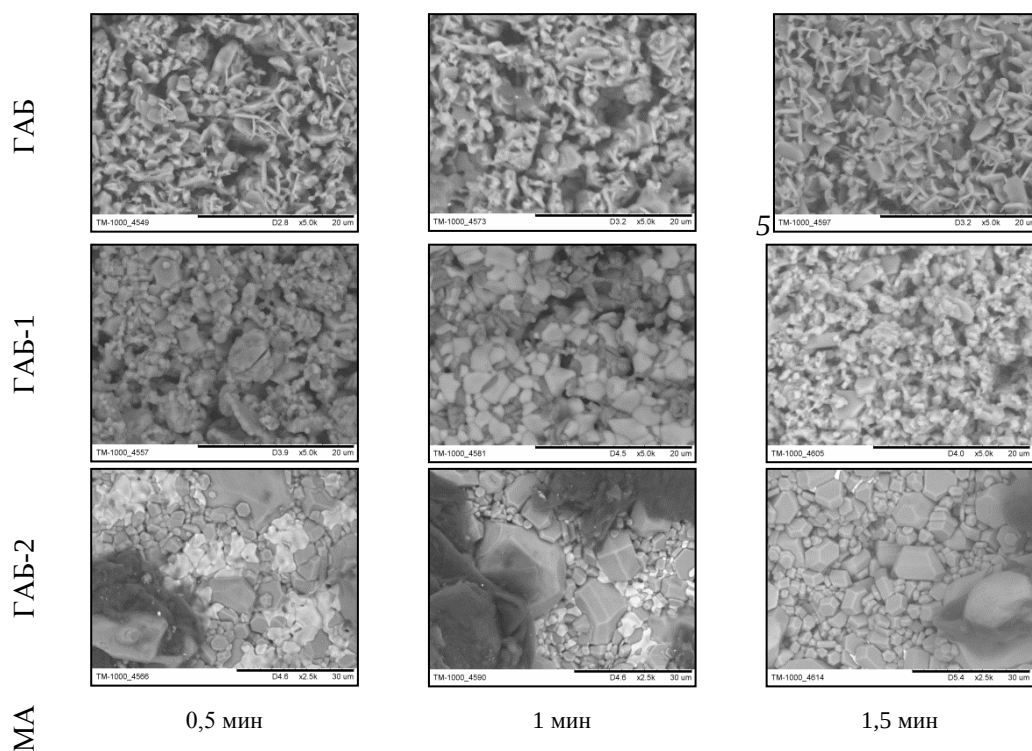


Рисунок 1 –Электронные микрофотографии образцов керамики, предварительная МА порошковых смесей 0,5; 1; 1,5 мин

На основании анализа физико-механических характеристик (табл. 2) было установлено, что увеличение времени МА приводит к увеличению плотности и прочности для образцов всех составов за исключением образцов ГАБ-2 со временем МА 1 и 1,5 минуты. Плотность образцов состава ГАБ увеличивается от 1,87 до 2,26 г/см³ (на 20,9 %), прочность при сжатии – от 24,9 до 172,3 МПа (на 590,9 %). Для образцов состава ГАБ-1 плотность увеличивается от 2,58 до 3,28 г/см³ (на 27,1 %), прочность при сжатии – от 131,4 до 374,0 МПа (на 184,7 %). Для образцов состава ГАБ-2 плотность образцов с увеличением времени МА незначительно снижается от 3,76 до 3,65 г/см³ (на 3,0 %). При времени МА ГАБ-2 0,5 и 1 минуту прочность образцов примерно одинакова, а при 1,5 минутах снижается до 255,1 МПа (на 91,2 %). Тем не менее, образцы состава ГАБ-2 (МА 0,5 и 1 мин), имеют самую высокую прочность при сжатии 468,1-487,6 МПа и плотность 3,76-3,67 г/см³ среди всех исследованных в работе образцов.

Закключение

Свойства образцов керамики на основе гексаалюминатов бария зависят как от состава исходной смеси, так и от времени её механической активации. Добавка оксида марганца в количестве 9,95 мас.% при МА 0,5-1,5 мин приводит к увеличению прочности в 2,2-5,3, плотности – в 1,38-1,45 раз; добавка в количестве 19,23 мас.% при МА 0,5-1 мин приводит к увеличению прочности в 6-19, плотности – 1,73-2,01 раза относительно ГАБ без добавки при тех же временах МА.

Таблица 2

Свойства образцов керамики

Образцы	Плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
1	1,87	24,9
2	2,12	81,5
3	2,26	172,3
4	2,58	131,4
5	3,09	267,8
6	3,28	374,0
7	3,76	468,1
8	3,67	487,6
9	3,65	255,1

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП по Соглашению 075-15-2021-1359 от 13.10.2021 г. (Внутренний номер 15.СИН.21.0015).

Литература

1. M. Gasperin, M.C. Saine, A. Kahn, F. Laville, A.M. Lejus, Influence of M²⁺ ions substitution on the structure of lanthanum hexaaluminates with magnetoplumbite structure, J. Solid State Chem., 54, (1984), 61-69. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90131-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90131-2)
2. G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti, (1997). Preparation and characterization of hexaaluminate materials for high-temperature catalytic combustion. 85-113. In: J.J. Spivey (ed) Catalysis, Vol. 13, The Royal Society of Chemistry.

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Сасыкова Л.Р.^а, Досумова Б.Т.^а, Илмуратова М.С.^а, Мұқталы Д.^а, Шакиева Т.В.^а,
Байжомартов Б.^а, Сасыкова А.Р.^б, Абильдин Т.С.^а**

^аКазахский национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, 050040, Казахстан

^бКолледж Международной Академии Бизнеса, Алматы, 050000, Казахстан
ilmuratova97@mail.ru

Многие водоемы загрязняются фенольными сточными водами в результате производственной деятельности нефтехимических и нефтеперерабатывающих заводов, целлюлозно-бумажных комбинатов, предприятий химической промышленности, вырабатывающих фенол или использующих его для синтеза других веществ; заводами и фабриками фармацевтической и лесохимической промышленности; предприятий по производству строительных материалов, резины, клеев, пластиков, пестицидов, фенолформальдегидных смол [1]. Даже изготовление ушных капель и средств для полоскания рта вносит свой негативный вклад в загрязнение сточных вод соединениями фенола. При содержании фенола выше 1 г/л водный раствор считается токсичным. Содержание фенола нарушает органолепти-

ческие показатели воды уже при концентрации 0,2 мг/л. Фенол – это один из промышленных загрязнителей, достаточно токсичен для животных и человека, губителен для многих микроорганизмов, поэтому промышленные сточные воды с высоким содержанием фенола плохо поддаются биологической очистке. Жидкий фенол при попадании на кожу вызывает ожог, а газообразный фенол вызывает раздражение слизистой оболочки дыхательных путей, и при длительном воздействии фенол-содержащие соединения разрушают печень.

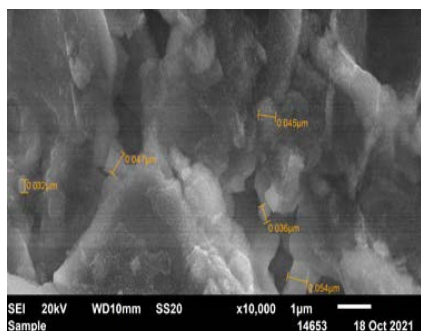
Проблема загрязнения водоемов фенолами до настоящего времени является нерешенной. Обесфеноливающие установки выделяют большое количество остаточного фенола, а доочистка фенольных сточных вод еще недостаточно внедрена в практику. Эффективная очистка воды от фенола для уменьшения или максимального предотвращения попадания фенолов в производственную и питьевую воду является чрезвычайно актуальной задачей[2]. Отличные результаты очистки производственных сточных вод от фенола дает применение катализаторов. Для удаления фенолов из сточных вод могут быть применены каталитические системы на основе различных металлов, угольные и титаносиликатные композиты. Многообещающими катализаторами являются нанодисперсные каталитические системы для очистки производственных вод от органических примесей, включая фенольные соединения. Такие катализаторы могут обеспечивать высокую скорость окисления фенольных загрязнителей, эффективное окисление органических соединений с различными функциональными группами. Катализаторы на основе различных металлов и оксидов металлов и нанесенных систем, магнитные композиты на основе оксидов металлов показывают хорошую эффективность в окислении фенола кислородом [3, 4].

Данная работа нацелена на создание магнитных нанокатализаторов для эффективного окисления органического загрязнителя воды-фенола и его производных. Магнитные нанокатализаторы были синтезированы методом химического соосаждения солей соответствующих солей, например, в случае железосодержащих - солей 2х-, 3-х-валентного железа. Соосаждение происходит в две стадии: вначале - зарождение кристаллов (при достижении критического пересыщения), вторая стадия - медленный рост зародышей через процесс диффузии растворенных веществ к поверхности кристалла. Эти две стадии должны быть разделены для того, чтобы избежать появления кристаллов в период роста[5]. Для повышения каталитической активности системы в реакции окисления допировали поверхность магнетита с помощью соли нитрата кобальта. После этого CoFe_2O_4 подвергались стабилизации путем добавления поверхностно-активного вещества-полиэтиленимина (ПЭИ). Состав и структура синтезированных катализаторов были определены современными физико-химическими методами (СЭМ, Мёсбауэр и ИК-Фурье спектроскопия) (рис.1).

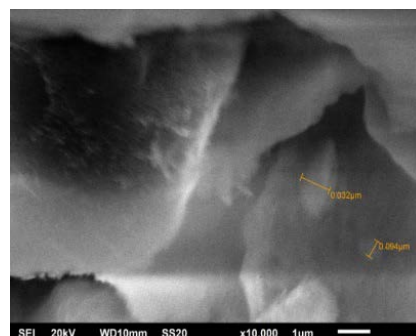
Реакции окисления фенола кислородом проводили на установке со стеклянным термостатированным реакторе типа «утка» при начальной концентрации фенола 0,003 моль/л. Пробы, отбираемые во время опыта, анализировали на содержание фенола и бензохинона методами УФ и ИК спектроскопии. В ИК-спектре раствора фенола наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний группы ОН (3394cm^{-1}). Кроме того, полоса в области 1242 cm^{-1} показывает наличие валентных колебаний С–О групп фенола.

Полоса в области 1678 cm^{-1} и интенсивная полоса в области 1646 cm^{-1} указывают на наличие колебаний связей С=О карбонильной группы бензохинона. Полосы 1366 cm^{-1} и 1310 cm^{-1} могут показывать наличие колебаний С–Н и С–С связей хинонового кольца – в составе продукта окисления фенола.

Таким образом, предварительные результаты по испытанию разработанных наноманитных композитов на основе железа и кобальта в процессе окисления фенола в водных растворах дают положительные прогнозы по использованию катализаторов подобного состава для окисления органических примесей в воде.

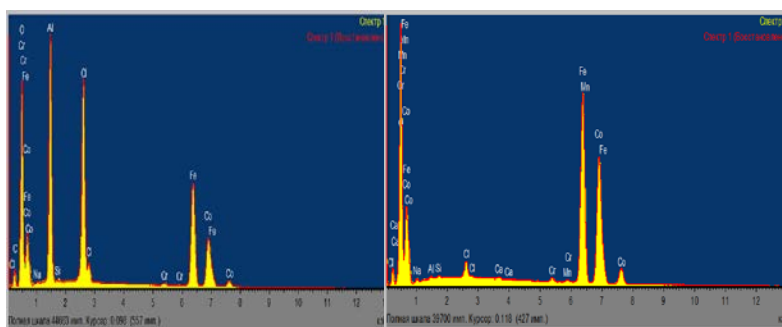


a



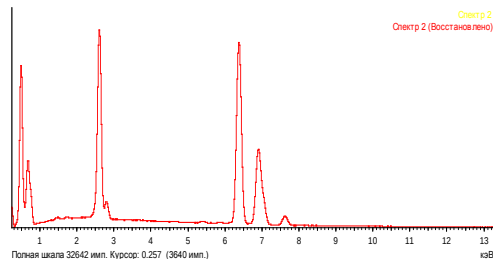
б

Рисунок 1 – СЭМ рисунки катализаторов: *a*) CoFe_2O_4 ; *б*) $\text{Fe-Co/Al}_2\text{O}_3$



a

б



в

Рисунок 2 – Рентгенофлуоресцентный спектр образцов:
a) $\text{Fe-Co/Al}_2\text{O}_3$; *б*) CoFe_2O_4 ; *в*) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ПЭИ}$

Благодарности

Выражаем искреннюю благодарность за безвозмездное финансирование исследований Комитетом науки МОН РК Грант № AP09260687 «Технология извлечения и утилизации токсичных соединений промышленных сточных вод».

Литература

- 1.Environmental impacts of hazardous waste, and management strategies to reconcile circular economy and eco-sustainability / Z. Zhang [et al.] // Science of The Total Environment. 2022. № 807. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.150856
- 2.Selective oxidation of simple aromatics catalyzed by nano-biomimetic metal oxide catalysts: a mini review / W. H. Wana [et al.] // Frontiers in Chemistry. 2020. № 8. doi:10.3389/fchem.2020.589178
- 3.Oxidative destruction of phenol on Fe/SiO₂ catalysts / O. D. Arefieva [et al.] // Water Sci Technol Water Supply. 2020. № 81(10). P. 2189-2201. doi:10.2166/wst.2020.277.
- 4.New catalysts for toluene oxidation technology in the liquid phase / Zh. Kh. Tashmukhambetova [et al.] // Materials Today: Proceedings. 2020. № 31(3). P. 529-531. doi:10.1016/j.matpr.2020.06.141
- 5.Synthesis, Characterization of magnetic composites and testing of their activity in liquid-phase oxidation of phenol with oxygen / B.T. Dossumova [et al.] // ChemEngineering. 2022. № 6(5). doi:10.3390/chemengineering6050068

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОАЛМАЗОВ КАК СПОСОБ ВЛИЯНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Алексеев Д.В.^{1,2}, Матейшина Ю.Г.^{1,2}, Уваров Н.Ф.^{1,2,3}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

³Новосибирский государственный технический университет
e-mail: d.alekseev1@list.ru

Наноалмазы – уникальная углеродная добавка, имеющая множество областей применения. В настоящее время в базах данных имеется множество публикаций по их применению в полировальных композициях, медицине и др. Тем не менее, использование такого материала в качестве добавки к твердым электролитам в электрохимических источниках тока освещено недостаточно.

Первые исследования по приготовлению композиционных твердых электролитов типа «Ионная соль – наноалмазы» показали, что детонационные наноалмазы могут выполнять роль инертной добавки в таких системах за счет своей высокой удельной поверхности (320 м²/г) и термической стабильности (температура начала графитизации около 500°C)[1,2].

Дальнейшее увеличение проводимости можно ожидать за счет улучшения адгезии между компонентами композита. Предполагается, что, влияя на поверхностный функциональный слой наноалмазов, можно улучшить контакт между ионной солью и инертной добавкой, тем самым добившись увеличения проводимости в несколько раз [3].

В данной работе были проведены как окислительная жидкофазная и газофазная, так и восстановительная газофазная функционализации наноалмазов. Было отмечено, что жидкофазная функционализация приводит к уменьшению удельной поверхности, а в следствии и проводимости, композитов, тогда как газофазная – к ее увеличению, что также отмечается на росте удельной проводимости композиционных твердых электролитов на их основе. Подробно результаты работы рассматриваются в докладе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (№ 121032500065-5).

Литература

1. Alekseev D.V., Mateyshina Y.G., Uvarov N.F. Transport Properties of LiClO_4 -Nanodiamond Composites // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. P. 1037–1045.
2. Mateyshina Y.G., Alekseev D.V., Uvarov N.F. The effect of the nanodiamonds additive on ionic conductivity of silver iodide // Materials Today: Proceedings. 2020. V. 25. P. 373–376.
3. Mateyshina Y.G., Alekseev D.V., Uvarov, N.F. Ionic Transport in CsNO_2 -Based Nanocomposites with Inclusions of Surface Functionalized Nanodiamonds // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 414.

СИНТЕЗ ЛИТИЕВЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Алексеев Д.В.^{1,2}, Тянь Я.¹, Хуснутдинов В.Р.², Уваров Н.Ф.^{1,2,3}

¹Новосибирский государственный университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

³Новосибирский государственный технический университет

e-mail: d.alekseev1@list.ru

Литиевые гранаты (LLZO) – твердые электролиты с высокой проводимостью по ионам лития. Помимо этого, они обладают такими преимуществами как химическая и термическая стабильность, механическая прочность и широкий диапазон рабочих напряжений. LLZO имеет две кристаллические формы: с кубической и тетрагональной структурой. LLZO с кубической структурой имеет высокую общую ионную проводимость (порядка 10^{-4} См/см). LLZO с тетрагональной структурой (t-LLZO) является термодинамически стабильной фазой при комнатной температуре и имеет более низкую общую ионную проводимость (порядка 10^{-6} – 10^{-5} См/см). Для стабилизации высокопроводящей кубической фазы граната можно провести модификацию путем допирования различными элементами (Al, Ga, Nb, Y и т.д.) [1].

В данной работе для синтеза LLZO был использован высокотемпературный твердофазный метод. Исходные порошки оксидов смешивали и гомогенизировали в спирте в бисерной мельнице с шарами из циркониевой керамики. Для приготовления керамических образцов далее проводили спекание при температуре 1230 °С в течение 6 часов.

Анализируя годографы импеданса керамических образцов, можно сказать, что большой вклад в общую проводимость вносит высокое межзеренное сопротивление, а на высоких частотах при низкой температуре наблюдается проявление высокой объемной проводимости, соответствующей кубической фазе граната с $E_a = 0.19$ [2].

Целью данной работы является уменьшение межзеренного сопротивления путем добавки полиэтиленоксида (PEO) и ионогенной соли (LiBF_4).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (№ 121032500065-5)

Литература

1. He K., Chen C., Fan R., Liu C., Liao C., Xu Y., Tang J., Li R.K.Y. Polyethylene oxide/garnet-type $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$ composite electrolytes with improved electrochemical performance for solid state lithium rechargeable batteries // Composites Science and Technology. 2019. V. 175. P. 28–34.
2. Liu K., Wu M., Wei L., Lin Y., Zhao T. A composite solid electrolyte with a framework of vertically aligned perovskite for all-solid-state Li-metal batteries // Journal of Membrane Science. 2020. V. 610. P. 1–7.

МОДИФИКАЦИЯ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ

Ахмадулина Ю.А.

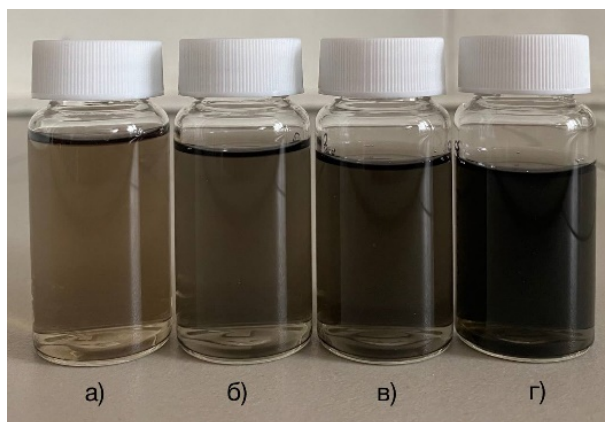
*Новосибирский государственный технический университет, yulia.akhmadulina@yandex.ru
Научный руководитель: Сысоев В.И.*

Углеродные нанотрубки (УНТ) известны своими структурными, механическими и электронными свойствами, пригодными для широкого спектра применения в различных областях деятельности. Так как нанотрубки являются поверхностными структурами, то вся их масса заключена в поверхности слоев, что определяет большую удельную площадь поверхности, а это, в свою очередь, задает особенности их электрохимических и сорбционных характеристик. Высокая чувствительность электронных характеристик к присутствию молекул, сорбированных на поверхности, делают УНТ перспективной основой для создания сенсоров[1]. Газовый сенсор является устройством, избирательно реагирующим на данный анализит за счет адсорбции или прохождения химической реакции. Газовые датчики широко используются для определения низких концентраций легковоспламеняющихся, взрывоопасных или токсичных газов, контроля влажности воздуха и мониторинга загрязнения окружающей среды. Одностенные УНТ (ОУНТ) в форме тонких пленок используются в качестве датчика влажности. Появление эффекта влажности в пленках ОУНТ может быть вызвано допированием/поляризацией нанотрубки при адсорбции молекул воды или модификации контактов между нанотрубками. Относительный вклад этих факторов в изменение сопротивления пленки и их зависимость от относительного давления воды могут различаться в зависимости от толщины пленки и функционального состава.

Функционализация поверхности УНТ – это способ адаптировать чувствительность и селективность сенсоров на основе УНТ к конкретным анализитам. Разделяют два типа функционализации: ковалентная, с образованием химической связи между нанотрубкой и функциональной группой, и нековалентная, при которой не происходит химического взаимодействия между УНТ и другой молекулой.

В данной работе представлена химическая процедура для ковалентной функционализации ОУНТ азот-содержащими группами для применения в газовых сенсорах. Прямое аминирование ОУНТ не приводит к присоединению небольшого количества азот-содержащих групп к краевым атомам углерода. В связи с этим была использована двухступенчатая функционализация ОУНТ, которая включает в себя фторирование с последующим замещением фтор-групп на аминогруппы. Фторирование ОУНТ проведено при комнатной температуре с использованием смеси BrF_3/Br_2 в качестве фторирующего агента. Фторированные ОУНТ подвергали отжигу в атмосфере аммиака при температурах 200, 400 и 600 °С. Термическая обработка в среде аммиака приводит к дефторированию ОУНТ и замещению фтор-групп на аминогруппы. Образцы были охарактеризованы с помощью таких методов, как спектроскопия комбинационного рассеяния света; инфракрасная спектроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. По результатам этих методов можно сказать, что после отжига фторированных ОУНТ в атмосфере аммиака, фтор удаляется и замещается на аминогруппы.

Для получения тонких пленок ОУНТ использовали методику вакуумного фильтрования суспензии на мембране из нитрата целлюлозы. Пленку ОУНТ переносили на целевую подложку (с использованием горячего прессования под нагрузкой 1 кг/см² и при температуре 120 °С в течение 20 минут). После этого мембрану растворяли в ацетоне, промывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.



Снимок – Суспензии в водном растворе додецилсульфата натрия (а) фторированных ОУНТ и (б–г) фторированных ОУНТ, отожжённых при 200, 400 и 600°C в атмосфере аммиака

Изучение сенсорных свойств по отношению к влажности проводили при циклическом воздействии влажного воздуха на образец. Стандартный цикл испытаний состоял из двух стадий: (1) воздействие влажного воздуха в течение 5 минут для записи электрического отклика, (2) регенерация сенсора посредством продува сухим воздухом 5 минут для возвращения его к исходному состоянию.

Фторирование приводит к увеличению величины отклика на воздействие паров воды по сравнению с исходными ОУНТ, что связано с химической модификацией их поверхности. Проведено сравнение электрического отклика ОУНТ, модифицированных фтор- и амино- группами. Увеличение температуры отжига в атмосфере аммиака приводит к уменьшению сигнала и изменению характера кривой отклика и регенерации. Все датчики работают при комнатной температуре и имеют хорошую стабильность. Результаты исследований указывают на хорошие перспективы углеродных нанотрубок для создания датчиков влажности.

Литература

1. Запорожкова И.В., Борознина Н.П., Пархоменко Ю.Н., Кожитов Л.В. Сенсорные свойства углеродных нанотрубок // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2017. – Т. 20, №1. – С. 5–21.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА ФОМИРОВАНИЕ Fe-Cu-КОМПОЗИТОВ ИЗ ФЕРРИТА МЕДИ (II)

Висурханова Я.А., Иванова Н.М., Соболева Е.А., Бейсенбекова М.Е.

*Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан,
100008, г. Караганда, ул. Алиханова, д. 1
e-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru*

С целью получения железосодержащих биметаллических композитов и применения их в качестве катализаторов, чаще всего, проводят термическое восстановление ферритов переходных металлов с использованием различных восстановителей (водорода, метана, оксидов

углерода) при температурах 200–1100 °С. В выполненных нами исследованиях по синтезу ферритов меди [1], никеля [2] и никеля-меди [3] методом соосаждения солей металлов гидроксидом натрия было установлено влияние остаточных количеств полимера и NaOH после их отделения с фильтратом на частичное восстановление катионов металлов в ходе термической обработки и более полное – в электрохимической системе. В данной работе представлены результаты исследований влияния полимера, полиэтиленгликоля (ПЭГ), на способность термического и электрохимического восстановления феррита меди (II) (CuFe_2O_4), полученного методом пиролиза полимерно-солевых композиций, с образованием Fe-Cu композитов и их электрокаталитические свойства.

Образцы феррита меди были синтезированы термической обработкой (ТО) приготовленной смеси прекурсоров, состоящей из нитратов меди (II) и железа (III) в 3% водном растворе ПЭГ после выпаривания. Все высушенные темно-коричневые порошки подвергали термической обработке при 500, 700 и 900 °С в течение 2 ч. Для сравнения были синтезированы также образцы феррита меди без применения полимера методом соосаждения и последующей термической обработкой. Все полученные образцы насыщались водородом в электрохимической ячейке, в ходе которого осуществлялось электрохимическое восстановление. Эксперименты были проведены в водно-щелочной среде католита при силе тока 2,5 А и температуре 30 °С и нанесении полученных образцов феррита меди (массой 1 г) на поверхность медного катода (анод – Pt-сетка). Электрокаталитические свойства восстановленных ферритов металлов были исследованы в электрогидрировании 5-нитро-салициловой кислоты (5-НСК).

Фазовые составы образцов феррита меди были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker) с использованием CuK_α -излучения. Согласно результатам РФА, в составе всех термически обработанных образцов феррита меди (без полимера) присутствуют кристаллические фазы феррита меди (II) с соответствующими пиками высокой интенсивности на рентгенограммах и оксида меди (II) с пиками малой интенсивности. В электрохимической системе происходит восстановление катионов железа и меди из CuFe_2O_4 в разных соотношениях: $\text{Fe}^0 < \text{Cu}^0$ (500°C), $\text{Fe}^0 \leq \text{Cu}^0$ (700°C) и $\text{Fe}^0 > \text{Cu}^0$ (900°C). Кроме того, в образующихся металлокомпозитах дополнительно присутствуют кристаллические фазы куприта Cu_2O , остаточного феррита меди CuFe_2O_4 (или магнетита, Fe_3O_4).

Термическая обработка при 500 и 700 °С образцов феррита меди, синтезированного с добавлением ПЭГ, приводит к образованию кристаллических фаз CuFe_2O_4 , а также оксидов металлов – CuO и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с пиками невысокой интенсивности на рентгенограмме (рис. 1, 1а и 2а). Особенностью образца CuFe_2O_4 + ПЭГ (900 °С) является присутствие в его составе кристаллических фаз чистого феррита CuFe_2O_4 без дополнительных включений (рис. 1, 3а).

После электрохимических экспериментов в составе этих же образцов появляются кристаллические фазы металлического железа (Fe^0) и меди (Cu^0), и остается феррит меди (или магнетит) в небольших количествах (рис. 1, 1б и 2б). Согласно относительным интенсивностям пиков металлов на рентгенограммах всех композитов CuFe_2O_4 + ПЭГ после электрогидрирования 5-НСК, железа содержится в образующихся композитах существенно больше, чем меди. То есть, из всех термически обработанных образцов феррита меди, полученного с добавлением ПЭГ методом пиролиза полимерно-солевой композиции, образуются Fe-Cu-композиты с преобладанием железа, и температура ТО большого влияния на соотношение восстановленных металлов не оказывает, как это было установлено для феррита меди, синтезированного методом соосаждения без добавок полимера.

Выполненными экспериментами по электрокаталитическому гидрированию 5-НСК установлено, что все полученные Fe-Cu-композиты проявляют каталитическую активность в

исследуемом процессе, повышая скорость гидрирования в 2 и более раза по сравнению с электрохимическим восстановлением 5-НСК на неактивированном катоде. Степень превращения 5-НСК (или её конверсия) достигает 98–100 %.

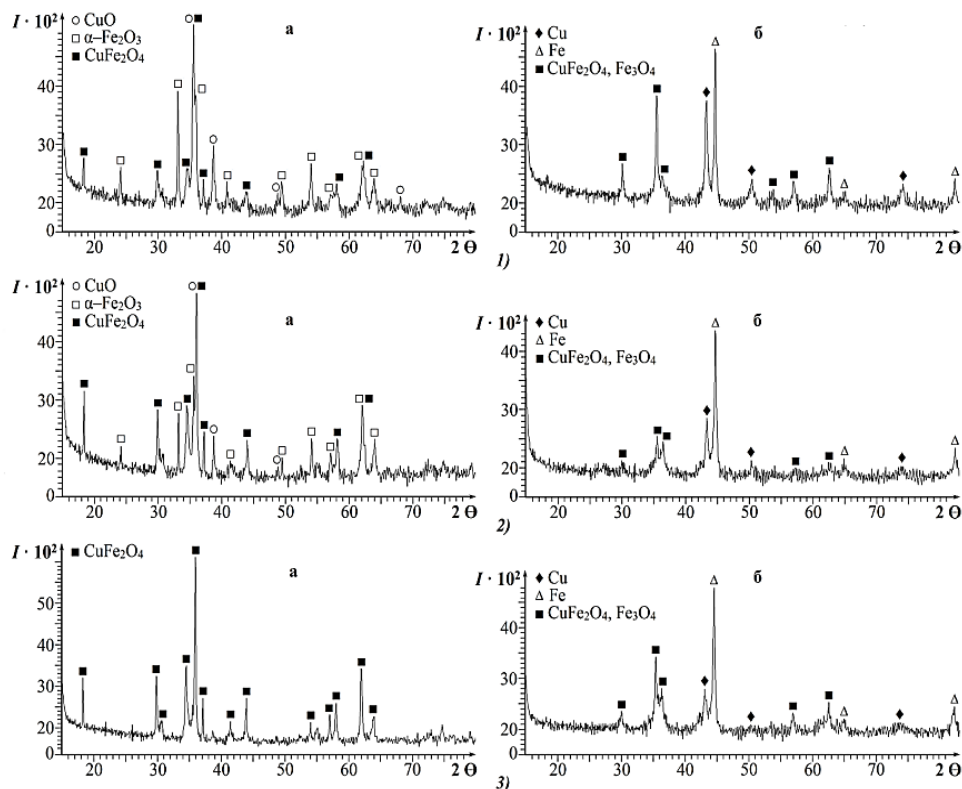


Рисунок 1 – Фазовые составы образцов CuFe_2O_4 + ПЭГ, термически обработанных при 500 °C(1), 700 °C(2) и 900 °C(3) (а), и после электрогидрирования 5-НСК (б)

Основным продуктом гидрирования 5-НСК является 5-аминосалициловая кислота, которая имеет большое практическое значение и применяется в синтезе ряда лекарственных препаратов.

Литература

1. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Мулдахметов З.М. Электрохимическое получение Fe-Cu-композиов на основе феррита меди (II) и их электрокаталитические свойства // Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – С. 579-590.
2. Vissurkhanova Ya.A., Soboleva E.A., Ivanova N.M., Muldakhmetov Z.M. Thermal and electrochemical reduction of nickel (II) ferrite under the influence of polymer stabilizers // Bulletin of the University of Karaganda-Chemistry. – 2020. – Vol. 98, № 2. – P. 42-50.
3. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А. Влияние полимерного стабилизатора на способность феррита никеля-меди к восстановлению // Известия АН. Серия хим. – 2020. – № 8. – С. 1428-1435.

НЕСТОХАСТИЧЕСКАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕКОНСТРУКЦИИ СОСТАВА СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Глазов Н.А., Загоруйко А.Н.

*Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
glazov@catalysis.ru*

Стохастическая реконструкция, а также её вариация в связке с методом максимизации энтропии (В данном контексте понимается информационная энтропия, и это никак не связано с энтропией молекул) позволяют описать состав сложных углеводородных смесей, что является полезной альтернативой методу псевдокомпонентов для описания сырья при моделировании кинетики.

Существенным недостатком данного подхода является время необходимое для нахождения оптимальных параметров распределения. Эта проблема была частично решена при использовании объединённого метода стохастической реконструкции и максимизации энтропии, однако этот метод всё ещё требует достаточно «хорошего» начального приближения (т.е. такого начального приближения, при котором задача максимизации энтропии может быть успешно решена) для успешной работы.

Главной проблемой при поиске параметров модели является стохастическая природа метода. При каждом вычислении свойств смеси значения изменяются, что делает применение методов оптимизации на основе производной затруднительным.

Решить эту проблему позволяет уход от стохастичности при вычислении свойств. При этом, предлагаемый метод всё ещё использует базовые идеи стохастической реконструкции об описании молекул как комбинации независимо (в известной мере) распределённых структурных атрибутов.

Естественно, количество всех возможных молекул, предлагаемых используемой схемой, может быть астрономическим, однако стоит принять во внимание методы групповых вкладов зачастую не способны различать многие молекулы. Это позволяет заметно сократить количество рассматриваемых структур.

В проделанной работе, этот факт позволил сократить количество уникальных молекул до ~ 42600 штук. Это число может показаться большим, но на самом деле это даже меньше, чем часто выбираемое значение неуникальных молекул при проведении стохастической реконструкции (порядка 50 000).

Отличие предлагаемого метода от классической стохастической реконструкции заключается в том, что вместо генерации некоторого (наперёд заданного) большого числа молекул пользуясь схемой распределений, происходит генерация всех различимых молекул. В классическом варианте каждая сгенерированная молекула получает равную мольную долю в смеси. В предлагаемом нестохастическом методе вероятности появления этих молекул выполняют функцию мольных концентраций. Довольно просто видеть, что классический метод сведётся к предлагаемому при увеличении числа генерируемых молекул до бесконечности.

Главным преимуществом нестохастического подхода является то, что, возможно начиная с случайных величин для параметров довольно быстро (1-2 итерации метода Ньютона) получать достаточно хорошие начальные приближения, с которыми предложенный ранее эвристический метод поиска параметров будет работать.

Использование вероятностей в качестве мольных долей компонентов хорошо работает с методом максимизации энтропии, позволяя перейти от количества молекул к количеству уникальных молекул, не теряя изначального распределения компонентов в смеси. Таким образом, нет необходимости генерировать молекулы для этой стадии.

После двух итераций метода Ньютона начиная от случайного набора параметров расчётная кривая имитированной дистилляции начинает напоминать образец (рис.1 а) и этого хватает что бы метод максимизации энтропии начал работать. Использование SR-REM (стохастическая реконструкции с максимизацией энтропии) позволяет заметно приблизить расчётные свойства состава к экспериментально измеренным. Это позволяет воспользоваться ранее предложенным методом и на основе улучшенного состава найти параметры для SR (стохастической реконструкции). Применение SR-REM к полученному начальному приближению можно видеть на рис.1(б). После 5 итераций расчётные свойства, вычисленные с помощью метода SR, достигают минимума (рис.1(в)). Полученный набор параметров может быть использован, например для нахождения распределения групп компонентов по температурам кипения. На рис.1(г) можно видеть кривые распределения массы, полученные с помощью взвешенной ядерной оценки плотности распределения.

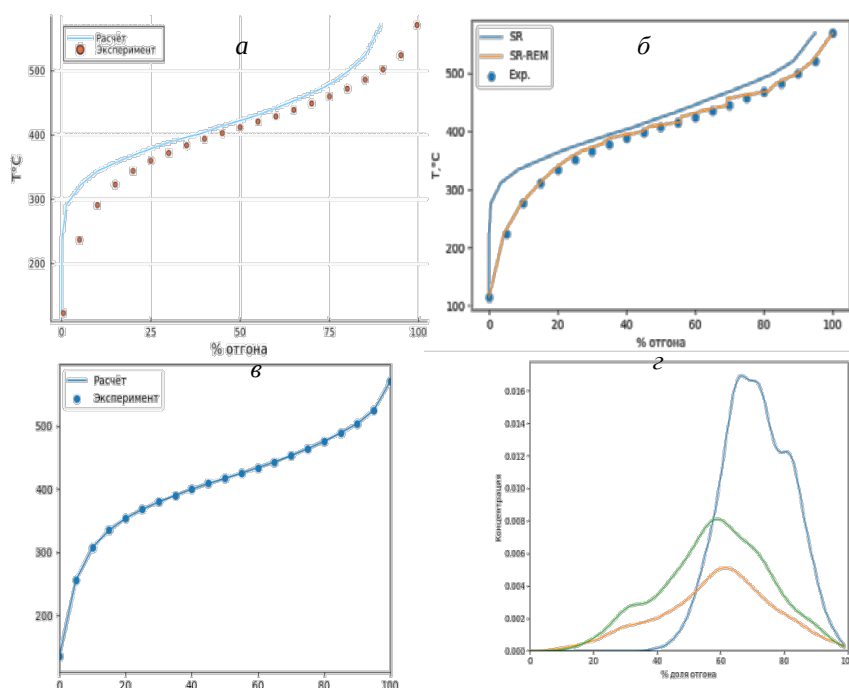


Рисунок 1 – Результаты использования предлагаемого метода для поиска начального приближения (а), первая итерация ранее предложенного метода (б), 5-ая итерация ранее предложенного метода (в), полученное распределение парафинов (синий), нафтенных (зелёный) и ароматических соединений (оранжевый) в рассматриваемом образце(г)

Таким образом, применение нового метода в связке со старым методом позволяет значительно ускорить проведение реконструкции для любых образцов (а не только схожих по свойствам, как это было при использовании только ранее предложенного метода). Применение этого метода позволит более активно использовать детальные кинетические модели для процессов в тяжёлых фракциях.

СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ CO, NO И C₃H₈

Голяшова К.Е., Глазов Н.А., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
e-mail: g.k.e.95@mail.ru*

В настоящее время остро стоит вопрос очистки выхлопных газов промышленных предприятий и объектов энергетики от оксидов азота. Оксиды азота оказывают негативное влияние на состояние окружающей среды, а также на здоровье человека, провоцируя респираторные заболевания. Наиболее эффективным методом очистки выхлопных газов от оксидов азота является каталитическое восстановление. Ранее было установлено, что стекловолокнистые катализаторы (СВК) проявляют активность в реакции восстановления NO_x, а их структурные особенности делают их перспективными для очистки газовых выбросов. Картриджи СВК обладают низким гидравлическим сопротивлением и высокой проницаемостью, что обеспечивает возможность работы в запыленных газовых потоках [1]. Традиционно в качестве восстановителей оксидов азота применяется аммиак или его соединения. Однако их применение связано с проблемами проскока аммиака, образования побочных продуктов, например сульфата аммония, а также необходимости закупать и поставлять реагенты-восстановители [2]. Решением этих проблем может служить использование в роли восстановителей монооксида углерода и углеводородов, которые содержатся непосредственно в дымовых газах. Также это позволит дополнительно очищать выхлопные газы от CO и углеводородов: часть будет тратиться на восстановление NO_x, а часть окисляться до безвредных соединений. Состав выхлопных газов может варьироваться в зависимости от источника, одним из таких отличий являются условия с избытком/недостатком кислорода в газовой смеси.

Цель данной работы – исследовать активность стекловолокнистых катализаторов в реакции восстановления оксида азота в условиях кислородной и бескислородной смеси; на основе опытных данных построить кинетическую модель.

Изучение активности проводилось на платиновом стекловолокнистом катализаторе, приготовленном методом поверхностного термосинтеза, когда активный компонент наносился пропиткой. Содержание платины в образце 0,085 масс.%. Для испытаний был выбран структурированный картридж, состоящий из стеклоткани, плоской и гофрированной металлической сетки. Блок катализатора устанавливался в реактор, через который пропусклась газовая смесь. В состав газовой смеси входили CO, NO, C₃H₈ и газ-разбавитель. В условиях бескислородной газовой смеси в роли разбавителя использовался азот, а для кислородсодержащей – воздух (содержание O₂ 20%). Общий газовый поток – 2 л/мин на картридж катализатора. Газовая смесь нагревалась от 20 °C до 500 °C.

Результаты, полученные в опытах в присутствии кислорода представлены на рисунке 1.

Начало окисления CO происходит около 150 °C и конверсия 70%, при дальнейшем увеличении температуры степень превращения возрастает незначительно. При 400 °C наблюдается снижение конверсии CO и начало превращения пропана, что свидетельствует о том, что пропан окисляется с образованием CO₂ и CO. Наибольшая конверсия пропана составляет 80% при температуре 500 °C. Восстановление оксида азота начинается при 200 °C, проходит через максимум при температуре 300 – 350 °C, а затем степень превращения снижается.

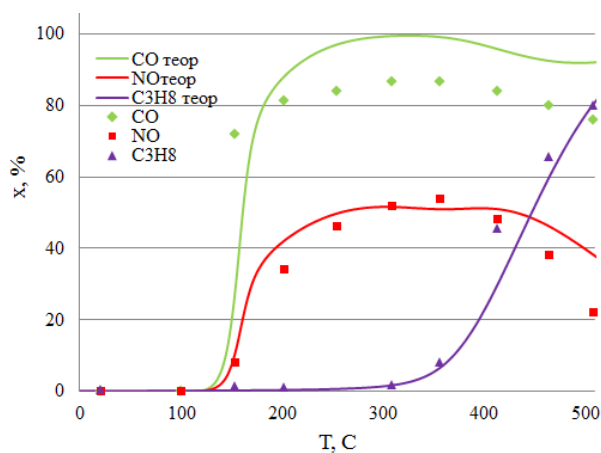


Рисунок 1 – Зависимость степени превращения CO, NO и C_3H_8 от температуры в кислородсодержащей смеси:
точки – экспериментальные данные, линии – теоретические

В бескислородной смеси пропан не окисляется, а оксид азота восстанавливается только монооксидом углерода (рис. 2.) Температура зажигания реакции восстановления NO составляет 350 °C, что также отличается от смеси с кислородом. Максимальная степень превращения достигает 60% по NO и 40% по CO.

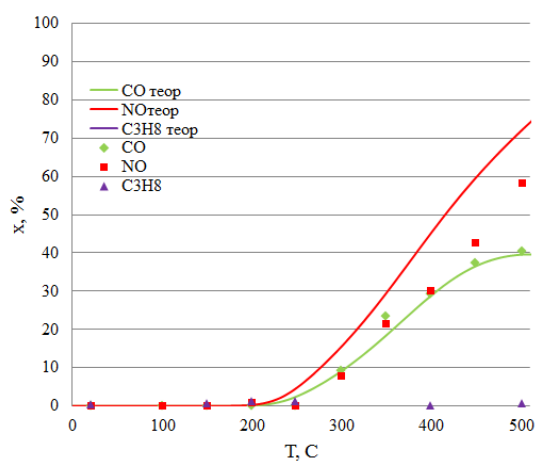


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения CO, NO и C_3H_8 от температуры в бескислородной смеси:
точки – экспериментальные данные, линии – расчётные

На основе экспериментальных данных построена кинетическая модель. Модель включает в себя реакции на поверхности катализатора, а также гомогенное окисление пропана (табл.)

Кинетическая модель обеспечивает описание опытных данных, что позволит осуществить моделирование восстановления NO_x в условиях реальных газовых потоках. Ранее была разработана технология кондиционирования дымовых газов триоксидом серы для повышения степени очистки газов от летучей золы электрофильтрами. Получение SO_3 осуществляется путём окисления диоксида серы на стекловолоконном катализаторе, установленном в газоходе [3]. Это в свою очередь даёт возможность разработать технологию одновременной очистки газовых выбросов от оксидов азота, диоксида серы, золы и монооксида углерода.

Таблица

Кинетическая модель

Реакция (стадия)	Кинетическое описание
$[\] + \text{CO} \leftrightarrow [\text{CO}]$	$K_{p1} = [\text{CO}]/([\] \text{CO})^*$
$[\] + \text{NO} \rightarrow [\text{O}] + \frac{1}{2} \text{N}_2$	$w_2 = k_2 [\] \text{NO}$
$\text{NO} + [\text{O}] \leftrightarrow [\text{NO}_2]$	$K_{p3} = [\text{NO}_2]/([\text{O}] \text{NO})^*$
$[\text{NO}_2] + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + [\]$	$w_4 = k_4 \text{CO} [\text{NO}_2]$
$\text{CO} + [\text{O}] \rightarrow [\] + \text{CO}_2$	$w_5 = k_5 \text{CO} [\text{O}]$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 4[\text{O}] \rightarrow 3[\text{P}] + [\] + \text{H}_2\text{O}$	$w_6 = k_6 \text{C}_3\text{H}_8 [\text{O}]^2$
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + [\] \rightarrow [\text{O}]$	$w_7 = k_7 [\] \text{O}_2$
$[\text{P}] + [\text{O}] \rightarrow \text{CO} + 2[\]$	$w_8 = k_8 [\text{P}] [\text{O}]$
$[\text{P}] + 2[\text{O}] \rightarrow \text{CO}_2 + 3[\]$	$w_9 = k_9 [\text{P}] [\text{O}]$
$\text{C}_3\text{H}_8 + (7/2) \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$w_{10} = k_{10} \text{C}_3\text{H}_8 \text{O}_2$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	$w_{11} = k_{11} \text{C}_3\text{H}_8 \text{O}_2$

* - примечание: для указанных стадий хемосорбции используется равновесный подход (бесконечная скорость сорбции/десорбции, поверхностная концентрация определяется равновесием сорбции K_{p_i})

Литература

1. Загоруйко А.Н., Лопатин С.А. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконных катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
2. Miller B. G. Emissions Control Strategies for Power Plants // Clean Coal Engineering Technology. 2011. P. 375 – 481.
1. Golyashova K., Mikenin P., Elyshev A., Bobylev A., Matigorov A., Paukshtis E., Lopatin S., Zagoruiko A. Structured Catalytic Cartridges for SO_2 Oxidation in Flue Gases of Coal-Fired Powerplants // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 378. P. 122194.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАГНИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Макарова С.В., Еремина Н.В., Бородулина И.А., Булина Н.В.

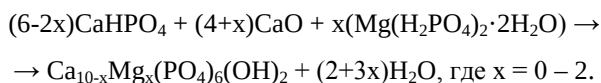
*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск
makarova@solid.nsc.ru*

Гидроксиапатит (ГА) относится к классу важных биоактивных материалов благодаря своему сходству химического составаскостной зубной тканями человека. ГА представляет собой неорганический материал с химическим составом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [1]. ГА широко применяется в медицине, таких областях как стоматология и челюстно-лицевая хирургия. Введение в структуру ГА различных ионов расширяет спектр полезных свойства материала [2].

Известно, что магний играет важную роль в костном метаболизме [3], а его дефицит может привести к снижению костной массы, замедлению роста костей и остеопорозу. Введение катионов магния в структуру ГА делает состав синтетического ГА более схожим с составом натуральной кости. В тоже время замещение кальция магнием в структуре ГА приводит к увеличению растворимости материала, что является положительным свойством, необходимым для применения магний-замещенного ГА (Mg-ГА) в качестве биорезорбируемого имплантата.

Цель настоящего исследования заключалась в определении допустимых режимов термической обработки магний-замещенного ГА, полученного механохимическим методом синтеза, для определения возможности изготовления из него биорезорбируемых керамических имплантатов.

Механохимический синтез Mg-ГА проводился в планетарной шаровой мельнице АГО-2 путем обработки исходной смеси реагентов в течение 30 минут. Реагенты брали в стехиометрическом соотношении из расчета реакции:



Состав полученных образцов исследовался методом рентгенофазового анализа. Установлено, что после 30 минут обработки в мельнице все реакционные смеси преобразовались в фазу ГА (рис. 1). Образцы являются однофазными, наблюдаемые рефлексы принадлежат фазе ГА. С ростом концентрации ионов магния на дифрактограммах наблюдается уменьшение интенсивностей рефлексов и их уширение, что указывает на уменьшение размера кристаллитов.

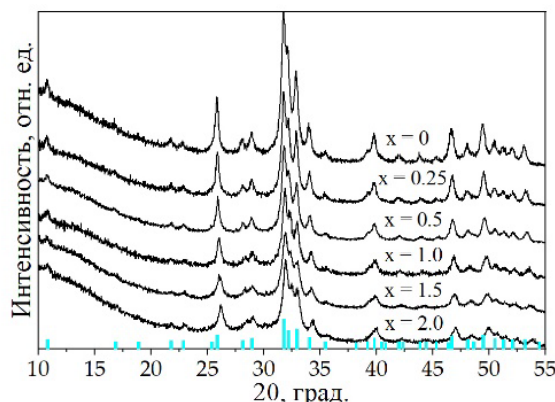


Рисунок 1– Дифрактограммы образцов Mg-ГА.
Вертикальные полосы соответствуют положению рефлексов фазы ГА в PDF 40-11-9308 (ICDD)

Уточнение параметров решетки методом Ритвельда показало, что с ростом концентрации вводимого магния наблюдается линейное уменьшение параметров a и c (рис. 2), что согласуется с предполагаемым вариантом замещения: замещение катионов кальция с $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$ катионами магния с $r(\text{Mg}^{2+}) = 0.89 \text{ \AA}$ приводит к уменьшению линейных размеров элементарной ячейки. Вводимые катионы вносят искажение в кристаллическую решетку ГА, что отражается на уменьшении области когерентного рассеяния (ОКР), что показано на рис. 2в.

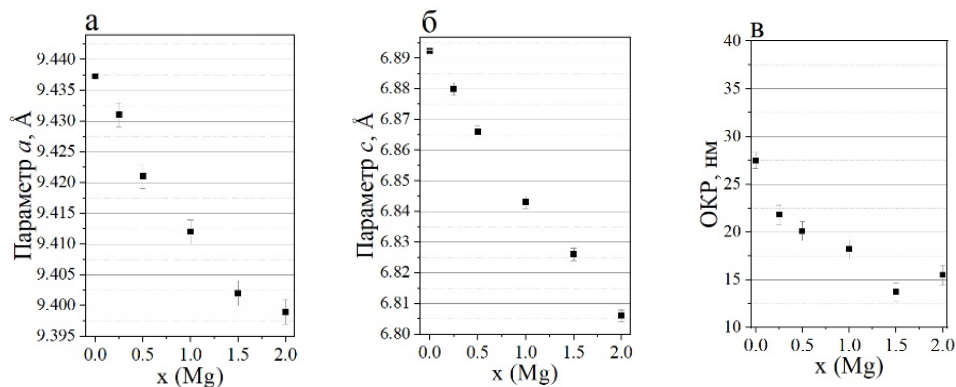


Рисунок 2– Изменение параметров решетки a (а) и c (б) и ОКР (в) в образцах Mg-ГА после синтеза

Для исследования термической стабильности полученных образцов был проведен синхронный термический анализ. Установлено, что при нагревании до ~ 500 °C в синтезированных образцах наблюдается выделение кристаллизационной и адсорбированной воды (рис. 3). Причем количество выделяемой воды увеличивается с ростом концентрации вводимого магния, что согласуется с уравнением реакции (1), где наблюдается увеличение количества воды, выделяемой в процессе химического взаимодействия исходных реагентов. В отличие от незамещенного образца, в замещенном при 811 °C наблюдается эндопроцесс, сопровождаемый выделением дополнительной порции воды (рис. 3), что возможно связано с дегидроксилированием и разложением замещенного апатита.

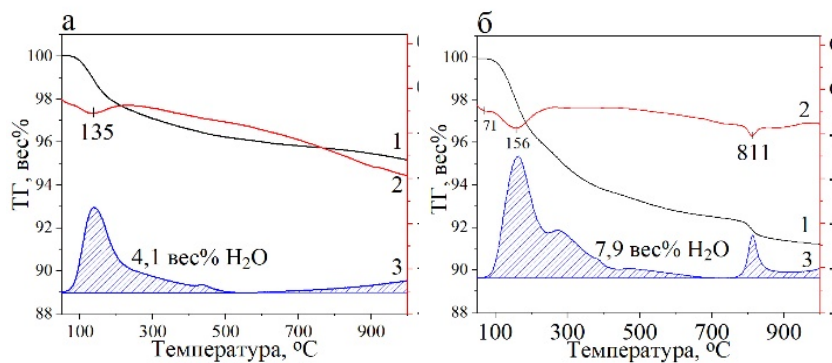


Рисунок 3 –Синхронный термический анализ образцов Mg-ГА с $x(\text{Mg}) = 0$ (а) и $x(\text{Mg}) = 2$ (б):
1 – потеря массы; 2 – ДСК; 3 – выделение воды

Далее было проведено исследование изменения фазового состава синтезированных образцов после нагрева печи при температурах 500, 600, 700, 800, 900 и 1100 °C в течение 2 ч. Установлено, что незамещенный ГА сохраняет свою структуру во всей области исследуемых температур (рис. 4а). Образец с концентрацией $x(\text{Mg})=0.25$ остается однофазным до 800 °C включительно. После прогрева при температуре 900 °C в этом образце наблюдается выделение

дополнительной фазы β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -ТКФ) и оксида магния MgO (рис. 4б). Фаза β -ТКФ является продуктом разложения ГА при атомарном соотношении в ней катионов к анионам $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P} < 1,67$ [4]. Одновременное присутствие фаз β -ТКФ и MgO указывает на разложение Mg-ГА. В образцах с большей концентрацией введенного магния количество выделившихся β -ТКФ и MgO увеличивается, при этом температура разложения смещается в более низкие значения. Так, в образце с $x(\text{Mg}) = 2$ продукты разложения Mg-ГА наблюдаются уже при 800 °С (рис. 4г), что согласуется с данными синхронного термического анализа (рис. 3б). Следовательно, можно сделать вывод, что введение ионов магния в структуру ГА понижает его термическую стабильность. Чем больше магния в структуре апатита, тем ниже его стабильность. При изготовлении керамических изделий из порошка Mg-ГА не рекомендуется использовать температуры выше 700 °С.

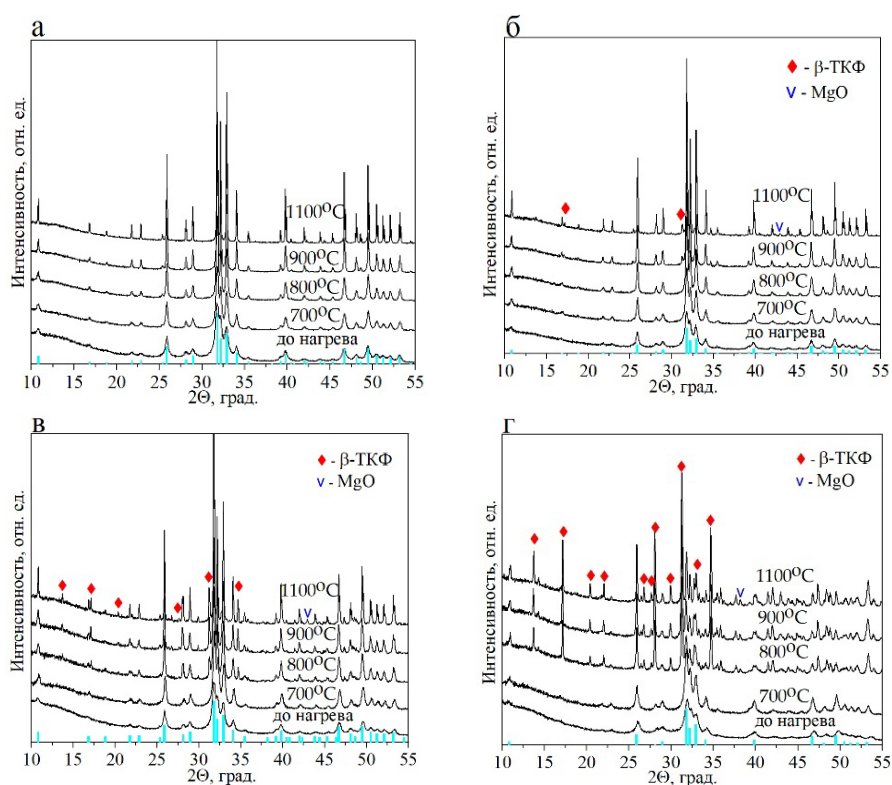


Рисунок 4 – Дифрактограммы отожженных образцов $x(\text{Mg}) = 0$ (а), $x(\text{Mg}) = 0.25$ (б), $x(\text{Mg}) = 0.5$ (в) и $x(\text{Mg}) = 2$ (г).
Вертикальные полосы соответствуют положению рефлексов фазы ГА в PDF 40-11-9308 (ICDD)

Исследования выполнены в рамках работ по гранту Российского научного фонда (№ 21-12-00251).

Литература

1. Lee R.S. et al. Calcium phosphate microcrystal deposition in the human intervertebral disc // Journal of anatomy. – 2006. – Т. 208. – №. 1. – С. 13–19.

2. Supova M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review // *Ceramics international*. – 2015. – Т. 41. – №. 8. – С. 9203–9231.
3. Si Han L.I.N. et al. Applications of bioactive ions in bone regeneration// *Chinese Journal of Dental Research*. – 2019. – Т. 22. – №. 2. – С. 93–104.
4. BulinaN.V. et al. A Study of Thermal Stability of Hydroxyapatite // *Minerals*. – 2021. – Т. 11. – № 12. – С. 1310.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al_2O_3 - ZrO_2 , СОДЕРЖАЩИХ ИСХОДНЫЕ ДОБАВКИ ОКСИДОВ CaO , CeO_2 , La_2O_3

Антропова К.А., Черкасова Н.Ю.

*Новосибирский государственный технический университет
e-mail: antropova.2017@stud.nstu.ru*

Интерес к композиционным керамическим материалам системы Al_2O_3 - ZrO_2 обусловлен сочетанием низкой удельной плотности, высокого электрического сопротивления, химической стойкости и жаропрочности с высоким уровнем механических характеристик, например, твердости и износостойкости. Комплекс свойств рассматриваемых материалов позволяет использовать их в машиностроительной, электротехнической, медицинской и других областях промышленности [1].

Разрушение по хрупкому механизму ограничивает более широкое применение, поэтому повышение трещиностойкости этих материалов является актуальной задачей. Эффективным считается структурный подход, который заключается во введении оксидных добавок, способных образовывать соединения гексаалюминаты при взаимодействии с Al_2O_3 . Также отмечается, большое влияние технологических режимов, в частности параметров спекания [1-3]. В данной работе представлено сравнение характеристик материалов системы Al_2O_3 - ZrO_2 , содержащих исходные добавки CaO , CeO_2 , La_2O_3 , которые получены свободным спеканием и горячим прессованием (ГП).

Исследуемые образцы были подготовлены из порошков Al_2O_3 (*AlmatisCT 3000 SG*, чистота 99,9%) и $3Y-ZrO_2$ (*PSZ-5.5YS, Stanford Materials*). Оксидные добавки получены при термическом разложении солей нитратов при 750 °C. Их количество определяли из расчета формирования 9 масс. % $CeAl_{11}O_{18}$ и $CaAl_{12}O_{19}$ и 6 масс. % $LaAl_{11}O_{18}$. Состав образцов приведен в табл.1.

Таблица 1

Состав исследуемых образцов

№	Добавка	Содержание, вес. %			Расчетное содержание гексаалюмината, вес. %
		Добавка	ZrO_2	Al_2O_3	
1	CaO	0,76	50	Ост.	9
2	CeO_2	2,14	50	Ост.	9
3	La_2O_3	2,70	50	Ост.	6

В суспензии на водной основе в соотношении 1:1 по массе вводили 2 масс. % дефлокулянта *Dolapix* и 1 масс. % 10 %-го раствора поливинилового спирта марки 16/1. Выпаривание влаги проводили при температуре до 100 °C, после чего ручным дроблением получали гранулы размером 60-100 мкм. Образцы, получаемые свободным спеканием при

1520 °C в течение 2 часов, предварительно подвергали одноосному прессованию при 100 МПа. ГП проводили в вакууме при 1520 °C в течение 20 мин с использованием графитовой бумаги.

По результатам рентгенофазового анализа установлен фазовый состав образцов полученных при ГП: α - Al_2O_3 , t - ZrO_2 , m - ZrO_2 и соединения $CeAl_{11}O_{18}$ и $LaAl_{11}O_{18}$ (рис.). Рефлексов $CaAl_{12}O_{19}$ не обнаружено, предполагается взаимодействие CaO с ZrO_2 . $LaAl_{11}O_{18}$ сформирован и при свободном спекании. $CeAl_{11}O_{18}$ образуется при ГП в связи с превращением CeO_2 в Ce_2O_3 , протекающим в среде аргона. Согласно литературным данным [3], Ce_2O_3 активно взаимодействует с Al_2O_3 , в то время как имеющийся при свободном спекании CeO_2 — с ZrO_2 .

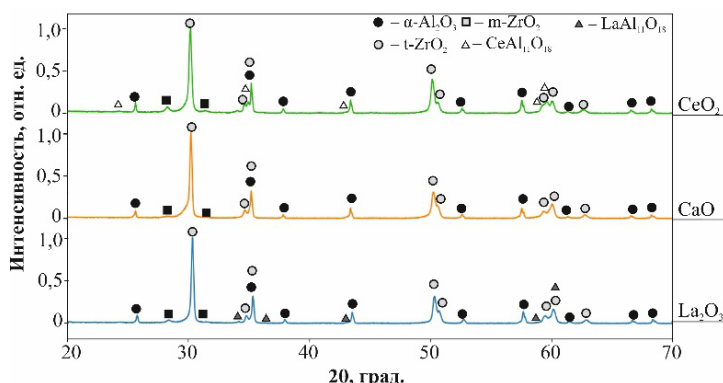


Рисунок – Дифрактограммы материалов полученных ГП

Плотность и пористость материалов определяли методом гидростатического взвешивания (табл. 2). Материалы, полученные при ГП, отличаются повышенными значениями плотности, которые близки к теоретическим. Значительное уплотнение связано с одновременным приложением давления и температурного воздействия.

Таблица 2

Плотность и пористость исследуемых материалов

		CaO	CeO_2	La_2O_3
$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	свободное спекание	4,49±0,04	4,40±0,04	4,44±0,04
	горячее прессование	4,81±0,03	4,87±0,03	4,76±0,03
$\rho_{\text{отн.теор}}$, %	свободное спекание	93,5±0,1	90,9±0,1	91,7±0,1
	горячее прессование	99,8±0,1	99,9±0,1	98,2±0,1
$P_{\text{откр}}$, %	свободное спекание	0,99±0,08	4,68±0,08	2,46±0,07
	горячее прессование	2,08±0,07	0,69±0,06	1,32±0,06

Уровень микротвердости определяли методом Виккерса при нагрузке 0,5 кг. Более высокие показатели характерны для образцов, полученных ГП. Наибольшее увеличение (на 6,2±0,6 %) наблюдается для материала с добавкой La_2O_3 : достигается 1644±16HV_{0,5}. Повышение микротвердости связано с меньшим ростом зерен из-за отсутствия длительной выдержки и меньшей пористостью материала. Для образцов с добавкой CeO_2 микротвердость при ГП ниже, чем при свободном спекании: 1538±20 и 1608±30 HV_{0,5} соответственно. Это связано с формированием $CeAl_{11}O_{18}$, имеющего меньший модуль Юнга.

Трещиностойкость определяли методом индентирования, нагрузка составляла 10 кг, расчет производили по формуле *K. Niihara* [4]. Установлено, что критический коэффициент интенсивности напряжений выше при получении материалов по технологии ГП. Это связано с формированием соединений $MeAl_{12}O_{19}$ ($MeAl_{11}O_{18}$), меньшими размерами зерен и меньшей пористостью материалов. Наибольшее изменение K_{IC} характерно для образцов с CeO_2 : $4,66 \pm 0,06$ МПа·м^{1/2} для свободного спекания и $5,62 \pm 0,19$ МПа·м^{1/2} для ГП. Наиболее высокую трещиностойкость, но наименьшее ее изменение при смене технологии спекания, демонстрирует материал с добавкой La_2O_3 : $5,98 \pm 0,11$ и $6,11 \pm 0,07$ МПа·м^{1/2} при свободном спекании и ГП соответственно.

В данной работе представлено сравнение свойств материалов систем Al_2O_3 - ZrO_2 - CaO , Al_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2 , Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 , полученных при свободном спекании и горячем прессовании. Выявлено положительное влияние применения технологии горячего прессования при получении рассматриваемых материалов: отмечается повышенный уровень плотности, микротвердости и трещиностойкости; меньший уровень пористости. Изменение технологии спекания оказывает наибольшее влияние на образцы с добавкой CeO_2 ; подтверждена необходимость создания особой атмосферы спекания (например, среда аргона) для образования $CeAl_{11}O_{18}$. Наиболее высокие уровень микротвердости и трещиностойкости характерны для материала с добавкой La_2O_3 .

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда грант № 21-79-00306, <https://rscf.ru/project/21-79-00306/>. Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.

Литература

1. Гаршин А.П. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
2. Хасанов, О. Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаева. – Томск: Изд-во Том.политехн. ун-та, 2008. – 212 с.
3. Effect of CeO_2 addition on densification and microstructure of Al_2O_3 -YSZ composites / I. Akin, E. Yilmaz, F. Sahin [et al] // *Ceramics International*. – 2011. – V. 37. – pp. 3273-3280.
4. Niihara, K. Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman // *Journal of materials science letters*. – 1982. – Vol. 1. iss. 1. – P. 13-16.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИКЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА(II) ДЛЯ МОСVD

Ятыгин В.А.¹, Доровских С.И.²

¹Новосибирский государственный технический университет, valy9857@gmail.com

²Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия,
Научный руководитель: Доровских С.И., к.х.н., научный сотрудник

Тонкие и ультратонкие пленки кобальта в настоящее время нашли множество применений в разных областях промышленности, благодаря своим физическим, механическим и электрическим свойствам [1]. К преимуществам кобальтовых покрытий относятся высокая устойчивость к электромиграции и более низкая склонность к диффузии по сравнению с медными покрытиями [2]. Оксидные пленки кобальта широко применяются в системах

хранения данных [3], сенсорах, катализаторах для выращивания углеродных нанотрубок и самовыравнивающихся нанопроволок [4], отражающих тонких пленок для оптических устройств [5] и более широко в качестве антибактериальных, [4] декоративных, защитных [5] и износостойких покрытий [6].

Востребованность в кобальт-содержащих материалах стимулирует развитие методов их получения. Одним из перспективных методов является химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD), транспортный метод, основанный на формировании пленок из их летучих прекурсоров. Таким образом, для получения функциональных материалов и расширения их круга необходимо получение и физико-химическое исследование прекурсоров кобальта.

В настоящей работе впервые были получены прекурсоры кобальта (II) $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)_2]$ и $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_3\text{F}_7)_2)_2]$. Их синтез проводили в системе Шленк при взаимодействии безводного CoCl_2 0,28 г с натриевыми солями дикетонатов 1,1,2,2,2-пентафтор-гексан-3,5-диона и 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-гепсан-4,5-диона растворили в 5 мл метанола (схема). Реакцию проводили при перемешивании и пробулькивании Ar до упаривания растворителя и появления осадков красно-салатовых оттенков.

Высушенные осадки сублимировали в вакууме 10^{-2} при 110–140 °С в течение ~3 ч. Очищенные вещества представляли собой темно-оранжевые порошки, которые при хранении присоединяют воду.

По данным элементного анализа для $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)_2] \times 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{O}_7$ вычислено (масс. %): С 27.76, Н 2.71, F 36.63; найдено (масс. %): С 27.25, Н 2.30, F 36.52; для $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_3\text{F}_7)_2)_2] \times 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoC}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_{14}\text{O}_2$ вычислено (масс. %): С 27.87, Н 1.99, F 44.1; найдено (масс. %): С 28.05, Н 1.63, F 44.5.

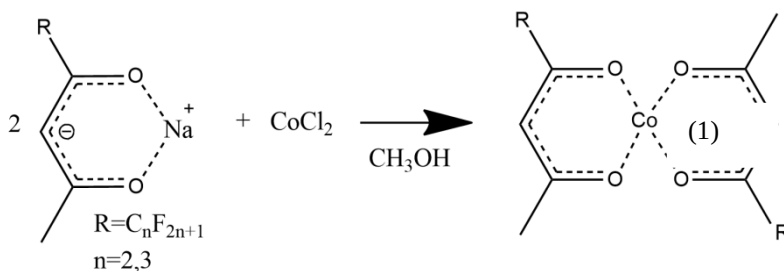


Схема – Общая схема синтеза комплексов кобальта(II) с фторированными бета-дикетонами

Типичный ИК-спектр комплекса $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)_2] \times 3\text{H}_2\text{O}$ представлен на рис. 1. Наиболее интенсивные полосы в ИК-спектрах комплексов относятся к деформационным колебаниям фторированных групп и располагаются в диапазоне 1000–1300 cm^{-1} . Валентные колебания групп $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ можно наблюдать в виде интенсивных, близко расположенных полос в диапазоне 1500–1600 cm^{-1} . Большинство пиков в диапазоне от 500 до 1000 cm^{-1} соответствует сложным групповым деформациям хелатных колец. Полосы с высоким вкладом валентных колебаний $\text{Co}-\text{O}$ наблюдались в диапазоне 400–700 cm^{-1} . Наличие полос при 3400–3500 cm^{-1} , можно объяснить наличием воды в структурах комплексов (валентные $\text{O}-\text{H}$ колебания).

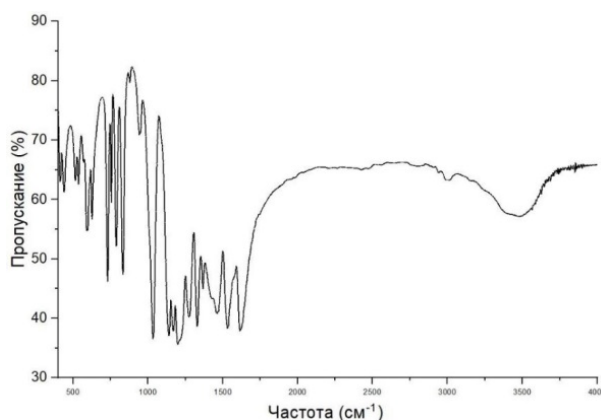


Рисунок 1 – Экспериментальный ИК-спектр комплекса $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

По данным термического анализа (рис. 2) при нагревании потеря массы комплекса происходит в 2 ступени: на первой предположительно отщепляется вода, остаток массы 87 %, на второй происходит парообразование комплекса, остаток массы 7,40 %. На ДТА кривой при температуре 190-200 °С наблюдается экзотермический пик, предположительно, указывающий на разложение комплекса.

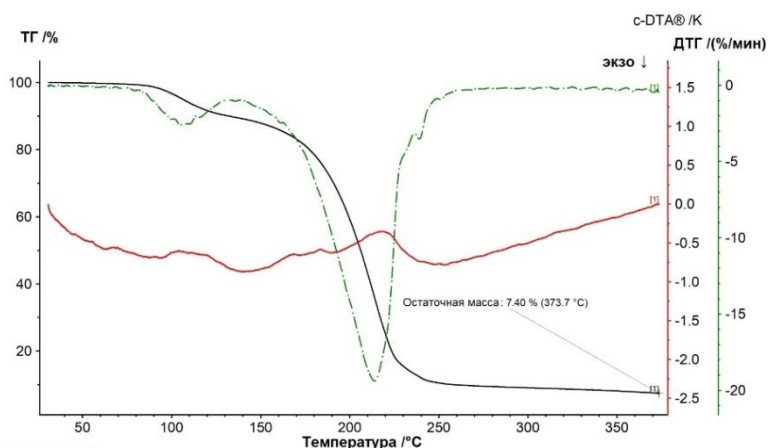


Рисунок 2 – Результаты термического анализа комплекса $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCO}(\text{C}_2\text{F}_5)_2)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Литература

1. Ivanova A.R., et al., J. Electrochem. Soc., 146, 2139 (1999).
2. Emslie D.J.H., Chadha P., Price J.S., Coord. Chem. Rev., 257, 3282 (2013).
3. Samal N., Chetry K.B., Rook K., Hayes A., Devasahayam A., J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron.Mater.Process. Meas. Phenom., 32, 011206 1–5 (2014).
4. Georgi C., et al., Thin Solid Films, 578, 180 (2015)
5. Pugh T., Cosham S.D., Hamilton J.A., Kingsley A.J., Johnson A.L, Inorg. Chem., 52, 13719 (2013).
6. Ramos B.K., Saly M.J., Chabal Y.J., Coord. Chem. Rev., 257, 3271 (2013).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАЩИТНОГО ЭКРАНА ПОЧВЫ ПРИ РАЗЛИВЕ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Амбрасовская Е.П., Ларичкина Н.И.

Новосибирский государственный технический университет
e-mail: kambra00@gmail.com

В работе обобщены данные экспериментов по оценке эффективности работы защитного экрана почвы при разливе нефти и моторного масла, приведена сравнительная характеристика эффективности работы экрана.

В предыдущих исследованиях [1] было показано, что разработанный авторами защитный экран (ЗЭ), состоящий из бентонита, высококальциевой золы уноса и древесных опилок, эффективен при сборе сырой нефти. Он защищает почву от загрязнения нефтью и позволяет сохранить её плодородие. Однако, возникал вопрос: будет ли этот экран столь эффективно защищать почву в случае разливов продуктов переработки нефти.

Известно [2], что «нефть – смесь жидких или полутвёрдых органических соединений, главным образом, углеводородов (УВ)». Согласно определению, нефть – многокомпонентная система, состоящая из огромного числа УВ (состава C_6 - C_{60} и выше), отличающихся по строению и составу. Можно предположить, что если многокомпонентная смесь эффективно задерживается экраном, то и её отдельные компоненты так же будут задерживаться этим экраном. В связи с этим, были проведены исследования по оценке эффективности удерживания экраном и продуктов её переработки. В качестве объекта исследования в работе использовалось отработанное машинное масло, плотность которого составляет 0,83 г/мл.

Исследования проводились на экспериментальной установке представляющей собой медицинский шприц объёмом 160 мл, заполненный слоями защитного экрана: первый слой (от поверхности почвы) – бентонит (Б), второй слой – смесь бентонита и золы (Б+З), третий слой – смесь опилок и золы (О+З) (рис. 1):



Рисунок 1 – Схема слоёв защитного экрана

При проведении экспериментальных работ нефть или моторное масло наливались на слой, представляющий собой смесь древесных опилок и золы уноса так, чтобы слой УВ возвышался над экраном на 20 мм. Загрязнение слоёв экрана производилось до полного их насыщения, т.е. до тех пор, пока скорость истечения масла или нефти становилась постоянной. Затем установка разбиралась, а загрязнённые слои экрана взвешивались и рассчитывалось количество углеводородов, адсорбированных экраном, по формуле 1 (таб. 1):

$$\Pi = \frac{m_{\text{после}} - m_{\text{до}}}{m_{\text{после}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где Π – процент поглощения УВ слоем экрана; $m_{\text{после}}$ – масса слоя защитного экрана после насыщения компонента экрана УВ; $m_{\text{до}}$ – исходная масса слоя защитного экрана, т.е. масса экрана до насыщения его УВ.

Образцы, в которых исследовалось поглощение экраном машинного масла, маркировались как I-M...VI-M (6 образцов), а нефти I-N...II-N (2 образца).

Таблица 1

Массы и процент поглощения УВ слоями защитного экрана

Компонент ЗЭ	О+З			Б+З			Б		
	масса, г		% поглот-	масса, г		% поглот-	масса, г		% поглот-
	до	после		до	после		до	после	
I-M	8,30	40,00	79,25	19,50	29,20	33,22	9,40	11,40	17,54
II-M	9,30	45,00	79,33	19,90	27,20	26,84	7,50	13,10	42,75
III-M	8,00	41,10	80,54	21,30	30,00	29,00	8,00	13,20	39,39
IV-M	8,70	42,60	79,58	21,80	29,10	25,09	7,10	12,50	43,20
V-M	8,30	40,90	79,71	21,40	29,10	26,46	6,90	11,10	37,84
VI-M	8,30	41,70	80,10	19,80	27,10	26,94	7,00	11,90	41,18
I-N	11,00	41,50	73,50	18,80	26,70	29,60	6,70	9,10	26,40
II-N	11,10	45,80	75,80	19,10	26,90	29,00	6,30	9,80	35,70

Средние значений по поглощению масла и нефти слоями защитного экрана представлены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнение поглощения нефти и масла слоями защитного экрана

О+З		Б+З		Б	
нефть	масло	нефть	масло	нефть	масло
74,65%	79,71%	29,30%	29,90%	31,05%	41,07%

Поглотительные свойства слоёв защитного экрана характеризуются примерно одинаковыми значениями как для нефти, так и моторного масла. Расхождения составляют от 5 (слой О+З) до 10 % (слой Б). Увеличение поглотительной способности отдельных слоёв защитного экрана, вероятнее всего, объясняется углеводородным составом исследуемых объектов. Известно, что моторное масло – узкая высококипящая фракция нефти ($T_{\text{кип.}}$ от 400 до 500 °С), содержащая в своем составе УВ с числом атомов углерода от 26 до 35. Углеводородный состав нефти изменяется в довольно широком диапазоне (от C_6 до $C_{60...80}$) и содержит в своем составе бензины, керосины и газойли, которые представлены низкокипящими углеводородами состава $C_6 - C_{20}$, миграционная способность которых выше, чем УВ, входящих в состав машинного масла.

Время фильтрации УВ через отдельные слои ЗЭ, а также общее время эксперимента, т.е. время, в течение которого слой нефти или масла, задерживаясь защитным экраном не достигал слоя почвы, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Время фильтрации УВ через слои защитного экрана

Образец Слой ЗЭ	Время, с							
	I-M	II-M	III-M	IV-M	V-M	VI-M	I-H	II-H
О+З	15,75	12,80	13,50	12,10	10,80	9,00	13,78	13,00
Б+З	467,00	447,80	427,60	10080,00	10800,00	10080,00	789,25	1387,92
Б	21603,50	21579,60	21558,00	33120,00	24480,00	28800,00	2460,75	33975,00
Конец фильтр.	15 сут.	15 сут.	15 сут.	20 сут.	20 сут.	20 сут.	~26 сут..	~45 сут

Несмотря на то, что общее время фильтрации УВ через защитный экран для нефти в среднем в 2 раза выше, чем для машинного масла, тем не менее минимальное время 15 суток, указывает на то, что в течение этого времени углеводородные флюиды удерживаются ЗЭ и предохраняют почву от загрязнения.

Расчёт скорости фильтрации (проникновения) УВ через ЗЭ, проводили по формуле 2:

$$v = \frac{10 \times L}{S \times (L + h)} \times \frac{Q}{\tau}, \quad (2)$$

где v – скорость фильтрации (проникновения) УВ через экран, L – глубина проникновения углеводородов в мм, S – площадь поперечного сечения шприца в см^2 , h – высота столба слоя углеводородов над экраном, равная 20 мм, Q – расход углеводородов в мл или см^3 , τ – время от начала эксперимента, с.

Результаты, представленные на рисунках 3 и 4, показывают, что характер кривых, отражающих скорость проникновения нефти (образец I-H) и машинного масла (образец III-M) через ЗЭ один и тот же.

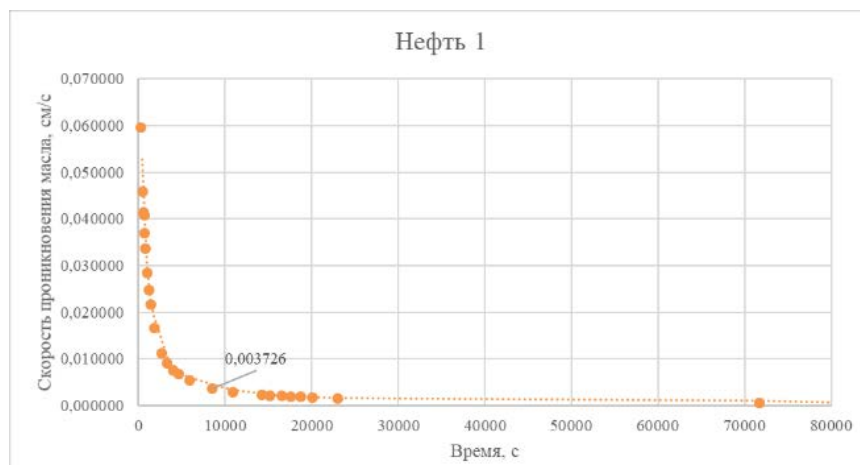


Рисунок 2 – График зависимости скорости проникновения нефти через слои защитного экрана от времени

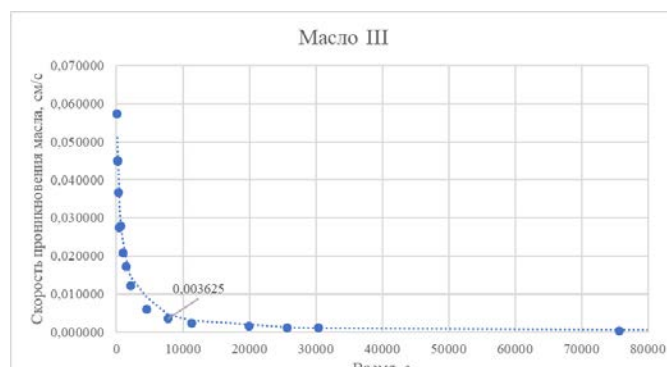


Рисунок 3 – График зависимости скорости проникновения машинного масла через слои защитного экрана от времени

Различие состоит лишь в общем времени проникновения УВ флюидов. Как отмечалось выше, общее время проникновения нефти (для образца I-H, 26 суток) больше, чем моторного масла (для образца III-M, 15 суток), что объясняется особенностями их углеводородного состава.

Таким образом, результаты исследования показали, что защитный экран, состоящий из древесных опилок, золы уноса бурых углей и бентонита, способен защитить почву от загрязнения нефтью и продуктов её переработки в случаях аварийного их разлива.

Литература

1. Амбрасовская Е.П., Ларичкина Н.И. Роль защитного экрана в росте и развитии растений при нефтяном загрязнении почв // Наука. Промышленность. Оборона: тез.докл. Всерос. науч.-тех. конф. (Новосибирск, 20–22 апр. 2022 г.) / отв. ред. С.Д. Саленко. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2022. – Т. III. – С. 114-119.
2. Тетельмин В.В., Язев В.А. Геоэкология углеводородов. Учебное пособие / В.В. Тетельмин, А.А. Язев – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2009 – С. 97-100.
3. Фомин Г.С., Фомина О.Н. Нефть и нефтепродукты. Энциклопедия международных стандартов / Г.С. Фомин, О.Н. Фомина – М.: Изд-во «Проректор», – 2006. С. 67.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ МАССООБМЕНА В СТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Лопатин С.^{1,2}, Елышев А.², Загоруйко А.^{1,2}

¹ *Институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия*

² *Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
lsa@catalysis.ru*

Структурированные картриджи на основе стекловолокнистых катализаторов (СВК) являются новым перспективным типом каталитических систем, которые характеризуются высокой интенсивностью массообмена и крайне низким перепадом давления. Ранее [1,2] был обнаружен ряд необычных особенностей таких катализаторов, требующий более детального изучения и объяснения.

Целью данного исследования являлось построение геометрических и математических моделей для гидродинамического моделирования картриджей на основе СВК с осевым потоком, моделирование таких систем и верификация модели на основе ранее полученных экспериментальных данных. Объектом моделирования стали структурированные каталитические картриджи, состоящие из стекловолокнистых каталитических тканей и структурирующих металлических сеток. Были рассмотрены две основные конструкции таких картриджей: с простыми и гофрированными сетками (рис. 1а) и только с простыми сетками (рис. 1б).

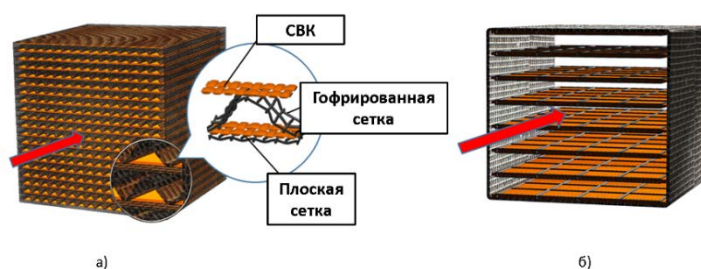


Рисунок 1 – Структурированные картриджи со стекловолокнистым катализатором:
а) с гофрированными и плоскими структурирующими сетками и б) только с плоскими сетками.
Стрелки показывают направление движения потока газа

В моделировании использовались два основных вида стеклоткани: атлас (рис. 2, а), состоящий из одиночных плотно переплетенных нитей, и ажур (рис. 2, б), выполненный из пучков нитей со значительными отверстиями между ними.

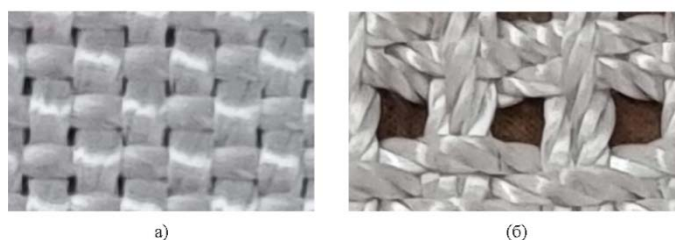


Рисунок 2 – Типы рассматриваемых стеклотканей: а) сатин и б) ажур

Картридж СВК состоит из подобных слоев. Предполагая равномерное распределение входного потока по слоям, для моделирования картриджа можно рассматривать только один слой. Гофрированная сетка образует волну с повторяющейся геометрией, поэтому можно минимизировать область для моделирования с использованием симметрии каналов, тем самым сводя моделируемую часть к участку канала между верхним и нижним положениями гофрированной сетки (рис. 3).

Моделирование проводилось для потока с температурой на входе 350 °С. Как показали экспериментальные исследования [1,2], такая температура обеспечивает достижение чистого внешнел диффузионного режима, когда кажущаяся скорость реакции полностью определяется внешними ограничениями массопереноса. Скорость потока на входе в реактор, пересчитанная до стандартных условий, была принята равной 0,55 м/сек. В качестве модельной была выбрана реакция окисления толуола, которая ранее была объектом экспериментального исследования [1,2]. Содержание толуола на входе было установлено на уровне 100 ppm.

Расчеты проводились на основе RANS подхода (Reynolds-Averaged Navier–Stokes - осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса), использовалась модель турбулентности transientSST.

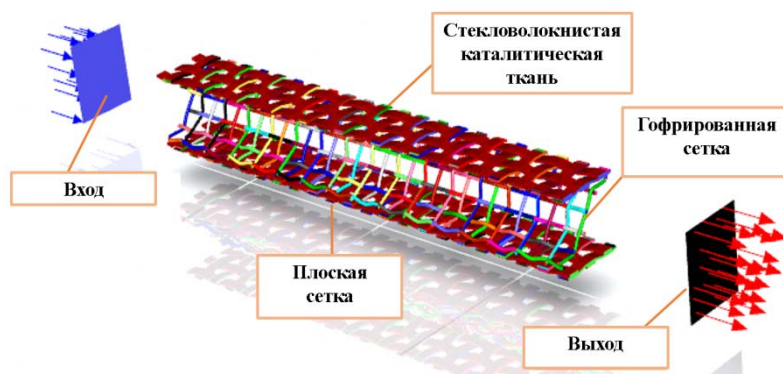


Рисунок3 – Моделируемая часть канала

На рис.4 показано распределение параметров статического давления, скорости потока, статической температуры, массовой доли толуола в канале картриджа с сатиновым типом плетения стеклоткани и с гофрированной структурирующей сеткой. Контуры представлены в 2D для среднего сечения канала, в плоскости, которая расположена вертикально вдоль картриджа канала, пересекая гофрированную сетку на половине ее высоты.

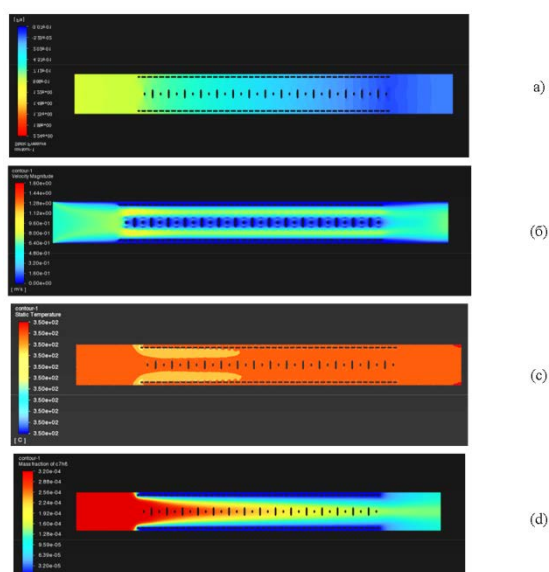


Рисунок4 – Распределение параметров потока в канале картриджа с гофрированной структурирующей сеткой и стеклотканью плетения сатин:
(а) – статическое давление, (б) – величина скорости потока,
(с) – статическая температура, (d) – массовая доля толуола

Основные результаты CFD моделирования структурированных картриджей на основе GFC обобщены в таблице.

Характеристики массообмена структурированных картриджей на основе СВК

Тип картриджа/FGC	Вычисляемое число Нуссельта	Коэффициент массопереноса, м/с	
		Вычисленный	Экспериментальный
Канал с гофрированной сеткой + сатиновый тип GFC	7.1	0.025	0.034
Канал с гофрированной сеткой + ажурный тип GFC	9.2	0.031	0.036-0.044
Канал без гофрированной сетки + сатиновый тип GFC	6.6	0.023	0.030-0.032
Канал без гофрированной сетки + ажурный тип GFC	7.8	0.026	0.035-0.038

Качественные и количественные результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в наших более ранних работах [1,2], что позволяет считать предложенную модель верифицированной. Разработанная модель может быть далее использована для оптимизации конструктивных параметров существующих картриджей СВК, а также для разработки новых конструкций структурированных систем на основе СВК для различных практических применений.

Литература

1. Zagoruiko A., Lopatin S. Structured Glass-Fiber Catalysts Francis & Taylor group, CRC Press, 2019, 158 стр., <https://doi.org/10.1201/9780429317569>
2. A.Zagoruiko, S.Lopatin, P.Mikenin, D.Pisarev, S.Zazhigalov, D.Baranov. Novel Structured Catalytic Systems—Cartridges on the Base of Fibrous Catalysts Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2017. V.122. P.460-472. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.018>.

PROCESSING OF POLYMER CARBON-CONTAINING WASTE WITH MOLYBDENUM-CONTAINING ZEOLITE HYDROGENATION CATALYSTS

**Tashmukhambetova Zh.Kh., Aubakirov Y.A., Sassykova L.R.,
Zhakirova N.K., Konysbaeva M.O.**

*Al-Farabi Kazakh National University, 71, al-Farabi ave., Almaty,
050040, Kazakhstan
e-mail: zheneta@mail.ru*

Currently, one of the problems of environmental pollution is the accumulation of waste carbon-containing materials, such as tires, polymer and rubber products. They are poorly susceptible to biodegradation and decomposition in natural conditions and are capable of accumulating in exorbitant volumes in landfills and other territories, which will inevitably lead to an environmental threat. In order to achieve sustainable development, it is necessary to introduce technologies for processing these wastes and using them as secondary raw materials for the production of demanded consumer

products in the form of boiler fuels, individual hydrocarbon monomers, lubricants, pitches, coke, etc.[1]. In this regard, the development of effective technologies for the disposal of carbon-containing waste is one of the priorities. To date, the most common methods of recycling used tires, rubber and plastics are relatively low-temperature recycling for energy generation and pyrolysis. At the same time, the produced light distillate and solid fuel have a number of disadvantages due to incomplete combustion of tire waste, therefore, thermodestructive or thermocatalytic splitting of hydrocarbons at higher temperatures may be the most suitable and rational technologies [2]. These technologies make it possible to obtain valuable raw materials for the chemical industry in the form of liquid hydrocarbons, fuel materials, coking products, resinous residues, and other substances. In the field of plastic waste processing, a single-stage thermocatalytic process is a priority in order to obtain high-quality motor fuels [3]. One of the preferred methods of disposal is their thermocatalytic destruction to hydrocarbon fractions, which can be processed into synthetic fuels [4].

In this regard, the aim of this work was to study and optimize the processes of thermocatalytic hydrogenation of tires and plastic waste in the presence of fuel oil on new composite catalysts based on Mo(VI) containing natural zeolite and ferroalloy production waste.

Composite catalysts Mo(VI)/zeolite-FPW (where FPW is "ferroalloy production waste") with a molybdenum content of 1.0, 1.5, 2.0 wt.%, respectively, were synthesized. The catalyst suspension was activated by acid treatment with 1 M NH_4Cl solution in a boiling water bath for 6 hours. Then its thermal activation was carried out in the air current, consistently bringing the temperature from 100 to 500 °C for 3.5 hours. The catalysts were modified by impregnation with 0.1 M solution of molybdenum salt $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ for 3 hours, washed and dried. Fuel oil with a boiling point above 350 °C was used as a binder.

The obtained composite catalysts were studied by various physicochemical methods: Raman scattering (RS); X-ray phase analysis; nitrogen porometry (BET), scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence analysis. The products of hydrogenation thermocatalytic processing on the studied catalysts were analyzed by chromatography-mass spectrometry.

Analysis of Mo(VI) 1.5% / zeolite catalyst samples by Raman spectroscopy or Raman scattering showed the presence of intense peaks in the wave numbers 199 and 372 cm^{-1} corresponding to quartz (Si–O) contained in the geylandite-clinoptilolite zeolite structure, and signals characteristic of iron oxide (Fe–O) 515 and 571 cm^{-1} contained in the zeolite structure.

It should be noted that due to the presence of fluorescent impurities in the zeolite, weak Raman scattering was observed, so the spectra were taken in the infrared region. In the FPW sample used as a co-carrier of the active phase and a co-catalyst, wave oscillations characteristic of (Fe–O) 561 cm^{-1} (d), 621 and 687 cm^{-1} , signals corresponding to quartz (Si–O) at 279 cm^{-1} , signals characteristic of (Al–O) 1083 and 1363 cm^{-1} were noted.

Analysis of the Mo(VI) 2% / zeolite catalyst sample also showed the presence of wave numbers corresponding to quartz and iron oxide. In the region of 224–293 cm^{-1} , Al–O signals were determined, apparently corresponding to the tetrahedra of the TO_4 framework of the zeolite.

A study of the morphology of Mo(VI)/zeolite-FPW catalysts with different Mo(VI) content was carried out by the SEM method, which showed the presence of distinct particles with uneven edges, different in shape and size, inherent in zeolite, as well as loose and convex oval inclusions, most likely corresponding to FPW, in the images. With an increase in the metal content in the catalyst, the surface changes and is represented by smaller particles characterized by a spread of values. The FPW sample shows a loose granular surface with smaller inclusions of particles, which also confirms the conclusion that large inclusions of zeolite and smaller FPW particles are present in the metal-modified samples.

According to the BET data, the initial samples activated zeolite and FPW have a sufficiently developed specific surface area compared to the samples of the obtained catalysts ($S_{\text{specific}} = 4.185$,

4.970 m²/g). OFP ($S_{\text{specific}} = 108.6 \text{ m}^2/\text{g}$) compared with activated zeolite ($S_{\text{specific}} = 7.2 \text{ m}^2/\text{g}$) has a more developed specific surface area, which, apparently, is due to the difference in their composition and structure.

X-ray phase analysis of FPW showed that alumina and silica are equally present in it, which manifest themselves as additive signals. The shift of the intensities causing the heterogeneity of the Mo(VI) 1% / zeolite-FPW catalyst sample in phase composition is shown, which also indicates the presence of zeolite, SiO₂ quartzite and Ca bound into the matrix (Fig.1).

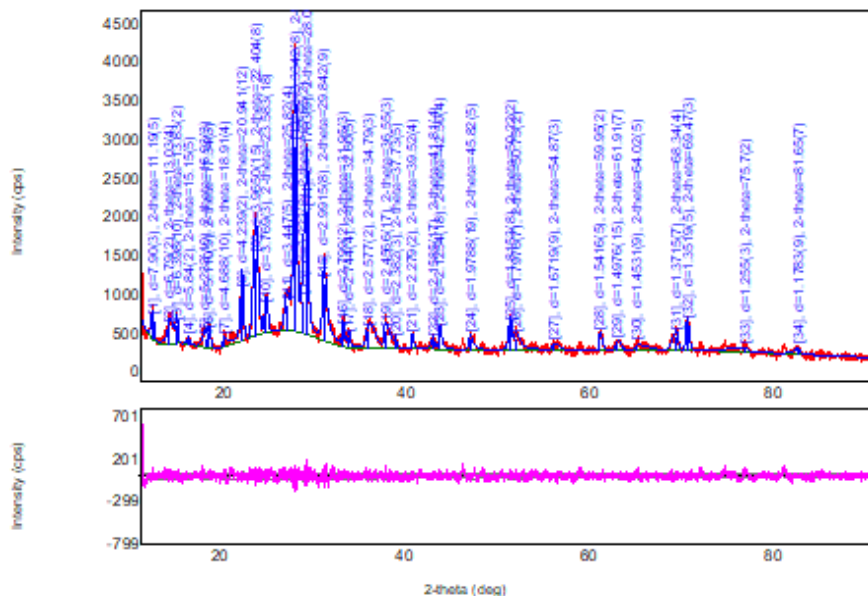


Figure1 – Diffraction pattern of the dependence of intensity on the angle of reflection 2θ for catalyst Mo (VI) 2%/zeolite- FPW (1:1)

According to the diffractograms of activated zeolite taken earlier, 3 crystalline phases were identified in it: quartz (SiO₂), geylandite–Ca (Ca_{3.6}K_{0.8}Al_{8.8}Si_{27.4}O₇₂×26.1H₂O), clinoptilolite–Ca (K, Na₂Ca₂(Si₂₉Al₇) O₇₂×24H₂O).

According to the data of X-ray fluorescence analysis of samples of the reaction residue after the processing of waste tires and plastics by thermocatalytic hydrogenation processing, containing a catalyst Mo(VI)/zeolite- FPW with different concentrations of Mo(VI) from 1 to 2 wt.%, as well as metal cord in the form of zinc and iron filaments, fillers in the form of chalk, sulfur vulcanization and sulfur-containing compounds from the paste-forming agent - fuel oil, the presence of zinc, iron, calcium, sulfur was revealed. In addition, there are minor inclusions of manganese, copper, traces of nickel, titanium, chromium, etc. There are no elements Si, Al due to very low concentrations that make up the structure of FPW and zeolite of the Taizhuzgen deposit. There are also no data on the molybdenum content, which is due to the low resolution of the X-ray method we used for identification.

It is shown that by their chemical and phase composition, the studied catalysts are suitable for use in the process of thermocatalytic hydrogenation processing of waste tires and plastics, and the porous surface contributes to their selectivity in the studied reactions.

Chromatographic analysis of gasoline obtained by thermocatalytic hydrogenation processing on the studied catalysts showed that, regardless of the content of the active metal, they differ slightly in their group composition and have sufficiently low octane numbers according to the research method: on the catalyst: Mo(VI) 1%/zeolite- FPW – 60.256; on the catalyst: Mo(VI) 1.5%/zeolite- FPW – 58.023; on the catalyst: Mo(VI) 2%/zeolite- FPW – 55.603, respectively.

Thus, the tasks set in the work are of obvious practical importance for solving the issues of implementing energy and resource saving technologies, searching for alternative sources of hydrocarbons and protecting the environment from harmful waste.

Reference

1. Mangesh V.L. et al. Experimental investigation to identify the type of waste plastic pyrolysis oil suitable for conversion to diesel engine fuel // J. Clean. Prod. Elsevier Ltd. 2020. V. 246. P. 119066.
2. Davidson M.G., Furlong R.A., McManus M.C. Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste – A review // J. Clean. Prod. Elsevier BV. 2021. V. 293. P. 126163.
3. Al-Salem S.M. et al. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW) // J. Environ. Manage. Elsevier Ltd. 2017. V. 197. № 1408. P. 177–198.
4. Sadenova M.A., Utegenova M.E., Klemeš J.J. Synthesis of new materials based on metallurgical slags as a contribution to the circular economy // Clean Technol. Environ. Policy. Springer Berlin Heidelberg. 2019. V. 21. № 10. P. 2047–2059.
5. Aubakirov Y.A. et al. Thermo-catalytic processing of polymer waste over catalysts on the basis of natural zeolite from the tayzhuzgen field (Kazakhstan) modified by molybdenum // Rasayan J. Chem. 2019. V. 12. № 4. P. 1701–1709.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОЗИНА В ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ГЛИЦИНА

Нуртазина Н.Д.^{1*}, Ажигулова Р.Н.¹, Уваров Н.Ф.²

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: nurtazina.nn@gmail.com

Халькозин (Cu_2S) – это темно-серый вторичный сульфидный минерал с высоким содержанием меди в составе, что делает его очень выгодным для добычи меди. Несмотря на значительные достижения в области пирометаллургии, с целью уменьшения экологических проблем, широко признано, что гидрометаллургические методы эффективны при переработке низкосортных сложных руд. Для таких руд щелочная среда является предпочтительной, поскольку медь может селективно выщелачиваться из сырья. Аммиак и его производные являются наиболее изученными щелочными средами для выщелачивания меди, но их летучесть, проблемы, возникающие со здоровьем людей и окружающей среды, ограничивают их применение.

Глицин, благодаря своей относительно низкой коррозионной активности используется в качестве экологически эффективного реагента при выщелачивании сульфидных медных минералов. Глициновое выщелачивание меди из минерала в раствор происходит за счет образования стабильного глицинатного комплекса меди (II).

Целью данного исследования является изучение влияния переменных процесса – концентраций глицина, гидроксида натрия и пероксида водорода на кинетику выщелачивания халькозина в пероксидсодержащих щелочных растворах глицина.

Экспериментальная часть

Материалы исследования

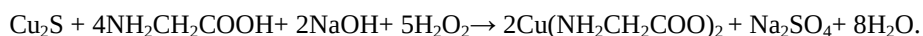
Природный образец халькозина, использованный в этом исследовании, был получен с Джезказганского месторождения, Казахстан. Минерал был подвергнут сухому измельчению и просеян для получения фракции размера +50-60 мкм. Дифракция рентгеновских лучей (XRD) измельченного образца показала, что образец содержит лишь фазу халькозина. Содержание меди в фракции определено методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и составило 79.27 % Cu. В качестве выщелачивающих реагентов были использованы глицин (Gly, «экстра чистый», TITAN BIOTECH LTD, Индия), гидроксид натрия («технический», ОАО «РЕАКТИВ», Россия) и пероксид водорода («медицинский», ТОО «Фирма Скат», Казахстан).

Методика эксперимента

Каждый эксперимент по выщелачиванию халькозина в присутствии глицина и пероксида водорода осуществляли в щелочной среде при атмосферном давлении и температуре 25 °С с помощью установки с двумя интенсивно встряхиваемыми терморегулируемыми стеклянными реакторами типа «каталитическая утка» объемом 150 мл. Реакторы заполняли 50 мл выщелачивающего раствора с желаемой концентрацией и соотношением всех трех реагентов (Gly, NaOH, H₂O₂). Требуемая температура раствора достигалась и поддерживалась с помощью термостата-циркулятора LOIP LT-100. При нужной температуре к раствору добавляли необходимое количество образца халькозина (0.1 г). Затем реакторы закрывали и включали лабораторный автотрансформатор для встряхивания реакционных сосудов при 150÷160 об/мин. После определенного времени выщелачивания перемешивание прекращали и растворы из реакторов фильтровали для разделения на твердую и жидкую фазы. Для определения концентрации меди в фильтрате после выщелачивания был использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS, Shimadzu AA-6200, Япония).

Результаты и обсуждение

Во время выщелачивания халькозина в растворе щелочного глицина с участием окислителя – пероксида водорода ионы меди быстро окисляются до ионов Cu (II), которые затем образуют стабильный глицинатный комплекс Cu (II), а сера полностью окисляется до сульфата. Таким образом, реакция выщелачивания халькозина в щелочном растворе глицина и пероксида водорода может быть проиллюстрирована следующим уравнением:



На рис. 1-3 представлены кинетические кривые выщелачивания халькозина в пероксид-содержащих щелочных растворах глицина (Gly-NaOH-H₂O₂). При увеличении продолжительности выщелачивания концентрация извлеченных ионов меди из халькозина в раствор увеличивается во всех системах.

Влияние начальной концентрации глицина

Результаты на рис. 1 показывают влияние концентрации глицина на кинетику выщелачивания халькозина в пероксидсодержащих щелочных растворах глицина (0.1÷1 M Gly-0.1 M NaOH - 0.1 M H₂O₂). Наибольшие значения концентраций извлеченной меди из халькозина в раствор в течение 30 минут составили 382.93 мг/л, 504.51 мг/л, 538.94 мг/л и 533.11 мг/л Cu в системах с 0.1 M, 0.5 M, 0.75 M и 1 M Gly, соответственно. Из результатов следует, что извлечение меди увеличивается с увеличением концентрации глицина. Однако очевидно, существует верхний предел, выше которого любое дополнительное добавление глицина не приводит к более высокому извлечению меди. В данных экспериментальных условиях была выбрана концентрация 0.5 M, что считается оптимальной концентрацией глицина, поскольку аналогичное извлечение меди было как при 0.75 M, так и при 1 M Gly.

Влияние начальной концентрации щелочи

Влияние концентрации гидроксида натрия на кинетику выщелачивания халькозина в пероксидсодержащих щелочных растворах глицина ($0.1\text{M Gly} - 0.1 \div 0.75\text{M NaOH} - 0.1\text{M H}_2\text{O}_2$) изучали, варьируя концентрацию NaOH от 0.1 М до 0.75 М. Из результатов на рис.2 ясно видно, что при увеличении концентрации щелочи с 0.1 М до 0.5 М и 0.75 М, извлечение меди уменьшалось с 382.93 мг/л до 29.79 мг/л и 22.25 мг/л, соответственно.

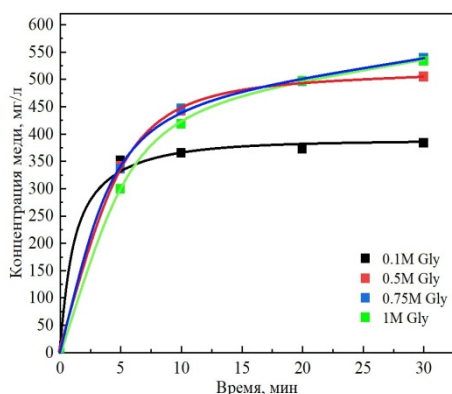


Рисунок 1 – Влияние концентрации глицина на выщелачивание халькозина

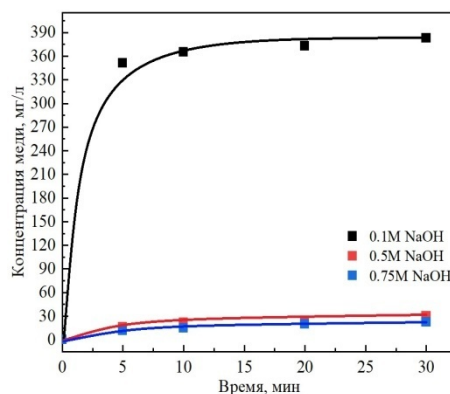


Рисунок 2 – Влияние концентрации щелочи на выщелачивание халькозина

Влияние начальной концентрации пероксида водорода

Влияние пероксида водорода на кинетику выщелачивания халькозина в пероксидсодержащих щелочных растворах глицина ($0.1\text{M Gly} - 0.1\text{M NaOH} - 0.05 \div 0.25\text{M H}_2\text{O}_2$) было изучено с использованием трех различных концентраций 0.05 М, 0.1 М и 0.25 М H_2O_2 . Рост концентрации пероксида от 0.05 М до 0.25 М положительно влияет на выщелачивание меди из минерала в раствор (рис. 3). Выщелачивание халькозина в системе с 0.05 М H_2O_2 в течение 30 минут привело к извлечению меди до 257.32 мг/л, в то время как выщелачивание в системах с 0.1 М и 0.25 М H_2O_2 к извлечению меди до 382.93 мг/л и 450.11 мг/л, соответственно.

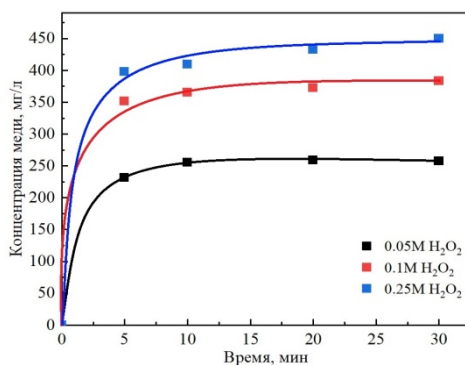


Рисунок 3 – Влияние концентрации пероксида водорода на выщелачивание халькозина

Сравнив результаты ААС можно определить, что наиболее действенными реагентами в процессе выщелачивания халькозина являются глицин и пероксид водорода, однако, стоит учесть, что гидроксид натрия необходим для поддержания щелочной среды, при которой доминируют глицинат анионы, участвующие в реакции комплексообразования глицинатов меди (II).

Заключение

В работе представлено выщелачивание халькозина пероксидсодержащими щелочными растворами глицина. Исследовано влияние концентраций глицина, гидроксида натрия и пероксида водорода на выщелачивание халькозина. Определено, что концентрация извлеченной меди в раствор, как правило, увеличивалась при увеличении концентрации глицина и пероксида водорода. Эффективность использования глицина и перекиси водорода основана на комплексообразующей способности глицинат-анионов в щелочной среде и на окислительной способности гидроксильных радикалов перекиси водорода, соответственно.

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНСУЛЬФОНИЛАМИДОФOSFAT-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ В РАМКАХ АВТОМАТИЧЕСКОГО ТВЕРДОФАЗНОГО АМИДОФОСФИТНОГО СИНТЕЗА

Вострикова Ю.О.^{1,2}, Жуков С.А.², Купрюшкин М.С.²

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск,
vostrikova.july@gmail.com

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
Научный руководитель: Купрюшкин М. С., к.х.н.

Олигонуклеотиды, модифицированные по межнуклеотидной фосфатной группе, являются перспективным классом не природных нуклеиновых кислот, применяющихся в антисмысловой терапии. Однако, природа заместителя сильно влияет на эффективность встраивания модификации в последовательность, поэтому необходимо подобрать оптимальные условия для обеспечения высокоэффективного введения в рамках протоколов твердофазного амидофосфитного синтеза.

Phosphate-modified oligonucleotides are a perspective class of non-natural nucleic acids used in antisense therapy. However, the nature of the substituent strongly affects the efficiency of inclusion of the modification into the sequence. Therefore, it is necessary to choose the optimal conditions to ensure highly efficient introduction within the protocols of solid-phase phosphoramidite synthesis.

Антисмысловые олигонуклеотиды, содержащие модификации межнуклеотидной фосфатной группы, нашли широкое применение в терапии заболеваний и молекулярно-биологических исследованиях. Получение модифицированных производных олигонуклеотидов является отдельной синтетической задачей в химии нуклеиновых кислот. По этой причине необходимо разработать подходы, позволяющие упростить процессы введения различных модификаций в состав олигонуклеотидов, а также сделать их эффективными и совместимыми со стандартными протоколами и наборами реагентов, используемыми в твердофазном амидофосфитном синтезе.

Метансульфониламидофосфатная модификация обладает хорошей устойчивостью в ходе синтеза олигонуклеотидов и вводится в их состав на этапе альтернативного окисления по реакции Штаудингера. Это является одним из преимуществ данной модификации, так как ее

введение можно осуществлять в процессе синтетического цикла на автоматическом синтезаторе.

В настоящей работе сообщается о результатах исследования эффективности получения метансульфониламидофосфат-модифицированных олигонуклеотидов по реакции Штаудингера в зависимости от различных концентраций мезилазида $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$ и промежутках времени проведения реакции. Изучение факторов, влияющих на эффективность встраивания метансульфониламидофосфатной модификации в олигонуклеотид, проводилось в условиях твердофазного амидофосфитного синтеза на тритимидилатных олигонуклеотидах и гетеро-олигонуклеотидах с такими последовательностями, как 5'-АТТ-3', 5'-СТТ-3' и 5'-ГТТ-3'. Зависимость выхода целевого продукта определялась на концентрациях $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}_3$ от 0.1 до 0.5 М и в течение 15; 30; 45 и 60 минут в ручном и автоматическом режимах.

В результате работы были подобраны следующие оптимальные условия для получения метансульфониламидофосфат-модифицированных олигонуклеотидов: мезилазид с концентрацией 0.25 М высокоэффективно встраивается в состав олигонуклеотидов при комнатной температуре и при времени проведения реакции Штаудингера в 60 минут в рамках автоматического синтеза. Продукты синтеза анализировались методом ОФ ВЭЖХ.

Литература

1. Miroshnichenko S.K. Mesyl phosphoramidate antisense oligonucleotides as an alternative to phosphorothioates with improved biochemical and biological properties / S. K. Miroshnichenko, O. A. Patutina, E. A. Burakova [et al] // PNAS. – 2019. Vol. 115, №4. – P. 1229 – 1234.
2. Челобанов Б.Р. Новые производные олигодезоксирибонуклеотидов, содержащие межнуклеотидную N-(метансульфонил)-фосфорамидную (мезилфосфорамидную) группу / Б. П. Челобанов, Е.А. Буракова, Д. В. Прохорова, А. А. Фокина, Д. А. Стеценко // Биоорганическая химия. – 2017. Т. 43, № 6. – С. 644 – 649.

СИНТЕЗ ГЛУТАРАТОВ ВИСМУТА(III) ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Кутимская Е.К.^{1, 2}, Тимакова Т.Е.^{1, 2}, Тимакова Е.В.^{1, 2}

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Научный руководитель: Тимакова Е.В., к.х.н., доцент

ekaterinakutimskaa@gmail.com

Глутаровая ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, пентандиовая) кислота является четвертым членом гомологического ряда щавелевой кислоты. Она встречается в тканях растений и животных, естественным образом вырабатывается в организме при метаболизме некоторых аминокислот. Дефекты этого метаболического пути могут привести к расстройству, называемому глутаровая ацидурия, при которой накапливаются токсические побочные продукты, вызывающие тяжелую энцефалопатию [1].

Соли висмута с двухосновными алифатическими карбоновыми кислотами, проявляющими физиологическую активность, янтарной и винной, находят применение в медицинских целях в качестве антибактериальных фармацевтических субстанций [2, 3]. Поэтому представляет интерес рассматривать в качестве потенциальных субстанций и другие соединения висмута с двухосновными алифатическими карбоновыми кислотами. Однако, в литературе нет сведений о соединениях висмута с глутаровой кислотой.

Целью данной работы было исследование составов солей висмута с анионом глутаровой кислоты, выбор наиболее перспективного соединения для использования в качестве фармацевтической субстанции и разработка способов его получения. Для достижения поставленной цели исследовали процесс осаждения висмута из хлорноокислых растворов (1200 г/л висмута, приготовлен растворением моноклинного α - Bi_2O_3 ос.ч. в 7 М HClO_4) при добавлении к ним глутаровой кислоты. Поскольку при разбавлении водой перхлоратных растворов не происходит осаждения основных солей, содержащих перхлорат-ионы, то такие растворы целесообразно использовать в качестве модельных для изучения систем «катион висмута – анион карбоновой кислоты».

Хлорноокислый раствор висмута добавляли в раствор глутаровой кислоты при заданном молярном отношении глутарат-ионов к висмуту n в системе, через 1 месяц полученные осадки отфильтровывали. Согласно данным рентгенофазового анализа, при $n = 0,25\text{--}2$ продукты осаждения представляют собой рентгеноаморфные образцы (соединение I), а при $n \geq 2,8$ в системе образуются кристаллические образцы, на дифрактограммах которых отсутствуют дифракционные максимумы глутаровой кислоты и перхлоратов висмута известных составов. При этом наблюдается образование двух различных кристаллических соединений при $n = 2,8\text{--}3,0$ (соединение II) и $n \geq 3,1$ (соединение III). Основываясь на данных химического анализа, состав рентгеноаморфного продукта можно представить в виде $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ (соединение I), а кристаллическим образцам соответствуют составы $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2$ (соединение II) и $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)$ (соединение III).

Об особенностях строения полученных соединений судили из анализа их ИК-спектров в сравнении с глутаровой кислотой. Так, в спектрах $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ не наблюдаются валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильной группы, что свидетельствует о координации глутаровой кислоты с катионами висмута через карбоксильные группы. Таким образом, в рассматриваемом соединении остатки глутаровой кислоты дважды депротонированы, о чем также свидетельствуют характеристические интенсивные полосы колебаний карбоксилат-ионов: асимметричные валентные колебания $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ проявляются в ИК-спектре в виде интенсивной полосы с максимумом при 1550 см^{-1} и плечом при 1510 см^{-1} ; симметричные $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ валентные колебания – в виде сильной полосы несколько меньшей интенсивности с максимумами при 1413 и 1390 см^{-1} . Также отсутствуют колебания $\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$, при этом полоса средней интенсивности с двумя максимумами при 720 и 710 см^{-1} относится к деформационным колебаниям карбоксилат-иона $\delta(\text{COO}^-)$. В ИК-спектре $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2$ также регистрируются интенсивные полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ с максимумами при 1587 , 1564 и 1400 см^{-1} соответственно; $\delta(\text{COO}^-)$ при 760 и 747 см^{-1} . В ИК-спектре $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)$ валентным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ соответствуют полосы с максимумом при 1540 и плечами при 1550 и 1515 см^{-1} , а $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ – с плечом при 1420 и максимумом при 1410 см^{-1} . На наличие в составе исследуемого соединения аниона $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4^-$ указывает интенсивная полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ при 1690 см^{-1} . К деформационным колебаниям карбоксилат-иона $\delta(\text{COO}^-)$, по-видимому, следует отнести полосу средней интенсивности с максимумами при 820 и 805 см^{-1} .

Согласно данным электронной микроскопии, рентгеноаморфные образцы $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ представляют собой агрегаты размером $3\text{--}30\text{ мкм}$, состоящие из тонких пластинчатых частиц толщиной порядка $0,1\text{ мкм}$, а образцы $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)$ представляют собой пластинчатые кристаллы длиной $20\text{--}100\text{ мкм}$, шириной $10\text{--}40\text{ мкм}$ и толщиной $2\text{--}5\text{ мкм}$.

Поскольку для использования в качестве фармацевтических субстанций больший интерес представляют мелкокристаллические и аморфные порошки, то в качестве потенциального соединения для медицинского применения следует рассматривать $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$, для которого целесообразно в дальнейшем исследовать процессы получения из азотнокислых растворов.

Дальнейшее получение $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ осуществляли добавлением азотнокислого раствора висмута (420 г/л висмута, приготовлен растворением моноклинного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ос.ч. в 7 М HNO_3) в раствор глутаровой кислоты, смесь перемешивали в течение часа. При $n = 1$ и $T = 25^\circ\text{C}$, согласно данным РФА, осаждается оксонитрат висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$, поэтому последующие исследования проводили при полной нейтрализации кислоты едким натром. При добавлении азотнокислого раствора висмута в раствор глутарата натрия при $n = 1$ и $T = 25$ и $T = 60^\circ\text{C}$ осаждаются оксонитраты висмута составов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$ соответственно. При увеличении n до 3 осаждаются рентгено-аморфные продукты, которые согласно данным ИК-спектроскопии, являются основным глутаратом висмута $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$. Однако, при получении $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ осаждением из азотнокислых растворов не удается эффективно очистить продукт от нитрат-ионов даже в результате многократных промывок водой. Поэтому нами проведены исследования процессов «твердый висмутсодержащий прекурсор – раствор глутаровой кислоты». В качестве висмутсодержащих прекурсоров нами рассматривались $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$, получаемый при гидролизе технологических азотнокислых растворов висмута (420 г/л висмута, приготовлен растворением металлического висмута марки Ви 1 ГОСТ 10928-90 с содержанием висмута 98,3 % в 7 М HNO_3 .) и не содержащий примесных металлов, а также мелкодисперсный моноклинный $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, получаемый при обработке $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$ раствором едкого натра (pH 12). Как было показано ранее [2], данные прекурсоры позволяют получать мелкокристаллические фармацевтические субстанции солей висмута высокой чистоты по содержанию примесных металлов и нитрат-ионов. Согласно данным РФА, при обработке $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$ раствором глутаровой кислоты при 70°C в течение часа ($n = 1,0\text{--}3,0$) продуктами синтеза является смесь $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$, тогда как при обработке мелкокристаллического $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ образуется монофазный $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ с содержанием нитрат-ионов не превышающем 0,02 %.

Таким образом, основной глутарат висмута состава $(\text{BiO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ высокой чистоты по содержанию нитрат-ионов и примесных висмуту металлов для медицинских целей целесообразно получать при обработке мелкокристаллического $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, синтезированного в результате щелочной обработки $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$, раствором глутаровой кислоты при $n = 0,6\text{--}1,0$ при 70°C в течение 1–2 ч.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_23 и ИХТТМ СО РАН 121032500064-8.

Литература

1. Diagnosis and management of glutaric aciduria type I – revised recommendations / S. Kölker [et al.] // Journal of Inherited Metabolic Disease 2011. V. 34. P. 677-694. doi.org/10.1007/s10545-011-9289-5
2. Синтез фармацевтической субстанции основного сукцината висмута (III) высокой чистоты / Е.В. Тимакова [и др.] // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. №. 7. С. 857-866.
3. Изучение состава субстанции антибактериального препарата Бисмоверол, полученного осаждением тартратов висмута (III) из растворов кислот / Е.В. Тимакова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. №. 4. С. 379-387.
4. Structural and vibrational spectral investigations of melaminium glutarate monohydrate by FTIR, FT-Raman and DFT methods / V. Arjunan [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015. V. 135. P. 540-550. doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.061
5. Synthesis, crystal structures and photoluminescent properties of one-dimensional europium(III)-and terbium(III)-glutarate coordination polymers, and their applications for the sensing of Fe^{3+} and nitroaromatics / S. Hussain [et al.] // Frontiers in chemistry. 2019. V. 7. P. 728. doi.org/10.3389/fchem.2019.00728

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Сидоров И.Е.^{1,2}, Пономарёва В.Г.²

Новосибирский государственный технический университет, ilsiddev@mail.ru
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Исследование протонпроводящих материалов связано с возможностью их использования в электрохимических устройствах в интервале рабочих температур 200-400 °С. Целью научно-исследовательской работы является получение и изучение суперионных проводников на основе дигидрофосфата цезия. Для получения проводника были взяты: CsH_2PO_4 , применяющаяся в качестве проводника и полимер СКФ-32 (полимер трифторхлорэтена с 1,1-дифторэтенем) как матрица. Синтез проводился простым растиранием полимера и соли в ступке. В конечном счёте исследовался композитный материал с принципиально другими свойствами, нежели исходные вещества. Анализ проводился несколькими методами: рентгенофазовый анализ (РФА) и импедансная спектроскопия.

Проведение синтеза композитного материала

Требуемые количества компонентов подвергли перемешиванию, а затем горячему прессованию при $T = 150^\circ\text{C}$ до получения твёрдых гранул.

Образцы нагревали при температуре 240°C при парциальном давлении водяного пара $\sim 0,3$ атм для формирования композитных систем.

Измерение проводимости композита

При 230°C определили, что зависимость проводимости от массовой доли СКФ-32 линейная нисходящая. Это соответствует теории, так как полимер по своим свойствам диэлектрик, и при увеличении его массовой доли в грануле происходит уменьшение ионной проводимости.

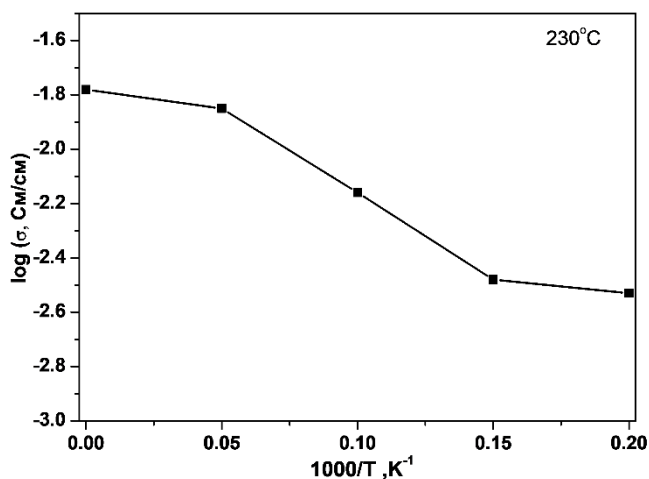


Рисунок 1 – Зависимость проводимости материала от обратной температуры

Полученный композит обладает явным недостатком: проявляет гидрофильные свойства, таблетка теряет свою форму.

Четыре пробы композита отличаются по механическим свойствам: $x = 0.2$ и 0.15 - плохо растираются из-за высокой вязкости;

Проведено сравнительное исследование электротранспортных (рис. 2) и механических свойств в системе $(1-x)$ CsH_2PO_4 , где x - СКФ-32 (массовая доля $x = 0.5; 0.1; 0.15; 0.2$). В этой системе протонная проводимость ниже по сравнению с солью, в результате эффекта просачивания проводник – изолятор.

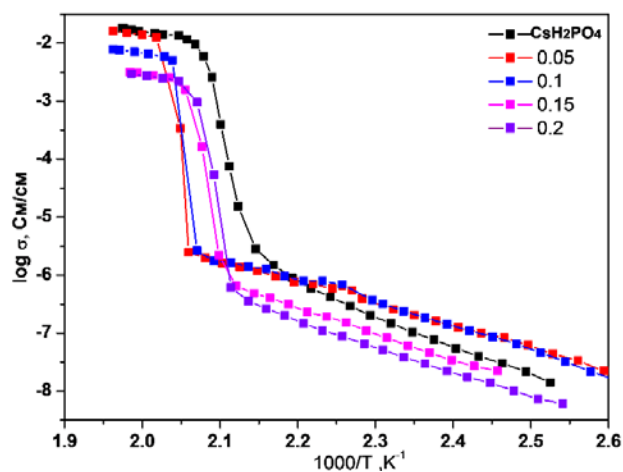


Рисунок 2 – Протонная проводимость композитного материала в зависимости от температуры

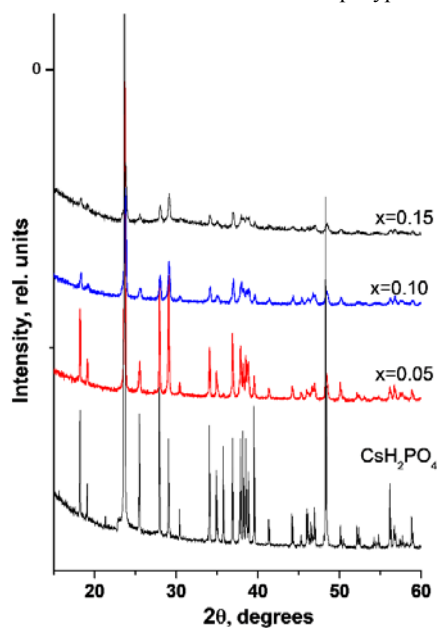


Рисунок 3 – Серия данных РФА

Полимер не оказывал влияние на кристаллическую структуру и тепловые свойства CsH_2PO_4 , так как протонная проводимость пропорциональна содержанию непроводящей добавки.

Анализ данных РФА

Исходя из данных РФА (рис. 3), происходит непропорциональное изменение пиков в зависимости от массовой доли полимера, что может говорить о взаимодействии компонентов.

Согласно рентгенофазовому анализу, фаза CsH_2PO_4 (P21/m) присутствовала в полимерных композитах четырех составов.

Изменилась величина рефлексов, а их положение осталось прежним, что означает отсутствие химического взаимодействия. Возможно только слабые физические взаимодействия: адгезионное и водородные связи.

Результаты исследования показали, что полученный композитный материал может быть использован в электрохимических устройствах, с условием улучшения его механических свойств.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУКЦИНАТОВ ВИСМУТА(III)

Тимакова Е.В.^{1,2}, Афонина Л.И.^{1,2}, Дребущак Т.Н.²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
timakova@solid.nsc.ru

В качестве антибактериальных фармацевтических субстанций широко используются соединения висмута с карбоновыми кислотами [1]. Из солей висмута с дикарбоновыми кислотами алифатического ряда применение в медицине нашли тартраты и сукцинаты висмута. Показано, что активной субстанцией противосифилитического препарата «Бисмоверол» является рентгеноаморфный моногидрат тартрата висмута состава $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ [2], сравнение ИК-спектров данного соединения со спектрами L(+)-винной кислоты и тригидрата тартратагидротартрата висмута $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)] \times 3\text{H}_2\text{O}$ позволило сделать вывод, в какой форме присутствуют остатки винной кислоты в данном соединении, и каким образом осуществляется их связь с атомами металла [3].

Основная висмутовая соль янтарной кислоты состава $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ является фармацевтической субстанцией препаратов «Biquinol» (Merck, Германия) и «Pholcones» (Cooper, Франция) и применяется для лечения ангин, ларингитов и фарингитов. Исследования показали, что мелкокристаллические порошки $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ высокой степени очистки от примесных металлов и нитрат-ионов целесообразно получать путем обработки моноклинной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученной при щелочной обработке $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \times 3\text{H}_2\text{O}$, раствором янтарной кислоты при молярном отношении сукцинат-ионов к висмуту равному 0,6–1,0 и температуре процесса 60–80 °С [4]. Основной сукцинат висмута имеет низкую степень кристалличности, поэтому анализ его ИК- и КР-спектров позволяет сделать выводы о координации аниона янтарной кислоты катионами висмута и других особенностях строения соединения.

Сравнение спектров $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ проводили со спектрами янтарной кислоты и сукцинатов висмута составов $[\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \times 4\text{H}_2\text{O}] \times 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}] \times \text{H}_2\text{O}$ (II).

Кристаллы данных соединений были выращены в течение 1 месяца при добавлении 5 мл хлорнокислого раствора висмута (1200 г/л висмута, приготовлен растворением моноклинного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ос.ч. в 7 М HClO_4) в 95 мл раствора янтарной кислоты при молярном отношении сукцинат-ионов к висмуту в системе 1,0 и 0,75 соответственно. Согласно данным РСА, оба соединения кристаллизуются в триклинной сингонии *P*-1 и являются координационными полимерами, (I) – 2D полимер, (II) – 3D (каркас). Оба соединения содержат в своей структуре депротонированные молекулы янтарной кислоты ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$) в двух разных конформациях (*trans* и *gauche*). Катионы Bi^{3+} координируют атомы кислорода карбоксильных групп сукцинат-ионов и молекул H_2O . Координационные полиэдры BiO_9 в 2D полимере соединены ребрами попарно и эти пары образуют слои с помощью мостиковых лигандов сукцинат-ионов. В 3D полимере полиэдры висмута двух разных типов (BiO_9 и BiO_7), соединяясь ребрами, образуют бесконечные ленты. Ленты полиэдров с сукцинат-ионами образуют 3D сетку, в порах которой находятся молекулы H_2O . Молекулы H_2O , которые не координируют катионы висмута, в 2D полимере находятся в межслоевом пространстве, в 3D – в порах каркаса. Все молекулы H_2O участвуют в образовании водородных связей.

В ИК- и КР-спектрах янтарной кислоты наблюдается ряд характеристических полос, которые не регистрируются в спектрах гидратов сукцинатов висмута (I) и (II). Валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильных групп димеров янтарной кислоты, связанных водородными связями, соответствует полоса наибольшей интенсивности в ИК-спектре при 1695 см^{-1} для антисимметричных колебаний и полоса средней интенсивности симметричного колебания при 1658 см^{-1} , в спектрах солей указанные полосы колебаний не наблюдаются, что свидетельствует о наличии дважды депротонированных анионов кислоты $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ в составе соединений и координации остатка янтарной кислоты с катионом висмута через карбоксильные группы. Также появляются полосы ассиметричных $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и симметричных $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ валентных колебаний карбоксилат-ионов в области $1600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Наличие нескольких полос валентных колебаний карбоксилат-ионов указывает на наличие различных конформаций сукцинат-ионов в исследуемых соединениях и выполняемых ими структурных функций. Разница $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ из ИК-спектров в сравнении с данной величиной для натриевой соли указывает преимущественно на бидентатную и бидентатно-мостиковую координацию сукцинат-ионов, что согласуется с установленными структурами соединений.

В спектрах кислоты характерным для карбоновых кислот составным валентным $\nu(\text{C}-\text{O})$ и деформационным $\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$ колебаниям соответствуют полосы при 1417 и 1310 см^{-1} (ИК) и 1372 и 1230 см^{-1} (КР), также в ИК-спектре кислоты проявляется широкая полоса средней интенсивности с двумя максимумами, возникающая в результате внеплоскостных деформационных колебаний связанной гидроксильной группы $\gamma(\text{OH})$, при 924 и 897 см^{-1} ; указанные полосы колебаний исчезают в спектрах (I) и (II): наблюдается только ряд острых полос слабой и средней интенсивности, соответствующих валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{C})$ и крутильным колебаниям $\tau(\text{CH}_2)$. Также в спектрах солей наблюдается группа интенсивных полос с максимумами при 665 (I) и 685 (II) см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям карбоксилат-ионов $\delta(\text{COO}^-)$. Группа полос в области $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в спектрах солей висмута, отнесенная нами к валентным колебаниям связи $\text{Bi}-\text{O}$, также подтверждает замещение протонов в карбоксильных группах янтарной кислоты на висмутсодержащие катионы. В указанной области для соединения (II) в ИК-спектре наблюдаются полосы средней интенсивности при 544 и 514 см^{-1} , по-видимому, данные полосы следует отнести к валентным колебаниям связи $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$, наблюдаемым в ИК-спектрах μ -оксо соединений висмута, перекрывающейся с валентными колебаниями связи $\text{Bi}-\text{O}$ висмута с кислородами карбоксильных групп.

В типичных областях колебаний связанной воды твердых гидратов наблюдаются соответствующие полосы колебаний, что указывает на наличие молекул воды в исследуемых соединениях(I) и (II): в области 3600–3000 см^{-1} регистрируются полосы валентных колебаний О–Н связи воды, в области 1660–1590 см^{-1} полосы ножничных деформационных колебаний $\delta_s(\text{H}_2\text{O})$ при 1639 (I), 1635 (II) см^{-1} и либрационных колебаний воды в ИК- и КР-спектрах в области 900–350 см^{-1} . Наблюдается ряд полос колебаний связи Bi–OH₂.

Сравнение полос колебаний в КР-спектрах (I) и (II) в области 600–100 см^{-1} , соответствующих валентным и деформационным колебаниям связей Bi–O координационных полиэдров висмута, указывает на существенное различие в координации катионов висмута атомами кислорода в исследуемых соединениях

В спектрах $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ также не наблюдаются валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$; $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ проявляются в ИК-спектре в виде интенсивной полосы с двумя максимумами при 1550 и 1540 см^{-1} , плечом при 1500 см^{-1} ; $\nu_s(\text{COO}^-)$ – в виде сильной полосы несколько меньшей интенсивности при 1400 см^{-1} . Интенсивность полос в КР-спектре соли, как и следует ожидать, перераспределяется: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ – полосы средней интенсивности при 1575 и 1555 см^{-1} , плечом при 1540 см^{-1} ; $\nu_s(\text{COO}^-)$ – полоса большей интенсивности при 1445 см^{-1} . Разницы $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ (ИК) составляют 100, 140 и 150 см^{-1} , что также указывает преимущественно на бидентатную и бидентатно-мостиковую координацию сукцинат-иона.

В спектрах $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ также отсутствуют колебания $\delta(\text{OH})_{\text{COOH}}$, полоса средней интенсивности в ИК-спектре соли при 660 см^{-1} относится к деформационным колебаниям карбоксилат-иона $\delta(\text{COO}^-)$. В ИК спектре $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ регистрируется широкая полоса средней интенсивности при 524 см^{-1} валентных колебаний связи Bi–O, в КР-спектрах соли данные связи проявляются в виде слабого плеча.

Отсутствие полос валентных О–Н колебаний (3700–3000 см^{-1}) и деформационных колебаний воды (~1640 см^{-1}) в ИК-спектре $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ указывает на ее отсутствие в составе соединения, что также подтверждают данные термического анализа.

Таким образом, в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$ остатки янтарной кислоты дважды депротонированы, катионы висмута координируют кислороды карбоксильных групп, выполняющих бидентатную и бидентатно-мостиковую функции, что позволяет также предположить полимерное строение данного соединения.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_23 и ИХТТМ СО РАН 121032500064-8.

Литература

1. Briand G.G., Burford N. Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance // Chem. Rev. 1999. Vol. 9, No. 9. P. 2601–2957. doi.org/10.1021/cr980425s
2. Изучение состава субстанции антибактериального препарата Бисмоверол, полученного осаждением тартратов висмута (III) из растворов кислот / Е.В. Тимакова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, №. 4. С. 379-387.
3. Timakova E. V., Afonina L. I. IR spectroscopic study of Bismuth (III) salts with tartaric acid // Materials Today: Proceedings. 2020. V. 31. P. 538-541. doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.200
4. Синтез фармацевтической субстанции основного сукцината висмута (III) высокой чистоты / Е.В. Тимакова [и др.] // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94, №. 7. С. 857-866.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАЛОНАТОВ ВИСМУТА(III)

Круглова М.С.^{1,2}, Тимакова Т.Е.^{1,2}, Тимакова Е.В.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Научный руководитель: Тимакова Е.В., к.х.н., доцент

mash.cruglova2015@yandex.ru

Малоновая ($C_3H_4O_4$, пропандиовая) кислота является вторым членом гомологического ряда двухосновных предельных карбоновых кислот алифатического ряда и представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и органических растворителях [1]. Соли малоновой кислоты обычно получают в результате реакций осаждения при использовании растворимых нитратов или хлоридов соответствующих металлов и водных растворов малонатов щелочных металлов или водных и спиртовых растворов малоновой кислоты [2, 3]; также синтез малонатов осуществляют обработкой раствором малоновой кислоты нерастворимых карбонатов металлов [4].

Соли металлов с малоновой кислотой находят применение в качестве прекурсоров для синтеза нанодисперсных оксидов [3]. Для синтеза мелкокристаллических и нанодисперсных оксидов висмута различных модификаций, проявляющих каталитические свойства, в качестве прекурсоров используют оксалаты висмута [5]. Поэтому представляет интерес рассматривать в качестве потенциальных прекурсоров и малонаты висмута. Однако, в литературе нет сведений о соединениях висмута с малоновой кислотой.

Целью данной работы было исследование составов солей висмута с анионом малоной кислоты, выбор наиболее перспективного соединения для использования в качестве прекурсора для синтеза оксидных материалов и разработка способов его получения. Для достижения поставленной цели исследовали процесс осаждения висмута из хлорноокислых растворов (1200 г/л висмута, приготовлен растворением моноклинного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ос.ч. в 7 М HClO_4) при добавлении к ним малоновой кислоты. Поскольку при разбавлении водой перхлоратных растворов не происходит осаждения основных солей, содержащих перхлорат-ионы, то такие растворы целесообразно использовать в качестве модельных для изучения систем «катион висмута – анион карбоновой кислоты» и составов полученных соединений.

Хлорноокислый раствор висмута добавляли в раствор малоновой кислоты при заданном молярном отношении малонат-ионов к висмуту n в системе, через 1 месяц полученные осадки отфильтровывали. Согласно данным рентгенофазового анализа, при $n = 0,25\text{--}3$ продукты осаждения представляют собой рентгеноаморфные образцы (соединение I), а при $n \geq 4$ в системе образуются кристаллические образцы, на дифрактограммах которых отсутствуют дифракционные максимумы малоновой кислоты и перхлоратов висмута известных составов. При этом наблюдается образование двух различных кристаллических соединений при $n = 4\text{--}6$ (соединение II) и $n \geq 7$ (соединение III). Основываясь на данных химического анализа, состав рентгеноаморфного продукта можно представить в виде $\text{BiOH}C_3H_2O_4$, а оба кристаллических образца соответствуют общей формуле $\text{Bi}(C_3H_3O_4)(C_3H_2O_4)_3 \cdot nH_2O$.

Об особенностях строения полученных соединений судили из анализа их ИК-спектров в сравнении с малоновой кислотой. ИК-спектры соединений II и III не имеют существенного различия, однако наблюдаются интенсивные полосы с максимумом 1682 см^{-1} , связанные с наличием валентных колебаний $\nu(C=O)$, а в спектре соединения II также регистрируется плечо при 1740 см^{-1} , которое, по-видимому, следует отнести к плоским деформационным колебаниям молекулы воды, координированной катионом висмута и участвующих в сильных водородных связях. Для соединения III возможно предполагать отсутствие координации воды

катионом висмута. В ИК-спектрах соединений ПиШпоявляются характеристические интенсивные полосы колебаний карбоксилат-ионов: асимметричные валентные колебания $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ в виде интенсивной полосы с двумя максимумами при 1550 и 1510 см^{-1} , плечом при 1580 см^{-1} ; симметричные $\nu_s(\text{COO}^-)$ валентные колебания – в виде сильной полосы несколько меньшей интенсивности с максимумами при 1467 и 1345 см^{-1} . В области валентных колебаний $\nu(\text{Bi-O})$ наблюдаются полосы колебаний при 502, 488 и 413 см^{-1} , однако для соединения II регистрируется дополнительная полоса колебаний при 453 см^{-1} , что также может указывать на координацию кислорода молекулы воды катионом висмута. В ИК-спектре $\text{BiOHSC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ также регистрируются полосы $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ и $\nu_s(\text{COO}^-)$ при 1550 и 1390, 1365 см^{-1} соответственно. На наличие гидроксильных групп в составе исследуемого соединения указывает широкая полоса средней интенсивности валентных колебаний $\nu(\text{OH}^-)$ при 3450 см^{-1} , а также полосы деформационных $\delta(\text{OH}^-)$ колебаний, проявляющиеся в виде широкой полосы средней интенсивности с максимумом при 1120 см^{-1} .

Стоит отметить, что согласно данным термического анализа, процесс дегидратации соединения II осуществляется при температуре 130 °С, а соединения III – при 110 °С.

Согласно данным электронной микроскопии, рентгеноаморфные образцы $\text{BiOHSC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ представляют собой агрегаты размером 5–50 мкм, состоящие из аморфных частиц размером 0,2–0,3 мкм, а образцы $\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (соединение III) представляют собой удлиненно призматические кристаллы длиной 0,5–1 мм, шириной 0,1–0,2 мм и толщиной 10–20 мкм.

Поскольку для получения нанодисперсных оксидных материалов наибольший интерес представляют мелкокристаллические и аморфные порошки прекурсоров, то в качестве потенциального соединения для указанной цели следует рассматривать $\text{BiOHSC}_3\text{H}_2\text{O}_4$.

Дальнейшее получение $\text{BiOHSC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ осуществляли добавлением азотнокислого раствора висмута (420 г/л висмута, приготовлен растворением моноклинного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ос. ч. в 7 М HNO_3) в раствор малоновой кислоты, смесь перемешивали в течение 1 ч. При $n = 1,1$ и $T = 25$ °С, согласно данным РФА, осаждается оксонитрат висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$, поэтому последующие исследования проводили при полной нейтрализации кислоты едким натром. При добавлении азотнокислого раствора висмута в раствор малоната натрия при $n = 1,1$ и $T = 25$ и $T = 60$ °С осаждаются оксонитраты висмута составов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$ соответственно. При увеличении n до 3 осаждаются рентгеноаморфные продукты, которые согласно данным ИК-спектроскопии, являются основным малонатом висмута $\text{BiOHSC}_3\text{H}_2\text{O}_4$. Однако при проведении процесса при 25 °С не происходит эффективной очистки от нитрат-ионов. Также нами проведены исследования процессов «твердый висмутсодержащий прекурсор – раствор малоновой кислоты». В качестве висмутсодержащих прекурсоров нами рассматривались $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$, получаемый при гидролизе технологических азотнокислых растворов висмута (420 г/л висмута, приготовлен растворением металлического висмута марки Ви 1 ГОСТ 10928-90 с содержанием висмута 98,3 % в 7 М HNO_3) и не содержащий примесных металлов, а также мелкодисперсный моноклинный $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, получаемый при обработке $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$ раствором едкого натра (рН 12). Данные прекурсоры позволяют получать соединения висмута высокой чистоты по содержанию примесных металлов и нитрат-ионов. Однако, согласно данным РФА, при обработке прекурсоров малоновой кислотой при 70 °С в течение 1 ч ($n = 1,1\text{--}3,0$) продуктами синтеза являются $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ соответственно.

Согласно данным термического анализа, процесс окислительного термолиза $\text{BiOHSC}_3\text{H}_2\text{O}_4$, как и многих основных солей висмута, протекает в одну стадию, на кривой ДСК которой соответствует экзоэффект, связанный с окислением/разложением малонат-ионов и образованием оксида висмута. Данному процессу соответствует интервал реакции 220–240 °С, что свидетельствует о возможности низкотемпературного синтеза тетрагонального $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Так, образцы мелкокристаллического β - Bi_2O_3 получены при выдерживании $\text{Bi}(\text{OHC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ в течение 6 ч при температуре 240–250 °С.

Таким образом, основной малонат висмута состава $\text{Bi}(\text{OHC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ перспективен в качестве прекурсора для получения оксидных материалов.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_23 и ИХТТМ СО РАН 121032500064-8.

Литература

1. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянца, Н.С. Зефинова, Н.Н. Кулова. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. 673с.
2. Synthesis, Thermal, Structural Analyses, and Photoluminescent Properties of a New Family of Malonate-Containing Lanthanide (III) Coordination Polymers / S. Hussain [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. 2019. V. 7. P. 260. doi.org/10.3389/fchem.2019.00260
3. Coprecipitation of nickel zinc malonate: a facile and reproducible synthesis route for $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ nanoparticles and $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}/\text{ZnO}$ nanocomposites via pyrolysis / R.L. Fomekong [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. V. 230. P. 381-389. doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.040
4. Małecka B., Łącz A., Małecki A. TG/DTA/MS/IR study on decomposition of cadmium malonate hydrates in inert and oxidative atmosphere // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2007. V. 80. N 1. P. 126-133. doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.008
5. Solid-state chemical synthesis of rod-like fluorine-doped β - Bi_2O_3 and their enhanced photocatalytic property under visible light / Z. Liang [et al.] // *Surface Science*. 2016. V. 390. P. 78-85. doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.085

БРОМИРОВАННЫЙ ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Ельсуква С.Н.^{a,b}, Нишакова А.Д.^a, Федосеева Ю.В.^a, Окотруб А.В.^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
sofi.elsu@yandex.ru

В настоящее время электрохимические суперконденсаторы являются перспективными перезаряжаемыми электрохимическими устройствами с высокими энергетическими и мощностными характеристиками, длительной циклируемостью и экологически безопасными основными компонентами. Преимуществом суперконденсаторов перед аккумуляторами является большая мощность, высокая скорость заряда и разряда, более длительный срок службы. В качестве электродного материала большой популярностью пользуются пористые углеродные материалы, которые обладают высокой удельной площадью поверхности, относительно хорошими электрическими свойствами и умеренной стоимостью. Однако свойства химически функционализированных пористых углеродных материалов и их использование в суперконденсаторах остаются недостаточно изученными. Целью работы являлось бромирование пористого углеродного материала, изучение состава и строения модифицированного образца и исследование его электрохимических свойств в суперконденсаторах. Пористый углеродный материал был получен методом осаждения из газовой фазы продуктов разложения этанола на поверхность наночастиц оксида кальция, полученных в результате термолитиза L-изомера тартрата кальция. Бромирование образцов проводилось в

насыщенных парах чистого брома в течение семи суток при комнатной температуре. Для удаления излишка реагентов была проведена продувка бромированного образца газообразным азотом в течение суток. Исследование морфологии, состава, текстуры и строения функционализированных образцов осуществлялось методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии, энергодисперсионного анализа, методом низкотемпературной адсорбции азота. Образец пористого углеродного материала обладает губчатой морфологией, углеродные перегородки состоят из дефектных графитоподобных слоев. Морфология и строение углеродного каркаса изменяются слабо после бромирования. Удельная площадь поверхности образцов уменьшилась от 1066 до 648 м²/г в результате бромирования. При проведении энергодисперсионного анализа было обнаружено, что концентрация брома составила 2 ат.%. Было обнаружено ковалентное присоединение брома к поверхности пористого углеродного материала и отсутствие интеркалированных молекул Br₂. Электроды были изготовлены методом раскатки с применением водной суспензии поливинилдифторида в качестве связующего. Для измерения удельной емкости образцов изготавливалась ячейка суперконденсатора в трехэлектродной конфигурации, где использовался платиновый противозлектрод и хлорсеребряный электрод сравнения, а в качестве электролита использовались водные растворы 6 М КОН и 1 М H₂SO₄. Исследование было проведено в диапазоне напряжений от -0,1В до 0,9В со скоростью развертки от 2 до 1000 мВ/с, количество циклов – 500. На основе полученных данных были построены и проанализированы циклические вольтамперограммы. Удельная емкость рассчитывалась по формуле

$$C_s = \frac{\int IdU}{2 \cdot V \cdot \Delta U \cdot m}.$$

В 1М H₂SO₄ электролите при развертке 5 – 1000 мВ/с удельная емкость исходного образца составила 168 – 17 Ф/г, для бромированного - 195 – 9 Ф/г. В 6М КОН электролите при развертке 5 – 1000 мВ/с емкость исходного образца - 143 – 5 Ф/г, бромированного - 109 – 7 Ф/г. Бромированные образцы показали увеличение удельной емкости в суперконденсаторах с водными электролитами по сравнению с исходными: для 1 М H₂SO₄ емкость увеличивается при медленной скорости развертки 5 мВ/с, а для 6 М КОН при высоких скоростях от 20 до 1000 мВ.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЯДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ [Pt(NH₃)₅Cl][Rh_xIr_{1-x}(NO₂)₆], КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Pt-Rh-Ir

Аршавская П.В.

*Новосибирский государственный технический университет
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск
Научный руководитель: П. Е. Плюснин
arshpolli@gmail.com*

Современные трехмаршрутные катализаторы нейтрализации автомобильных выхлопных газов, выполняющие функции одновременного восстановления оксидов азота и окисления продуктов неполного сгорания топлива, содержат в качестве активных компонентов мелко-

дисперсные металлические частицы Pd и Rh. Pt также проявляет высокую каталитическую активность в процессах окисления CO и несгоревших углеводородов (C_xH_y) и на данный момент обладает меньшей стоимостью по сравнению с палладием. Как было показано ранее увеличение активности и термической стабильности трехмаршрутных катализаторов может быть достигнуто, если металлические компоненты будут распределены на поверхности носителя в виде сплавных ультрадисперсных частиц. Введение третьего компонента – иридия может привести к улучшению каталитических свойств за счет синергетического эффекта, что положительно скажется на устойчивости активных сплавных частиц к каталитическим ядам и сроке службы катализатора.

Один из наиболее удобных способов получения наносплавов, в том числе на поверхности оксидных носителей – термолиз двойных комплексных солей (ДКС). Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств новых ДКС состава $[Pt(NH_3)_5Cl][Rh_xIr_{1-x}(NO_2)_6]$, где $x = 0-1$. Синтезированные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии, элементного и термического анализа. Изучены процессы термолиза ДКС в различных газовых атмосферах. Установлено влияние условий проведения процессов термолиза ДКС на фазовый состав и размер полиметаллических частиц – конечных продуктов термолиза. Показана возможность получения приметаллических сплавов в системе Pt-Rh-Ir.

Ряд твердых растворов ДКС был использован для синтеза полиметаллических частиц с различным соотношением компонентов, закрепленных на поверхности носителя $\gamma-Al_2O_3$. Активность и стабильность полученных каталитических композиций исследованы в модельных реакциях окисления CO и гидрогенолиза C-C связи.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ МХЕНОВ

Киселева Н.Н., Уваров Н.Ф.

*Новосибирский государственный технический университет
²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск
e-mail: nata_kiss2000@mail.ru*

Развитие многих областей техники в настоящее время связано с созданием материалов, отвечающих самым высоким требованиям. Новыми и перспективными материалами в этом отношении являются соединения группы тройных карбидов или нитридов – МАХ-фазы, имеющие уникальную слоистую структуру, которая обеспечивает сочетание достоинств металлов и керамики. МАХ-фазы – это семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$, где n – это числа 1, 2 или 3, M – переходный d-металл, A – р-элемент побочной подгруппы таблицы Менделеева, X – углерод или азот.

Наиболее перспективной в обозримом будущем областью применения МАХ-фаз является получение МХенов (максенов), двумерных карбидов и нитридов переходных металлов, открытых в 2011 году. Исследователями из США было обнаружено, что при химической обработке МАХ-фаз, содержащих алюминий, растворами плавиковой кислоты и/или её солей образуются так называемые МХены, состоящие из отдельных монослоев карбида или нитрида, окруженные такими группами, как гидроксил- или фтор-ионы, увеличивающими их гидрофильность. В настоящее время изучены свойства индивидуальных МХенов, композиты на основе этих фаз до сих пор не исследовались.

Целью настоящей работы был синтез композитов на основе максенов, полученных выщелачиванием алюминия из смеси МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . В данном исследовании

использовалось 5 образцов МАХ-фаз, полученных методом СВС-спекания на лабораторной установке в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН. Для получения МХенов 0,5 г МАХ-фазы погружали в 20 мл раствора, содержащего 2,96 г NH_4F и HCl (36 мас. %) [1]. Раствор выдерживали 24 часа при 30°C с постоянным магнитным перемешиванием. После этого образцы несколько раз промывались деионизированной водой и высушивались в сушильном шкафу при температуре 100°C .

Кристаллическую структуру исходных образцов и продуктов выщелачивания исследовали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра BrukerAdvanceD8 с использованием излучения $\text{K}\alpha\text{Cu}$. Для обработки дифрактограмм и интерпретации данных использовали базу данных PDF-4, для количественной оценки параметров решетки и концентрации фаз применяли пакет программ TOPAS 2.0.

По данным рентгенофазового анализа, исходные образцы представляли собой смеси МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . Дифрактограмма образца, полученного выщелачиванием представлена на рисунке 1.

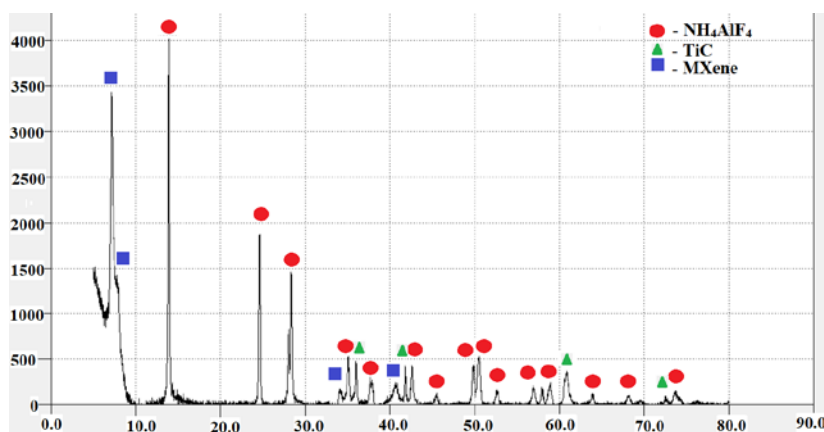
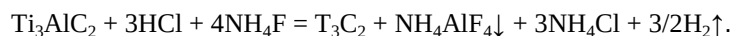


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы образца, полученного выщелачиванием смеси МАХ-фаз в растворе NH_4F и HCl в течение 24 часа при 30°C

Результаты анализа дифрактограммы показали, что в образце присутствует смесь МХенов, о чем свидетельствуют пики при 7.2° и этом в образце присутствовало значительное количество примесей в виде NH_4AlF_4 и TiC . Образование нерастворимой в воде примеси NH_4AlF_4 было обусловлено протеканием реакции:



Для удаления NH_4AlF_4 осадок был промыт раствором NH_4F , а затем водой. В результате протекания реакции:



образовалось водорастворимое соединение, которое отмывалось от осадка. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного повторной отмывкой, представлена на рисунке 2.

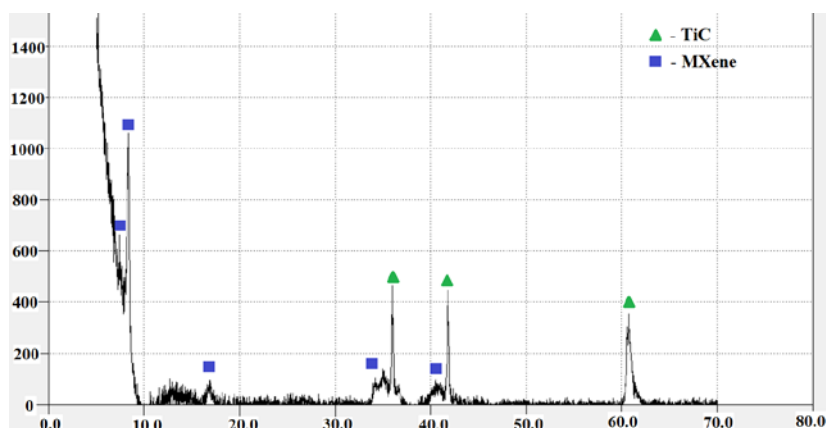


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца после повторной отмывки

На дифрактограмме отмытых образцов полностью отсутствуют рефлексы, принадлежащие к NH_4AlF_4 . На дифрактограмме присутствуют рефлексы, относящиеся к карбиду титана. Карбид титана является побочным продуктом синтеза исходных МАХ-фаз, эта фаза устойчива к действию травителей. Все остальные рефлексы при $2\theta = 7.2^\circ, 7.5^\circ, 16.9^\circ, 35.2^\circ$ и 40.6° соответствуют МХенам и их положение хорошо согласуется с данными, представленными в работах [1] и [2].

Таким образом, впервые получены образцы композитов, представляющие собой смесь МАХенов состава Ti_3C_2 и Ti_2C . В дальнейшем планируется изучить их функциональные свойства.

Работа выполнена в рамках ТП-ХХТ-1_23 Тематического плана НГТУ.

Литература

1. Lui F., et al. Preparation of Ti_3C_2 and Ti_2C MXenes by fluoride salts etching and methane adsorptive properties // Applied Surface Science. 2017. V. 416. P. 781–789.
2. Li Z., et al. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti_3C_2 // Materials Science and Engineering B. 2015. V. 191. P. 33–40.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ВЕРМИКУЛИТА ПРОМОТИРОВАННОГО ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

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

*Ивановский государственный химико-технологический университет
esevergina@yandex.ru*

Хлорированные фенолы являются наиболее канцерогенными и устойчивыми к окислению соединениями, которые представляют серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья населения [1]. 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) является одним из наиболее токсичных хлорфенолов, и оказывает неблагоприятное воздействие на живые организмы, в промышленности он используется как промежуточный продукт в синтезе фунгицидов и гербицидов [2].

В настоящее время проводится много исследований, посвященных деструкции различных вредных загрязнителей в плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР) [3], а совмещение ДБР с адсорбцией или катализом [4] позволит увеличить степень деструкции соединений и полноту протекания окислительных процессов.

Синтез катализатора производился при совместной механохимической активации исходных компонентов: вермикулит, полученный методом седиментации с $\text{Si}/\text{Al}=2.33$, и оксихлорид циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), взятых в соотношении, обеспечивающим содержание Zr^{4+} в смеси 5 мас.%. Активация осуществлялась в вибрационной ролико-кольцевой мельнице (VM-4). Плазмохимическая обработка системы производилась при помощи установки диэлектрического барьерного разряда.

Возможность применения синтезированных катализаторов на основе вермикулита промотированного диоксидом циркония оценивалась на процессе деструкции 2,4-ДХФ, как с использованием в разрядной зоне катализатора Zr (5 %), так и при его отсутствии (рис.). Кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнениями псевдопервого порядка с эффективными константами скоростей 0.36 ± 0.04 и $0.51 \pm 0.03 \text{ с}^{-1}$ при обработке модельных растворов без катализатора и с вермикулитом+Zr 5 % соответственно.

Скорости процесса разложения составили 11.64×10^{17} и $8.16 \times 10^{17} \text{ см}^{-3} \times \text{с}^{-1}$ при обработке модельных растворов с катализатором в разрядной зоне и без него соответственно, а энергетические затраты – 0.017 и 0.012 молекул/100 эВ.

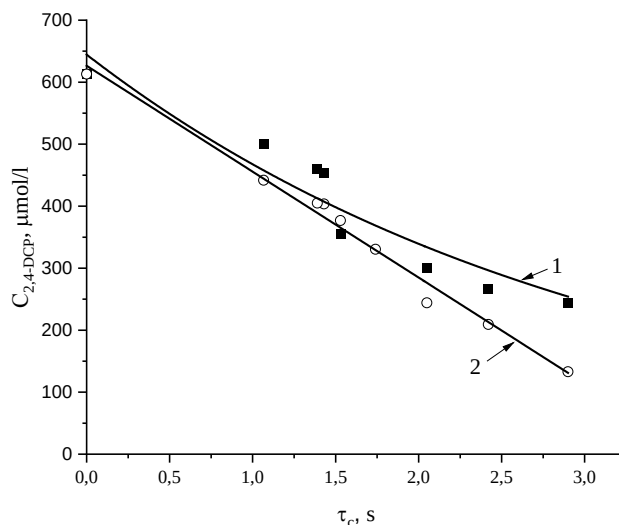


Рисунок –Изменение концентрации 2,4-ДХФ от времени обработки в ДБР
(1 – без катализатора, 2 – в присутствии вермикулита + Zr 5 %)

Таким образом, использование вермикулита+Zr 5 % увеличивает как степень разложения (с 60 до 79 % при заданных параметрах обработки), так и скорости, и энергетические вклады в процесс деструкции, а сам катализатор более эффективен в плазменно-каталитических процессах разложения 2,4-ДХФ, чем $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (скорость процесса разложения больше на $1.82 \text{ см}^{-3} \times \text{с}^{-1}$, а энергетические затраты на 0,0026 молекул/100 эВ) [5].

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

Литература

1. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I. et al. Destruction of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol in a plasma-catalytic barrier discharge reactor. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 11. P. 103-111.
2. Kalderis, D. Adsorption of 2, 4-dichlorophenol on paper sludge/wheat husk biochar: Process optimization and comparison with biochars prepared from wood chips, sewage sludge and hog fuel/demolition waste / D. Kalderis, B. Kayan, S. Akay, E. Kulaksiz, B. G'ozmen // Journal of environmental chemical engineering. – 2017. – Vol. 5. – №. 3. – P. 2222-2231
3. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Y., et al Destruction kinetics of 2,4 dichlorophenol aqueous solutions in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in oxygen // Plasma Chem. Plasma Process. – 2018. – Vol. 38. – N 1. – P. 123–134.
4. Melnikov, A.A. Investigation of the influence of mechanochemical effects on the structure and properties of vermiculite sorbents. / A.A. Melnikov, N.E. Gordina, A.P. Sinitsyn, G.I. Gusev, A.A. Gushchin, R.N. Romyantsev // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – V. 306. – P. 122795.
5. Gordina N. E., Melnikov A. A., Gusev G. I. et al Mechanochemical and plasmachemical processing in the synthesis of catalytic systems based on vermiculite and zirconium oxychloride// ChemChemTech. – 2022. – Vol. 65. – No 5. – P. 43-57. 10.6060/ivkkt.20226505.6612

КЕРАМИКА V_4C-CrB_2 , СИНТЕЗИРОВАННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Дик Д.В.^{1,2}, Гудыма Т.С.¹, Филиппов А.А.²

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН
e-mail: dickdmit@yandex.ru

Научный руководитель – д.т.н., доцент Крутский Ю.Л.¹

Керамика на основе карбида бора является перспективным материалом для многих областей промышленности, благодаря высоким прочности, твердости и химической стойкости [1]. Однако большой модуль упругости не позволяет использовать ее в областях высоких ударных напряжений. Так же из-за достаточно жестких параметров спекания и формования этого материала получение изделий отличается большими энергопотреблением и трудовыми ресурсами. Поэтому ведется поиск таких добавок, добавление которых в керамику из карбида бора не изменяло бы ее химических свойств, повышало ее ударную вязкость и способствовало более быстрому и мягкому процессу спекания.

Наиболее перспективным рядом соединений для этих целей являются дибориды металлов IV-VI групп таблицы Менделеева. В данной работе рассматриваются материалы с добавлением диборида хрома. Его преимущество заключается в самой низкой температуре эвтектики с карбидом бора в ряду диборидов.

Существуют несколько способов изготовления композиционных порошков, используемых для приготовления керамики V_4C-CrB_2 : а) смешивание карбида бора и диборида хрома [2]; б) смешивание бора, углерода и хрома [3] и в) карбидоборное восстановление оксида хрома в избытке V_4C с использованием углерода. Последний метод плохо изучен.

Получать керамику $\text{V}_4\text{C}-\text{CrB}_2$ по методу в) можно следующими способами:

I) поэтапно, получением порошков карбидоборным восстановлением и дальнейшим их горячим прессованием; II) карбидоборным восстановлением одновременно с процессом горячего прессования. Не изучены различия свойств керамик, полученных методами I) и II) с использованием нановолокнистого углерода.

Предложены мягкие параметры формования на лабораторном одноосном горячем прессе (КТИ НП СО РАН) при максимальном давлении прессования 17,5 МПа, максимальной температуре 2000 °С с выдержкой максимальных параметров в течение 10 минут в атмосфере аргона. Шихты для изготовления керамики с молярным содержанием CrB_2 10, 20 и 30 % методом II) предварительно смешивали в стехиометрических коэффициентах и дробили в планетарной мельнице при нагрузке 20g 5 минут.

Микроструктура полученных материалов представлена на рис. 1. На снимках СЭМ видно, что частицы CrB_2 распределены равномерно, их средний диаметр не превышает 2 мкм для состава 10 мол. %, 3 мкм для состава 20 мол. % и 4 мкм для состава 30 мол. %.

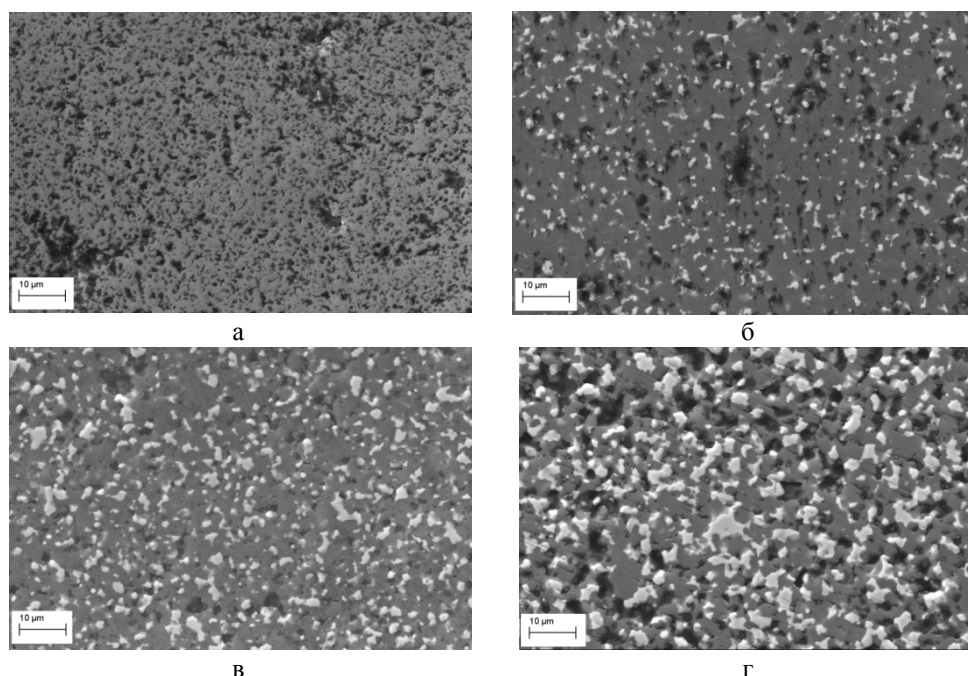


Рисунок 1 – СЭМ изображения композиционных материалов $\text{V}_4\text{C}-\text{CrB}_2$, состава мол. % CrB_2 : 0 (а), 10 (б), 20 (в), 30 (г)

Плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания. На рисунке 2 приведено сравнение плотностей керамик состава карбид бора – диборид хрома, спеченных разными способами при температуре 2000 °С.

Модуль упругости и микротвердость определялись методом наноиндентирования пирамидками Виккерса и Берковича. На рисунке 3 представлены зависимости модуля упругости и микротвердости от концентрации CrB_2 .

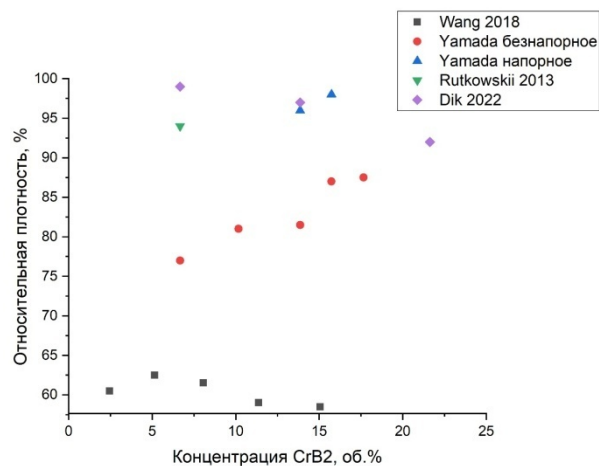


Рисунок 2 – Зависимость плотности керамики B_4C-CrB_2 при разных режимах получения от об. % CrB_2

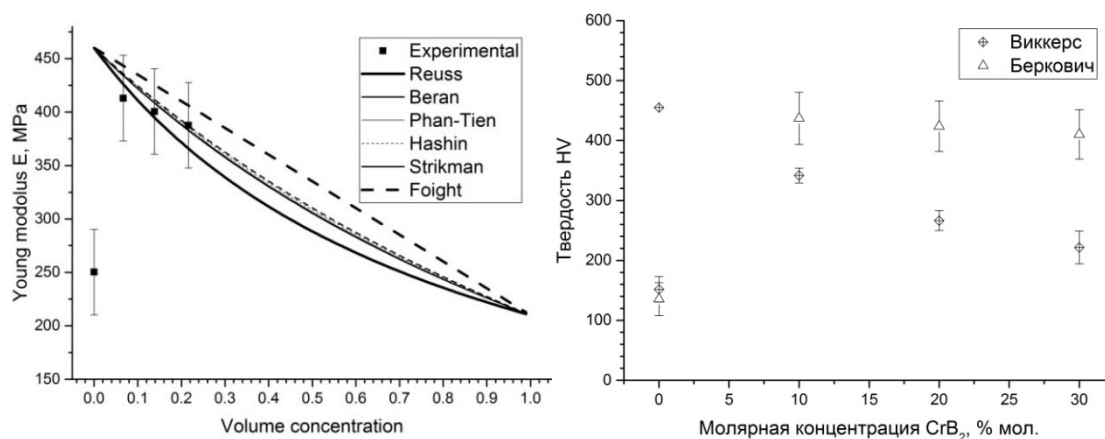


Рисунок 3 – Зависимости модуля упругости и микротвердости от концентрации CrB_2

В ходе работы получены керамические материалы B_4C-CrB_2 разных составов. Была исследована микроструктура полученных материалов и найдены значения некоторых их механических свойств.

Литература

1. Zhang, X. // Effect of pressure on densification behavior, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing. X. Zhang, H. Gao, Z. Shang, R. Wen, G. Wang, J. Mu, H. Che // Ceramics International. 2017. V. 43. P. 6345–6352.

2. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y. and Kanzaki S. Sintering behavior of B_4C - CrB_2 ceramics. 2002. J. Mater. Sci. Lett. V. 21. P. 1445–7.
3. Suzuya Yamada, Kiyoshi Hirao, Yukihiro Yamauchi S. K. B_4C - CrB_2 composites with improved mechanical properties. 2003. J. Eur. Ceram. Soc. V. 23. P. 561–5.

PHYSICOCHEMICAL STUDY OF THE EFFECT OF NH_4Cl MODIFICATION OF ZEOLITE FOR Na^+ AND K^+ REMOVAL FROM SALINE WATER

Kenessova A.K., Rakhym A.B., Zhaksybay B.B., Seilkhanova G.A.

*Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty
kenessova.aruzhan@gmail.com*

Water is one of the main vital human needs. It is one of the most abundant substances on Earth. But despite its abundance, there is only a limited amount of potable water that humanity can use. Freshwater scarcity widely affects human daily life, as well as agriculture, food processing, the economy, and other aspects of life. With the growth of the population, the need for water becomes an urgent problem. According to recent investigations, 40 % population of the Earth is already facing a water shortage. This data is estimated to grow up to 60% by 2025 [1]. Various methods, such as disinfection, aeration, distillation, coagulation, etc., have been used to obtain freshwater. These methods are aimed to remove contaminants from wastewater such as inorganic and organic impurities, microbes, heavy metal ions, and radiological contaminants. Despite the availability of different wastewater purification techniques, they work better in combination by creating multi-stage purification. However, this method tends to be time and energy-consuming.

Saline water desalination is an alternative solution to the problem of freshwater scarcity. There are various methods for the desalination of saline water [2-3]. One of them is adsorption. It is of interest due to its simplicity and effectiveness. Adsorption does not require energy consumption. The main contaminants of saline water are Na^+ , K^+ , and Cl^- ions which define the salinity level of water. The adsorption of these ions by adsorbent enables freshwater production. However, desalination by adsorption is a relatively new approach. The main problem here is to find or develop an effective adsorbent that will give a high adsorption value for removing Na^+ , K^+ , Cl^- ions.

Aluminosilicate raw materials (zeolites, clays, etc.) are quite effective and widespread materials, with a high sorption activity towards various substances and a relatively low cost. Zeolites are known for their ion-exchange properties, especially towards various heavy metals and organic compounds [4]. Thus, this study is aimed to describe the physicochemical characteristics of the natural zeolite (NZ) of the Shankanai deposit (Almaty region, Kazakhstan) modified with NH_4Cl solution obtained for Na^+ and K^+ ions' removal from saline water.

For the execution of the experiments, the following materials and reagents were used: zeolite of Shankanai deposit (Almaty origin); 1 M NH_4Cl solution; 0.1 M $AgNO_3$ solution; NaCl; KCl; drying oven; laboratory shaker; centrifuge, ionometer.

Modified zeolite was obtained by treating dried and ground NZ with 1 M NH_4Cl solution at a ratio of 1:5 for 24 hours and rinsing it off with distilled water until the excess Cl^- ions are removed. The presence of Cl^- ions was checked through qualitative analysis with 0.1 M $AgNO_3$ solution. A scanningelectron microscope (SEM) (Quanta 3D 200i Dual system, FEI, USA) was used to study the morphology of the NZ and modified zeolite (NH_4 -Z) and to perform the elemental analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy method (EDX). The specific surface area of zeolite samples was determined by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.

For the determination of the cation-exchange capacity (CEC) of samples, the standard method with NH_4Cl was applied. Zeolite samples were mixed with 1 M NH_4Cl solution in a ratio of 1:100 and were stirred for 24 hours on a laboratory shaker (Lauda, Germany). Suspensions were centrifuged using Z 306 Hermle Universal Centrifuge (Labnet, USA).

The ability of the obtained sorbents to absorb Na^+ and K^+ ions was studied at room temperature. For this, separate solutions containing Na^+ and K^+ ions with a concentration of 100 mg/L were prepared. 0.1 g of the sorbent was placed in a measuring beaker, filled with 100 mL solution, and stirred on the laboratory shaker at room temperature (25 ± 5) °C for 24 hours. Then the solution was filtered, and the adsorption value and extraction degree were calculated.

The adsorption value was calculated using the following formula:

$$A = \frac{c_0 - c_{eq}}{m} \times V, \quad (1)$$

where c_0 and c_{eq} are initial and equilibrium concentrations of the sorbate, mcg/cm^3 ; V is a volume of the sorbate solution, L; m is a sample mass, g.

Extraction degree of the ions was calculated as follows:

$$E = \frac{c_0 - c_{eq}}{c_0} \times 100 \% \quad (2)$$

The initial and equilibrium concentrations of ions were determined by laboratory ionometer “I-160MI” (Measuring equipment, Russia).

The SEM images of zeolite samples are presented in Fig. 1. It can be seen from the SEM micrographs that after modifying NZ with NH_4Cl the material becomes looser and a slight increase in the porosity of the surface of the particles is observed.

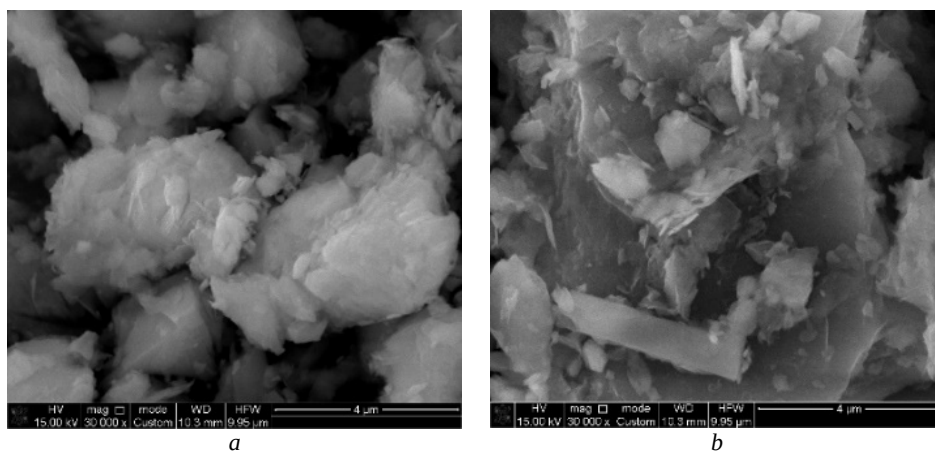


Fig. 1. SEM images of (a) NZ and (b) $\text{NH}_4\text{-Z}$

The results of the elemental analysis of zeolite samples are presented in Table 2. All the samples mainly contain O, Si, and Al followed by minor amounts of Na, Mg, K, Ca, and Fe. Treatment of natural zeolite with 1 M NH_4Cl leads to a slight increase in the amount of sodium, magnesium, potassium and iron. This could be because of the selectivity of those cation-exchangers for ammonium ions.

Table 1

Results of the elemental analysis of the samples

Sample	C, wt. %	O, wt. %	Na, wt. %	Mg, wt. %	Al, wt. %	Si, wt. %	K, wt. %	Ca, wt. %	Fe, wt. %
NZ	3.13	44.97	2.53	2.23	10.18	27.51	1.02	2.99	4.78
NH ₄ -Z	3.16	39.83	3.63	2.44	10.22	25.89	1.66	1.66	10.73

Table 2

Specific surface area of sorbents

Sorbent	Surface area, m ² /g
Zeolite	7.85
NH ₄ -Z	8.09

BET method allows to define of the specific surface area of studied materials. Table 2 represents the values of the specific surface area of the initial and modified zeolite. Treatment with 1 M NH₄Cl slightly increases the surface area from 7.85 to 8.09 m²/g.

The adsorption ability of zeolites is usually explained by their ion-exchange properties. Hence, investigation of CEC of zeolite samples are done. The results of CEC are presented in Table 3. From the results of CEC of NZ, it is seen that the zeolite contains more calcium ions than the other exchange cations. The second abundant element is sodium. This might be explained that sodium ions reacts more easily than magnesium in the ion-exchange processes. In the case of NH₄Cl modification the release of magnesium and calcium ions decreased significantly, whereas the sodium and potassium content only slightly decreased, making the total CEC decrease.

Table 3

CEC of zeolite samples (meq/100 g)

Sample	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total
NZ	152.94±9.34	15.19±1.57	32.91±3.61	230.62±14.49	431.67±29.01
NH ₄ -Z	152.09±21.71	13.85±0.85	7.74±0.59	127.20±8.72	300.88±31.86

The absorption abilities of zeolite samples towards Na⁺ and K⁺ ions were investigated. The results of the study are presented in Table 4 below. From the data in the table, it can be concluded that modification of NZ with NH₄Cl enhances its adsorption capacities, increasing the extraction degree of Na⁺ ions from 7.93 to 10.44 % and increasing the removal of K⁺ 2 times.

Table 4

Adsorption of Na⁺ and K⁺ ions by zeolite samples

Sample	E(Na ⁺), %	E(K ⁺), %
NZ	7.93±1.63	27.69±2.45
NH ₄ -Z	10.44±1.52	56.46±3.71

Conclusion. In the present work, the physicochemical characteristics of natural and modified zeolites were studied. Modification of zeolite leads to an increase in its surface area, making it favorable for adsorption processes, but decreases its CEC. The removal of Na⁺ and K⁺ ions by NZ and NH₄-Z shows that modification of zeolite enables to achieve more extraction of ions. From the study results it can be concluded that zeolite modified with NH₄Cl can be used as potential sorbent for Na⁺ and K⁺ ions from saline water.

References

1. Jones E., Qadir M., van Vliet M. T. H., Smakhtin V., and Kang S. mu. The state of desalination and brine production: A global outlook // Science of the Total Environment. 2019. Vol. 657. P. 1343–1356.
2. Darre N. C., Toor G. S. Desalination of Water: a Review // Current Pollution Reports. 2018. Vol. 4. No. 2. P. 104–111.
3. Pearce M., Brennan F. Novel findings in desalination//Desalination. 2015.Vol. 360.P. 13–18.
4. Wibowo E., Rokhmat M., Sutisna, Khairurrijal, Abdullah M. Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics.// Desalination.2017. Vol. 409. P. 146–156.

ОСАЖДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ ХЛОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Забелина А.И.¹, Афонина Л.И.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Научный руководитель: Афонина Л.И., к. х. н., доцент

nastya.2610.z@mail.com

Аминоуксусная кислота (глицин) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ является простейшим представителем одноосновных аминокислот. За счет наличия в структуре двух разных функциональных групп – карбоксильной группы и аминогруппы, проявляет амфотерные свойства. В водных растворах она находится в виде диполярных ионов (цвиттерионов), который образуется за счет отщепления протона от карбоксильной группы и присоединения его к аминогруппе. Благодаря своим специфическим свойствам она нашла широкое применение в медицине в качестве нейромедиатора. Также аминоксусная кислота обладает общеметаболическим, седативным и ноотропным действием. В лекарственных препаратах она используется в качестве активного ингредиента как самостоятельно, так и в сочетании со своими солями.

С катионами одновалентных металлов аминоксусная кислота образует глицинаты – реакция протекает по карбоксильной группе с отщеплением водорода, а с многовалентными – хелатные комплексы, в которых помимо связи металла с карбоксильной группой присутствует донорно-акцепторная связь с аминогруппой. Данные соединения, обладающие широким спектром биологического действия, также используются в медицине [1].

За счет своих примечательных свойств висмут нашел свое применение во многих областях. Например, в медицине его соединения используются в качестве фармацевтической субстанции для лечения желудочно-кишечных заболеваний, антисептических и заживляющих средств. Основными лекарственными препаратами на основе соединений висмута являются Викалин, Викаир, Ксероформ, Дерматол, Бисмоверол и др. [2].

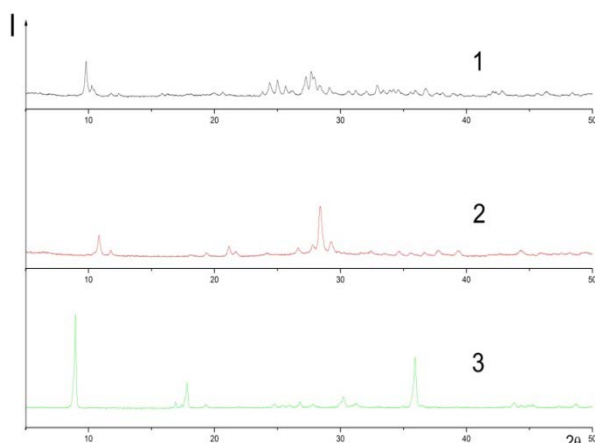
Сведений по способам получения и исследованиям физико-химических свойств совместных соединений висмута с аминоксусной кислотой в литературе не найдено. Самостоятельно каждое из исходных соединений обладает фармацевтическим действием. Вследствие чего определенный практический интерес представляет изучение процессов их совместного осаждения из растворов минеральных кислот с целью получения соединений, которые предположительно возможно использовать в медицине.

В данной работе исследовался процесс осаждения висмута из его хлорнокислых растворов после добавления к ним растворов аминоксусной кислоты или глицината натрия в зависимости от молярного соотношения катионов висмута к глицинат-ионам и температуры процесса. Висмутосодержащие хлорнокислые растворы используются как модельные с целью

изучения составов осаждаемых соединений, поскольку при их разбавлении водой или при добавлении растворов осадителей отсутствует комплексообразование висмута с перхлорат-ионами. В результате чего продукты осаждения содержат только анионы, добавляемых соединений [3].

Смешивание растворов перхлората висмута(III) и аминокислоты к осадку не приводило, поэтому в исследовании кислота была заменена на ее соль – глицинат натрия. Постепенное добавление раствора глицината натрия к раствору перхлората висмута(III) приводило к образованию осадков белого цвета. Эксперименты проводились при следующих соотношениях катионов висмута(III) к глицинат-ионам n : 1 : 0,75; 1 : 1 и 1 : 3 при температурах 25 и 70 °С. Было показано, что процент осаждения висмута из растворов при соотношении 1 : 0,75 составил порядка 30 %, тогда как при 1 : 3 он достиг более 90 %.

Составы полученных соединений исследовали с помощью химического и рентгенофазового анализов. Так, добавление глицината натрия при температуре 25 °С и $n \geq 1$ приводило к появлению на дифрактограммах рефлексов со следующими основными максимумами d/n : 8.16, 4.20, 3.14, 2.38. При соотношении 1:0,75 на дифрактограмме зафиксирована предположительно смесь веществ, поскольку присутствуют как рефлексы, совпадающие с рефлексами при $n \geq 1$, так и новые. Соединения с подобной структурой в литературе не описаны и требуются их дополнительные структурные исследования. При повышении температуры до 70 °С осаждаемые соединения представляли собой рентгено-аморфные порошки.



Дифрактограммы образцов, полученных при температуре 25 °С и соотношениях n : 1:0,75 (1) и 1:1 (2), глицината натрия (3)

По результатам химического анализа содержание висмута в твердых кристаллических образцах увеличивалось с повышением количества добавляемого глицината натрия.

Литература

1. Синтез и свойства комплексных солей биогенных кислот макрои микроэлементов. Монография / Р.Г. Кадырова, Г.Ф. Кабиров, Р.Р. Муллахметов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2016. – 115 с
2. Юхин Ю.М., Найденов Е.С., Даминов А.С., Мищенко К.В., Тимакова Е.В., Афонина Л.И., Логутенко О.А. Получение соединений висмута для техники и медицины // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т.26, № 3. С. 345-351. DOI: 10.15372/KhUR20180309
3. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 360 с.

КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ Fe и В

Бушueva Е.Г., Турло Е.М., Шыырап Е.И.

*Новосибирский государственный технический университет,
пр. Маркса, 20, Новосибирск, 690071, Россия
e-mail: dusias@mail.ru*

Работопосвящена повышению износостойкости и твердости поверхностных слоев коррозионностойких хромоникелевых сталей. Важным моментом является сохранение уже имеющихся функциональных свойств сталей, например таких как коррозионная стойкость. Данный материал широко применяется в разных отраслях промышленности, где важна стойкость к окислению. Однако из-за низкого сопротивления изнашиванию абразивными частицами, срок эксплуатации изделий из этой стали значительно снижается. Решением этой проблемы может быть применение метода модифицирования поверхностного слоя стали наплавкой порошковых смесей пучком релятивистских электронов, выведенным в воздушную атмосферу.

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка была выполнена на ускорителе электронов промышленного типа ЭЛВ-6 ИЯФ СО РАН им. Г.И. Будкера. В качестве упрочняемого материала были выбраны заготовки из стали 12Х18Н9Т. Наплавляемые смеси состояли из порошка железа и аморфного бора (10/40 масс.%). Для защиты поверхности от окисления использовали флюс - порошок MgF_2 . Удельная энергия процесса наплавки в зависимости от тока наплавки составила 6,44-6,78 кДж/см² (22-24 МА).

Материалом сравнения (эталоном) служила сталь 12Х18Н9Т без обработки для всех видов тестирования. Испытания материалов в условиях газоабразивного изнашивания проводили в соответствии с ГОСТ 23.201-78.

Визуальная оценка коррозионной стойкости наплавленных слоев проводилась по ГОСТ 6032-2003. Весовой показатель коррозии рассчитывался по ГОСТ 9.908-85. Образцы подвергали анодному травлению в водном растворе ингибированной серной кислоты. В качестве агрессивной среды использовали раствор, содержащий уротропин и серную кислоту 60%. Эксперимент проводили в условиях термостатирования (на водяной бане «МАРКА»). Температура испытания $20 \pm 1^\circ C$. Продолжительность испытаний после включения тока – $(5 \pm 0,2)$ мин. Испытания проводили анодным травлением контролируемых участков образцов, которую включают в цепь постоянного тока при плотности тока $(0,65 \pm 0,01) \times 10^4$ А/м². Анодом служит испытуемый образец, катодом – свинцовый сосуд. Токоподводом являлся высокоомный источник тока MastechDCPOWERSUPPLYHY1001E. Повторность опыта составила 15-20 раз. Кроме того, коррозионные испытания проводили путем погружения исследуемого материала в кипящий водный раствор (65 %) азотной кислоты.

Результаты металлографических исследований свидетельствуют о высоком качестве сформированных слоев. На рисунке 1 представлены микрофотографии образцов полученные при применении удельной энергии 6,65 кДж/см².

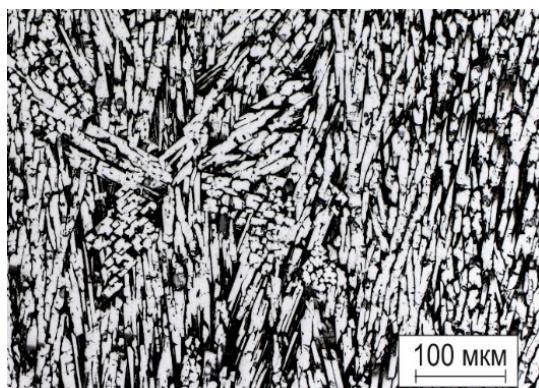


Рисунок 1 – Микроструктура поверхностно легированных слоев стали 12X18H9T, сформированных при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковой смеси В и 10 мас. % Fe

Результаты испытаний в условиях газоабразивного воздействия, представлены на рисунке 2, свидетельствуют о том, что при всех углах атаки максимальной износостойкостью характеризуются образцы со слоями, наплавленными при токе пучка 22 мА (удельная энергия 6,44 кДж/см²).

На уровень износостойкости материалов существенное влияние оказывает угол атаки газоабразивного потока. Так, при угле атаки 15° образцы с покрытиями, наплавленными при токе 22 мА, характеризуются износостойкостью, уровень которой в 6 раз выше по сравнению с эталонным материалом.

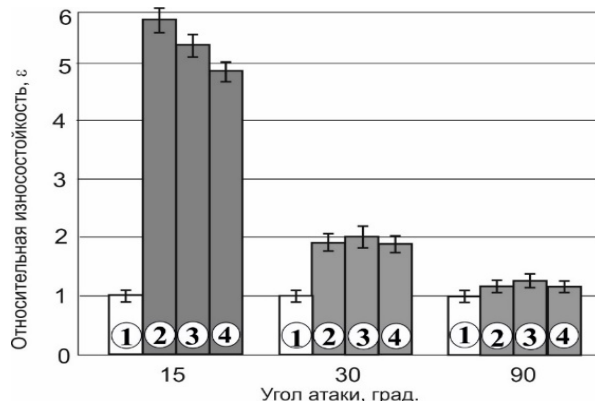


Рисунок 2 – Относительная износостойкость эталона и слоев, полученных методом ВЭЛН аморфного бора и 10 мас. % Fe при разных токах наплавки. 1 – эталон; 2 – ВЭЛН, 22 мА; 3 – ВЭЛН, 23 мА; 4 – ВЭЛН, 24 мА

Анализ результатов испытаний наплавленных борсодержащих материалов свидетельствует о том, что скорость их коррозии в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты и ингибированной серной кислоте, чем образцов из хромоникелевой стали 12X18H9T (менее 0,05 мм/год).

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России (проект FSUN-2023-0009).

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП "Структура, механические и физические свойства материалов" (соглашение с Минобрнаукой № 13.ЦКП.21.0034, 075-15-2021-698).

Литература

1. E.G. Bushueva, B.E. Grinberg, V.A. Bataev, E.A. Drobyaz. Raising the Resistance of Chromium-Nickel Steel to Hydroabrasive Wear by Non-Vacuum Electron-Beam Cladding with Boron // Metal Science and Heat Treatment. V. 60(9-10), 2019. pp. 641-644.
2. T.A. Zimoglyadova, H. Saage, Pasichnik, V.A., Egorova, A.S., O. Matts. Structure and Properties of Functional Self-Fluxing Nickel-Containing Coatings Obtained by Non-Vacuum Electron-Beam Cladding // Metal Science and Heat Treatment. V. 60(9-10), 2019. pp. 633-640.
3. H.S. Khatak, B. Raj. Corrosion of austenitic stainless steels: mechanism, mitigation and monitoring. – Woodhead publishing, 2002. pp. 350.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА, УПРОЧНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА ХРОМА

Юргин А.Б., Руктуев А.А.

*Новосибирский государственный технический университет
yurgin2012@yandex.ru*

Во многих отраслях машиностроения актуальной проблемой является интенсивное изнашивание изделий в процессе их работы. Для увеличения срока службы изделий, работающих в подобных условиях, могут применяться дорогостоящие, многокомпонентные сплавы с высоким уровнем эксплуатационных свойств. Однако, в большинстве случаев, неблагоприятному воздействию внешних факторов подвергаются только поверхностные слои изделий, из-за чего изготовление всего изделия из материала высокой стоимости не всегда является экономически выгодным решением. Одним из эффективных методов решения отмеченной проблемы является формирование поверхностных защитных покрытий из сплавов с необходимым комплексом эксплуатационных свойств на более дешевом и менее легированном материале-основе.

Целью данной работы является изучение структуры и свойств композиционных покрытий на основе высокоэнтропийного сплава (ВЭС) состава CoCrFeNiMn, упрочненного частицами карбида хрома, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.

Наплавка производилась на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6, расположенном в ИЯФ СО РАН. Исходным материалом выступала порошковая смесь с эквивалентной концентрацией элементов Co, Cr, Ni, Mn. В качестве упрочняющих частиц использовался порошок карбида хрома Cr_3C_2 (5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 50 % от массы металлов). Для защиты ванны расплава от взаимодействия с газами атмосферы в качестве флюса использовался порошок CaF_2 (30 % от массы всей насыпки). Наплавка производилась на стальные заготовки из стали 20 размером $100 \times 50 \times 10 \text{ мм}^3$. Плотность насыпки порошковой смеси составляла $0,8 \text{ г/см}^2$, скорость движения заготовки 15 мм/сек , ток пучка электронов 25 мА , ускоряющее напряжение $1,4 \text{ МВ}$.

На снимках, полученных при помощи светового оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer, можно наблюдать дендритное строение микроструктуры (рис. 1). При увеличении

концентрации карбида хрома в порошковой смеси, структура наплавленного покрытия состоит из матрицы высокоэнтропийного сплава и большого количества карбидных зерен различной формы и размеров (рис. 1, б).

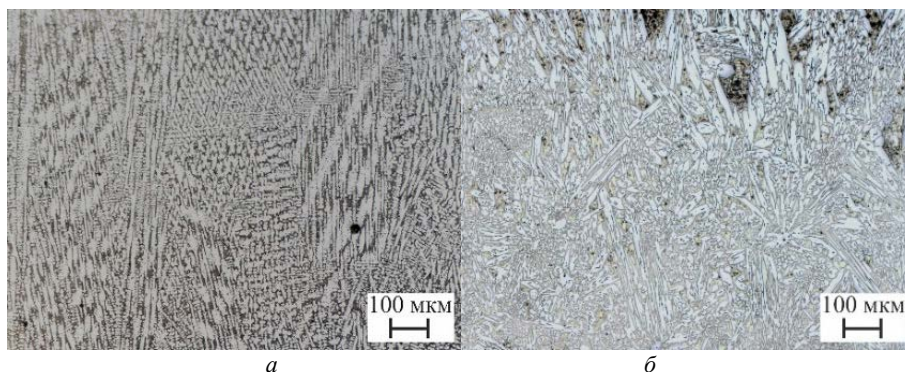


Рисунок 1 – Фотографии микроструктуры наплавленных покрытий:
а, б – образцы с 10 % и 50 % содержанием Cr_3C_2 соответственно

Фазовый состав покрытий был исследован методом рентгенофазового анализа (рис. 2). При концентрации частиц карбида хрома более 20 %, помимо дифракционных максимумов от твердого раствора с ГЦК-кристаллической решеткой, соответствующих матрице ВЭС, регистрируются пики, характерные для соединения Cr_7C_3 .

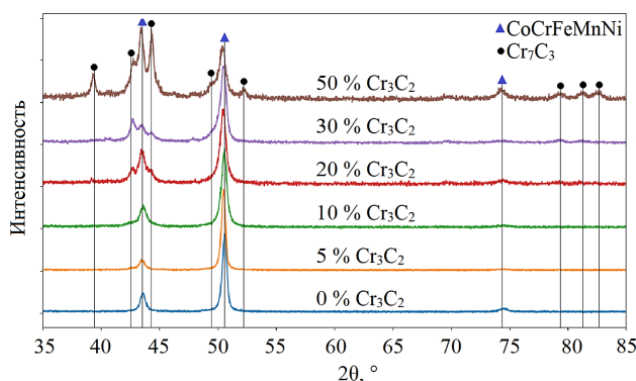


Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов

Для оценки механических свойств покрытий была измерена микротвердость в поперечном сечении в направлении от поверхности к основе при помощи микротвердомера Wolpert Group 402MVD по методу Виккерса. Усредненные результаты измерений представлены на рисунке 3,б. С повышением количества упрочняющей добавки возрастает значение микротвердости, однако при этом возрастает разброс значений измерений по сечению образца (рис. 3,а). Это связано с увеличением и укрупнением карбидной фазы: часть уколоов при индентировании приходится в твердый карбид, а часть – в более пластичную матрицу высокоэнтропийного сплава, из-за чего также возрастает доверительный интервал.

Максимальное среднее значение микротвердости было достигнуто при 50 % концентрации частиц карбида хрома в исходном порошке и составило $1070 \pm 114 \text{HV}_{0.1}$, что в 5 раз превышает показатель для неупрочненного покрытия.

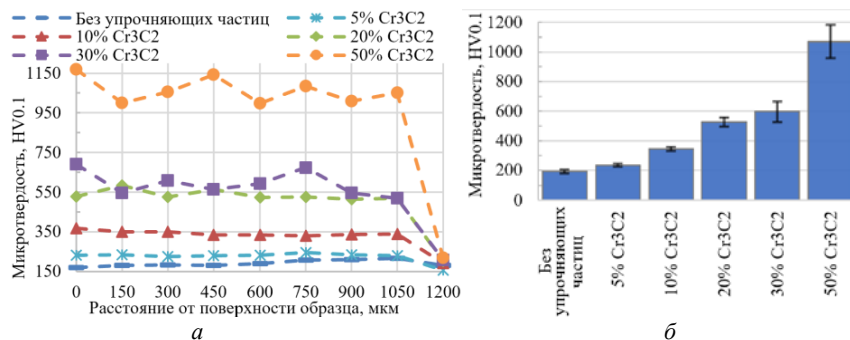


Рисунок 3 – Микротвердость образцов:
а – распределение по сечению; б – усредненные значения

С целью исследования влияния упрочнения на износостойкость покрытий, было проведено испытание на износ по схеме «шар-плоскость» при возвратно-поступательном движении контртела. В качестве контртела использовался шар диаметром 6,35 мм, изготовленный из твердого сплава ВК-6, нагрузка на контртело составляла 25 Н, длина перемещения за один цикл – 5 мм, общая длина пути 100 м. Объем изношенного материала измерялся оптическим профилометром Bruker Contour GT-K1.

Анализ полученных результатов (рис. 4) показал, что увеличение количества карбидной фазы положительно сказывается на износостойкости наплавленного покрытия. Уже при 10 % концентрации частиц карбида хрома в порошковой смеси объем изношенного материала ($0,31 \text{ мм}^3$) уменьшился вдвое, по сравнению с неупрочненным покрытием ($0,61 \text{ мм}^3$), а при 50 % Cr_3C_2 – снизился до $0,04 \text{ мм}^3$.

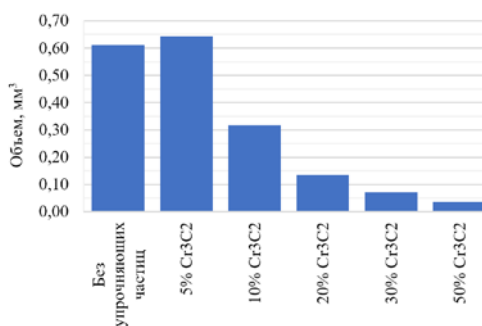


Рисунок 4 – Объем изношенного материала
после испытания

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что наплавка эквивалентной порошковой смеси CoCrNiMn с добавлением различного количества частиц Cr_3C_2 на стальную основу методом вневакуумной электронно-лучевой обработки приводит к

формированию твердых и износостойких покрытий со структурой, состоящей из пластичной матрицы высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn и кристаллов карбида состава Cr₇C₃.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00189, <https://rscf.ru/project/22-79-00189>.

Микроструктурные исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» (НГТУ).

Литература

1. Review of alloys developed using the entropy approach / Z. Bataeva, A. Ruktuev, I. Ivanov, A. Yurgin, I. Bataev // Metal Working and Material Science. – 2021. – Vol. 23, iss. 2. – P. 116-146. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146.
2. Structure and oxidation behavior of CoCrFeNiX (where X is Al, Cu, or Mn) coatings obtained by electron beam cladding in air atmosphere / A.A. Ruktuev, D.V. Lazurenko, T.S. Ogneva, R.I. Kuzmin, M.G. Golkovski, I.A. Bataev // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 448. – P. 14. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128921.
3. Jun Y. K., Sun I. H. Microstructural evolution and mechanical performance of carbon-containing CoCrFeMnNi-C high entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 743. – P. 115-125. – DOI:10.1016/j.jallcom.2018.01.348
4. Microstructure, mechanical and tribological properties of CoCrFeNiMn high entropy alloy matrix composites with addition of Cr₃C₂ / Z. Gu, A. Zhang, J. Han // Tribology International. – 2020. V. 151. – P. 29. – DOI:10.1088/2053-1591/ac9bd2

ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СЫРОГО И ПРОКАЛЕННОГО НЕФТЯНОГО КОКСА

Никулина В.С.¹, Крутский Ю.Л.¹, Россохач Е.В.²

¹Новосибирский государственный технический университет

²Центральная заводская лаборатория Эл 6

e-mail: nikulina.vera305@mail.ru

Нефтяной кокс – твердый пористый продукт черного или серого цвета, получаемый из остатков переработки нефти. Элементный состав нефтяного кокса: 90-97% углерода, остальное приходится на водород, азот, кислород, серу и некоторые металлы, такие как – ванадий, никель, железо, кобальт [1].

В современном мире спрос на нефтяной кокс непрерывно. Это объясняется широкой областью его применения: производство высоколегированных и специальных сталей, цветных металлов, электродной продукции и электроэнергии. Большое количество кокса требуется для получения алюминия [2]. На производстве Эл 6 нефтяной кокс служит твердым сырьём для углеграфитовой продукции. А именно для изготовления электродов, графитированных блоков, обожжённых анодных блоков и анодной массы [3].

Основные определяемые характеристики нефтяного кокса для получения различных углеродных материалов – это содержание серы, золы, влаги. К ним также относят содержание летучих веществ, действительную плотность, удельное электрическое сопротивление и реакционную способность [4]. Для улучшения характеристик сырья углеродной продукции нефтяной кокс подвергается прокаливанию при температуре 1200-1300°C и выдержке около 5 ч [5]. В данной работе рассмотрены такие свойства, как доля серы, влаги, золы и удельное

электрическое сопротивление, так как они представляют наибольший интерес при оценке качества нефтяного кокса как сырья для электродной или углеграфитовой продукции. Для определения остальных показателей необходимы дополнительные исследования. Испытания проводились на образцах нефтяных коксов, поставляемых с предприятия Пермнефтеоргсинтез (ПНОС) и Омского нефтеперерабатывающего завода (ОНПЗ).

Определение содержания серы производилось при помощи ИК-спектрометра ELTRACS580. Навеска нефтяного кокса массой 100-115 мг сжигалась при температуре 1350°C в токе кислорода. Содержание серы в сыром коксе (ПНОС), составило 2.8039 %, а после прокаливания того же пермского нефтяного кокса – 2.6149 %. Для сырого омского кокса содержание серы составило около 1.6645%, для прокалённого – 1.6372%. Проведённый анализ показал, что массовая доля серы после прокаливания снижается.

В результате измерения влаги в сыром и прокалённом коксе на анализаторе МХ-50 было выявлено, что содержание влаги после прокаливания уменьшается, что положительно влияет на эксплуатационные характеристики получаемого сырья. Массовая доля влаги в сыром коксе (ПНОС) составила 7.97%, в прокалённом – 0.15%. В не прокалённом ОНПЗ доля влаги 2.08%, после прокалки – 0.86%. После процесса прокалки остаётся незначительное содержание влаги, так называемая химически связанная влага, которая образует прочные химические связи с веществом.

Зольность (содержание нелетучих веществ, таких как Fe, Si, Ca, V, Mg, соединения серы и т.д.) измерялась при нагреве образцов до $850 \pm 20^\circ\text{C}$ в муфельной печи с выдержкой около 1.5 часов до полного озоления. Зольность (А) омского нефтяного кокса до прокаливания составила 0.09%, после – 0.12. Для пермского до прокаливания – 0.16, после – 0.24%. Анализ показал, что в процессе прокаливания значение зольности повышается на 0.03–0.1%.

Удельное электрическое сопротивление (УЭС) порошка материала проводилось с помощью омметра. Столбик порошка находился в матрице под давлением 6,12 МПа. Обычно, сырой кокс имеет очень высокое удельное электросопротивление. Прокалённый нефтяной кокс (ПНОС) имеет УЭС $449.7 \text{ мкОм} \times \text{м}$. ОНПЗ имеет УЭС $458.6 \text{ мкОм} \times \text{м}$.

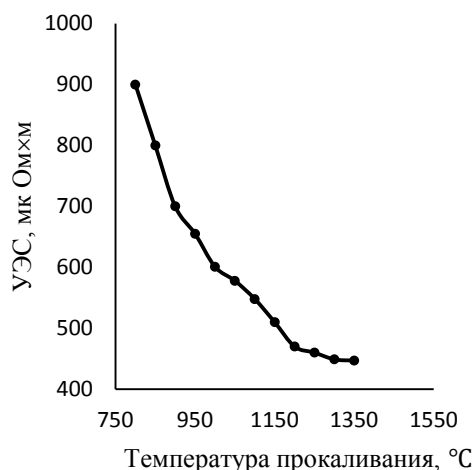


Рисунок – Зависимость УЭС от температуры прокаливания нефтяного кокса

В результате, сырой нефтяной кокс обладает низкой электрической проводимостью, а в прокалённом виде достаточно хорошо проводит электрический ток, что необходимо для эксплуатации углеродной продукции.

Литература

1. Нефтяной кокс [Электронный ресурс] // Rusnauka.com. URL: http://www.rusnauka.com/47_NIO_2015/Tecnic/1_205318.doc.htm (Дата обращения: 26.04.2023)
2. Производство нефтяного кокса [Электронный ресурс] // Marketing.rbc.ru: 2022. URL: <https://marketing.rbc.ru/articles/13919/> (Дата обращения: 30.04.2023)
3. Использование нефтяного кокса в углеродной промышленности [Электронный ресурс] // El6.ru: 2013. URL: <https://www.el6.ru/ru/klientam/produkcziya-i-tehnologii/produkcziya/prokalennyij-neftyanoj-koks/> (Дата обращения: 30.04.2023)
4. Походенко Н.Т., Брондэ Б.И. Получение и обработка нефтяного кокса. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
5. Крутский Ю.Л. Производство углеграфитовых материалов: учебное пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. – 116 с.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧЕГО КОМПЛЕКСА МАГНИЯ С ПЕНТАФТОРПРОПИОНИЛАЦЕТОНАТНЫМ ЛИГАНДОМ

Крутских С.С.^{1,2}, Зеленина Л.Н.¹, Викулова Е.С.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

²Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия,
krutskih.sophia1@gmail.com

В последнее время становятся востребованными пленки оксидов магния (MgO_2) и фторидов магния (MgF_2). MgF_2 широко применяется в оптической промышленности вследствие уникального сочетания низкого показателя преломления с высоким коэффициентом прозрачности в широком диапазоне и благоприятных механических и теплофизических характеристик. MgO_2 используется при создании фотонных устройств связи.

Пленочные покрытия, созданные на основе MgO_2 и MgF_2 , получают методом химического осаждения из газовой фазы МОСВД (Metal Organic Chemical Vapour Deposition). Сущность метода CVD заключается в том, что прекурсор (металлоорганический комплекс) транспортируют в виде паров в реактор, где на подложке происходит разложение паров и образование пленки требуемого состава.

Широкое применение в МОСВД в качестве прекурсоров нашли β -дикетонаты металлов - комплексные соединения металлов с хелатной структурой. Комплексы β -дикетонатов металлов вызывают большой интерес к изучению, так как высокая летучесть этих соединений при достаточно низких температурах (100-250 °С) и высокая реакционная способность β -дикетонатов практически ко всем металлам периодической системы позволяют в полной мере исследовать их термическое поведение и в дальнейшем получать пленочные покрытия [1].

β -дикетонатный комплекс магния $Mg(pfrac)_2(tmeda)$ (рис.1), исследуемый в данной работе, имеет хорошие данные для получения пленок MgO_2 и MgF_2 методом МОСВД, так как первый вводимый пентафторпропионилацетонатный лиганд (pfrac) повышает летучесть

соединения, за счет содержания фтора, а второй лиганд N,N,N',N'-тетраметилэтилен-диамин(tmeda) вводится для исключения олигомеризации [2].

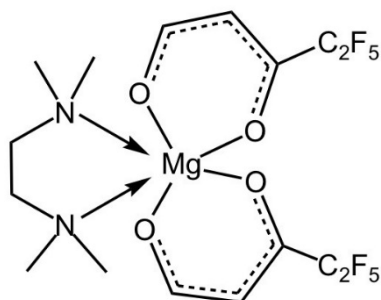
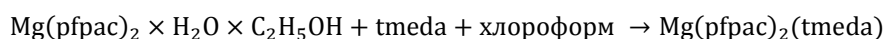
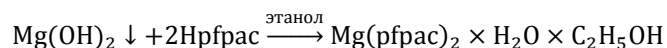


Рисунок 1– Структурная формула $\text{Mg}(\text{pfpa})_2(\text{tmeda})$

В данной работе проведен синтез, изучено строение и термические свойства $\text{Mg}(\text{pfpa})_2(\text{tmeda})$. Синтез проводили по реакции соответствующего β -дикетоната магния с tmeda в гексане/хлороформе. Уравнения реакции:



Рентгенофазовый анализ (РФА)(рис. 2) показал однофазность образца. Рентгено-структурным анализом определили, что полученное соединение кристаллизуется в триклинной сингонии.

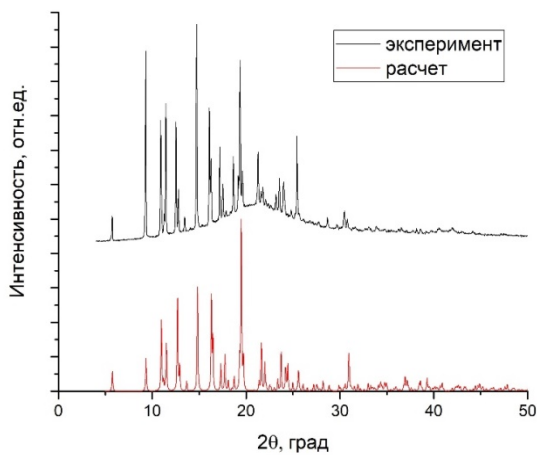


Рисунок 2 – Дифрактограмма $\text{Mg}(\text{pfpa})_2(\text{tmeda})$

Чистота исследуемых образцов подтверждена ИК (рис. 3) и элементным анализом. Термическое исследование выполнено методами ДТА/ТГ, ДСК и статическим методом с мембранными нуль-манометрами.

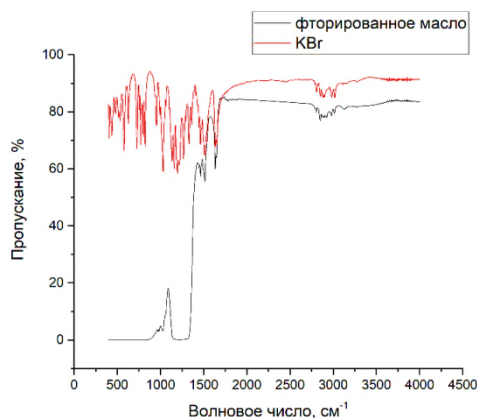


Рисунок 3 – ИК-спектр $\text{Mg}(\text{pfpac})_2(\text{tmeda})$

В результате работы определены области термической стабильности, впервые получены p - T зависимости и термодинамические характеристики ($\Delta_{\text{пер}}H$, $\Delta_{\text{пер}}S$) фазовых переходов (плавление, испарение) $\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{pfpac})_2$.

Полученные результаты будут использованы для определения оптимальных условий проведения МОСVD экспериментов и термодинамического моделирования этих процессов.

Литература

1. Кузьмина Н.П., Котова О.В. Химическое осаждение пленок простых и сложных оксидов из паров металлоорганических соединений (МОСVD) – 2011. 40 с.
2. Методы тензиметрии для исследования свойств летучих координационных соединений: методическое пособие / сост. Л. Н. Зеленина ;Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – 49 с.

ПОЛУЧЕНИЕ β - Bi_2O_3 ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ТАРТРАТОВ

Тимакова Т.Е.^{1,2}, Тимакова Е.В.^{1,2}, Афонина Л.И.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Научный руководитель: к.х.н., доцент Тимакова Е.В.

e-mail: timakova.2021@stud.nstu.ru

Тартраты висмута, как и другие карбоксилаты висмута, используются в качестве прекурсоров для получения мелкокристаллических и нанодисперсных порошков оксидов висмута в результате окислительного термолитиза.

Предложен способ получения оксида висмута, используемого в производстве эмалей и керамических красок, из тартрата висмута, синтезированного обработкой металлического

висмута винной кислотой при перетирании в ступке и последующего нагревания полученной смеси с водой на магнитной мешалке при температуре 50–60 °С [1]. Для синтеза наночастиц моноклинной модификации α - Bi_2O_3 предложен синтез с использованием в качестве темплата полиэтилен гликоля 2000 и исходного висмутсодержащего соединения –двухмерного координационного полимера состава $\{[\text{Bi}(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]\times 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$, для синтеза которого использовали дорогостоящий средний нитрат висмута [2].

Тетрагональная модификация β - Bi_2O_3 используется в синтезе пигментов, применяемых для производства покрытий, эмалей и керамических красок, а также в качестве фотокатализаторов, проявляя большую активность по сравнению с моноклинной α - Bi_2O_3 [3].

Нами проведены исследования [4] термического разложения тартрата висмута состава $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]\times 3\text{H}_2\text{O}$, получаемого при добавлении азотнокислого висмутсодержащего раствора (420 г/л висмута, приготовлен растворением моноклинного α - Bi_2O_3 ос.ч. в 7 М HNO_3) в раствор L(+)-винной кислоты при молярном отношении тартрат-ионов к висмуту n равному 1,1 при температурах 25 и 60 °С. Показано, что при термоллизе в атмосфере воздуха $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]\times 3\text{H}_2\text{O}$ в течение 6 ч при 300 °С с предварительным выдерживанием при более низких температурах, образуется смесь β - Bi_2O_3 /(BiO) $_2\text{CO}_3$. При увеличении температуры имеет место фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$, продуктом является моноклинная модификация α - Bi_2O_3 . Монофазные мелкокристаллические порошки тетрагонального оксида висмута β - Bi_2O_3 получены окислительным термоллизом среднего тартрата висмута состава $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6\times \text{H}_2\text{O}$ в течение 6 ч при 280 °С. $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6\times \text{H}_2\text{O}$ является рентгеноаморфным соединением и был получен в результате многократных промывок водой $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]\times 3\text{H}_2\text{O}$. При осаждении $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6\times \text{H}_2\text{O}$ из азотнокислых растворов не происходит эффективной очистки от нитрат-ионов, а при использовании для приготовления растворов металлического висмута марки Ви 1 (ГОСТ 10928-90 с содержанием висмута 98,3%) примесные висмуту металлы осаждаются вместе с ним в виде нерастворимых тартратов.

Целью данной работы был синтез среднего тартрата висмута высокой чистоты по реакции «твердый оксонитрат висмута – раствор винной кислоты» с последующим получением из него тетрагонального β - Bi_2O_3 .

Ранее показано [5], что высокие значения коэффициентов очистки висмута от примесных металлов достигаются при гидролизе азотнокислых растворов. Гидролиз при повышенной температуре не менее 60 °С позволяет получать легко фильтруемый осадок моногидрата гексанитрата тетрагидроксо-тетраоксо-гексависмута (III) состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\times \text{H}_2\text{O}$ (далее оксонитрат) и эффективно его отделять от раствора, содержащего ионы примесных металлов. $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\times \text{H}_2\text{O}$ представляет собой хорошо окристаллизованные сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 10–30 мкм, а по толщине 10–20 мкм. В результате промывки $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\times \text{H}_2\text{O}$ водой происходит гидролитическое разложение с образованием тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута (III) состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\times 3\text{H}_2\text{O}$ (далее оксонитрат) в виде удлиненно-призматических кристаллов длиной в базисной плоскости 10–40 мкм, шириной 5–20 мкм, толщиной 1–5 мкм.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что при обработке свежесозданного $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\times \text{H}_2\text{O}$ раствором L(+)-винной кислоты при молярном отношении тартрат-ионов к висмуту n равному 1,1 при 70 °С в течение 2 часов продуктом синтеза является смесь $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\times \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\times 3\text{H}_2\text{O}$; при обработке $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\times 3\text{H}_2\text{O}$ – исходный оксонитрат. Таким образом, в системе «твердый оксонитрат висмута – раствор L(+)-винной кислоты» не происходит образование среднего тартрата висмута при выбранных нами условиях. Поэтому в качестве источников тартрат-ионов нами была взята DL-винная кислота. Согласно данным РФА, при обработке твердых оксонитратов висмута раствором

DL-винной кислоты при указанных выше условиях образуется средний тартрат висмута состава $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$, начто также указывают данные химического анализа. DL-тартрат висмута состава $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$, также как средний L(+)-тартрат $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}$, имеет низкую степень кристалличности: на дифрактограмме соединения наблюдается интенсивный рефлекс при $2\theta = 13,45^\circ$, остальные рефлексы уширены и имеют малую интенсивность. Образцы DL- $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ представляют собой агрегаты размером 5–30 мкм, состоящие из игольчатых частиц длиной 1–3 мкм и толщиной 0,1–0,3 мкм.

Сравнение ИК-спектров DL- $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ со спектрами DL-винной кислоты позволяет сделать вывод в какой форме присутствуют остатки винной кислоты в данном соединении, и каким образом осуществляется их связь с атомами металла. Так, в ИК-спектре DL-винной кислоты полоса с ярко выраженными максимумами при 3400 и 3310 cm^{-1} отвечает валентным колебаниям оксо-групп, по-разному участвующих в образовании водородных связей. Наличие карбоксильной группы проявляется в виде широкой полосы поглощения в области 3300–2500 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям связи $\nu(\text{O}-\text{H})$ связанных в димеры карбоксильных групп. Сложная полоса наибольшей интенсивности с максимумом при 1700 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбоксильной группы. В ИК-спектре DL- $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ появляются полосы асимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ карбоксилатных группировок с максимумами при 1600 и 1550 cm^{-1} и симметричных валентных колебаний $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ при 1360 cm^{-1} , которые свидетельствуют о замещении протонов в карбоксильных группах карбоновой кислоты на висмутосодержащий катион и наличии только дважды депротонированных анионов винной кислоты. Широкая полоса в области 3600–2500 cm^{-1} свидетельствует о наличии оксогрупп тартрат-ионов.

Согласно данным термического анализа, термолиз образца DL- $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ в атмосфере Ar/O_2 , как и многих основных солей висмута, протекает в одну стадию, на кривой ДСК которой соответствует экзоэффект с максимумом при 270 $^\circ\text{C}$, связанный с окислением/разложением тартрат-ионов и образованием оксида висмута, сопровождающийся, по данным масс-спектрометрии, выделением воды и углекислого газа.

Для получения тетрагонального $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ образцы DL- $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$, как и L(+)- $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}$, выдерживали в атмосфере воздуха в течение 6 ч при 280 $^\circ\text{C}$. Согласно данным РФА, получена смесь α - и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с металлическим висмутом. При уменьшении температуры (240–270 $^\circ\text{C}$) и увеличении времени выдержки (до 12 ч) получается также смесь указанных веществ. При выдерживании образца DL- $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ при температуре 200 $^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, согласно данным РФА, состав соединения не меняется; при последующем термолизе 220 $^\circ\text{C}/3$ ч продукт является рентгеноаморфным, далее 240 $^\circ\text{C}/3$ ч – появляются рефлексы оксокарбоната висмута состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Полученные результаты позволили предложить следующий ступенчатый процесс получения тетрагонального $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: образцы DL- $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ первоначально выдерживали в течение 6 ч при 220 $^\circ\text{C}$, а затем – 6 ч при 270 $^\circ\text{C}$.

Таким образом, порошки мелкокристаллического тетрагонального $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ целесообразно получать окислительным термолизом DL-тартрата висмута высокой чистоты состава $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$, синтезированного по реакциям «твердый оксонитрат висмута – раствор DL-винной кислоты».

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_23 и ИХТТМ СО РАН 121032500064-8.

Работа выполнена в рамках студенческого научного гранта НГТУ.

Литература

1. Способ получения оксида висмута: а. с. 1608124 А1 СССР. № 4397637/31-26 / Толоконникова Л.И., Айнекенова Р.Р.; заявл. 11.02.89; опубл. 23.11.90, Бюл. 43. 2 с.

2. A two-dimensional bismuth coordination polymer with tartaric acid: Synthesis, characterization and thermal decomposition to Bi₂O₃ nanoparticles / G. Ahadiat [et al.] // Main Group Chem. 2017. V. 16, N. 1. P. 7-16. doi.org/10.3233/MGC-160216
 3. Phase-controlled synthesis of bismuth oxide polymorphs for photocatalytic applications / T. Selvamani [et al.] // Mater. Chem. Front. 2018. V. 2, N. 9. P. 1664–73. doi.org/10.1039/C8QM00221E
 4. Thermal transformations of bismuth (III) tartrates / L.I. Afonina [et al.] // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9, N. 3. doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.3.15
- Daminov A.S., Yukhin, Y.M., Naydenko, E.S. Processing of Nitrate Solutions for the Preparation of Basic Bismuth Nitrate and Oxide // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. P. 1020-1025. doi.org/10.1134/s0040579520050097

ПОРОШКОВЫЙ СОПОЛИМЕР ХИТОЗАНА С АКРИЛАМИДОМ: ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

**Антонов И.М.^{1*}, Михайленко М.А.¹, Шахтшнейдер Т.П.¹, Мызь С.А.¹,
Зеликман М.В.¹, Ельцов И.В.², Кузнецова С.А.³, Брызгин А.А.⁴**

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, д. 18, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, д. 2, Новосибирск, Россия*

³*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», ул. Академгородок, д. 50/24, Красноярск, Россия*

⁴*Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, д. 11, Новосибирск, Россия*
*e-mail: iliya.antonov92@yandex.ru

Хитозан представляет собой биополимер, образующийся в результате частичного или полного деацетилирования хитина, одного из самых распространенных природных высокомолекулярных полисахаридов. Хитозан и его производные привлекают все большее внимание в связи с их экологической безопасностью, высокой биологической активностью, биосовместимостью и биоразлагаемостью [1]. Хитозан находит применение в медицине, фармацевтике, косметике, сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Хитозан и его производные широко используются для создания систем доставки лекарственных средств [2]. К недостаткам хитозана можно отнести его малую растворимость в воде и неустойчивость в растворах кислот, а также низкую механическую прочность и плохую пластичность при использовании в виде пленок [3]. Одним из наиболее эффективных методов улучшения физико-химических свойств хитозана является получение сополимеров хитозана различного строения [4]. В свою очередь, это открывает возможности для разработки «умных материалов», способных изменять свои свойства при изменении температуры, pH среды и других внешних факторов. Эти материалы привлекательны для использования при создании систем с регулируемым выделением биологически активных веществ в раствор [5].

Хитозан содержит первичные и вторичные гидроксильные группы, а также аминогруппы, которые могут образовывать связи с функциональными группами акриламида с образованием сополимера. Возможные продукты взаимодействия хитозана с акриламидом представлены на рисунке.

Целью данного исследования было получение привитого сополимера хитозана с акриламидом с помощью облучения пучком электронов. Доза облучения варьировалась от 6 до 160 кГр. Высокий выход продукта наблюдался при дозах облучения 12-40 кГр. Дальнейшее увеличение дозы вызывало снижение выхода продукта, а также его растворимости в воде.

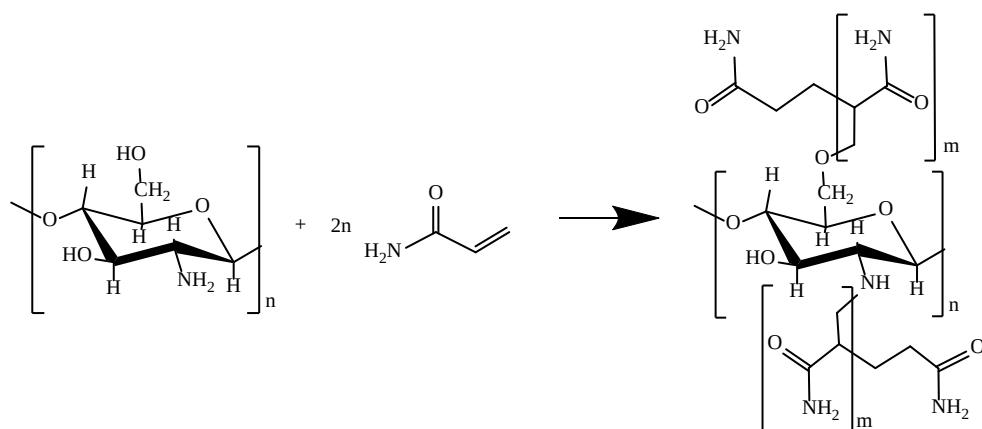


Рисунок – Присоединение акриламида к хитозану

С помощью гель-проникающей хроматографии было подтверждено, что в продукте остался непрореагировавший хитозан. ЯМР-исследование водорастворимой части продукта, полученного при дозах 6, 12 и 20 кГр, показало, что длина боковых цепей привитого акриламида составляет ~2 формульных единицы. Механическая обработка сополимера в шаровой мельнице привела к увеличению растворимости полученных образцов даже при дозах облучения 80 и 160 кГр. Методами хроматографии установлено, что в продукте обработанном в шаровой мельнице отсутствуют низкомолекулярные продукты, а непрореагировавший хитозан не подвергался механокрекингу при механической обработке. Композиты хитозан-акриламидного сополимера с бетулином получали методом совместного механического помола. Показано, что скорость выделения бетулина в водный раствор при растворении механокомпозита зависит от pH раствора. Это позволяет рассматривать полученные композиты как перспективные средства для контролируемой доставки бетулина и, возможно, других фармацевтических субстанций.

Литература

1. Khajavian M., Vatanpour V., Castro-Munoz R., Boczkaj G. Chitin and derivative chitosan-based structures preparation strategies aided by deep eutectic solvents: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2022. V. 275. P. 118702.
2. Sivanesan I., Gopal J., Muthu M., Shin J., Mari S., Oh J. Green synthesized chitosan/chitosan nanoforms/nanocomposites for drug delivery applications // *Polymers*. 2021. V. 13-14. P. 2256.
3. Thakhiew W.; Champahom M.; Devahastin S.; Soponronnaritl, S. Improvement of mechanical properties of chitosan-based films via physical treatment of film-forming solution // *J. of Food Engineering*. 2015. V. 158. P. 66–72.
4. Boominathan T.; Sivaramakrishna A. Recent advances in the synthesis, properties, and applications of modified chitosan derivatives: Challenges and opportunities. *Topics in Current Chemistry*. 2021. 379-3. 19.
5. Morrow B., Payne G., Shen J. pH-Responsive self-assembly of polysaccharide through a rugged energy landscape // *J. Am. Chem. Soc*. 2015. V. 137P. 13024–13030.

PROCESS OF CATALYTIC REFORMING OF METHANOL INTO HYDROGEN-CONTAINING FUEL MIXTURES

Assylbekov Y.B.¹, Kassymkhan K.², Tungatarova S.A.^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
yer-asyl@mail.ru

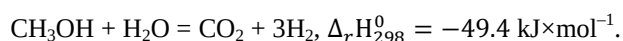
Scientific supervisor: S.A. Tungatarova, Dr. Sc., Professor

1. Introduction

Hydrogen is considered one of the best energy carriers to satisfy the ever-growing demand for a clean and sustainable energy supply with the continuous reduction of fossil fuels. However, the controlled storage and release of hydrogen is still a critical, challenging, and urgently required issue for fuel cell based hydrogen economy. Recently among hydrogen-storage materials for mobile applications, methanol, which is readily available and considered as a sustainable energy carrier since it can be produced from renewable sources, has been recognized as a good feedstuff for high-purified hydrogen production due to its high hydrogen/carbon ratio and safe handling. Moreover, methanol has no C-C bonds, and can be reformed at a relatively low temperature (200–300°C) with low risk of coke formation. Although methanol is highly toxic and miscible in water, it has the advantage of being biodegradable, liquid at atmospheric conditions, and has a high hydrogen to carbon ratio. During the reaction, this range of temperatures is very low when compared to other common fuels such as methane, which is reformed above 500°C, and ethanol with a reforming temperature around 400°C. Therefore, methanol is considered as one of the most promising sources for hydrogen production via the steam reforming of methanol (SRM).

Transformation of initial chemical compound into a hydrogen-containing gas is carried out, as a rule, using catalytic processes. A variety of systems for producing hydrogen from hydrocarbons and alcohols for energy are being developed. We chose methanol for our process because of the fact that, unlike many other organic fuels, methanol has a relatively low temperature of catalytic conversion to hydrogen and CO₂, which greatly simplifies the design of reactor. The method we have stopped our choice on is catalytic steam reforming.

Steam reforming of methanol is an endothermic reaction and requires supply of heat to the reaction zone (1):



In the present work, Cu-based catalysts supported on aluminum oxide with the addition of Ce in the reaction of steam reforming of methanol were studied.

2. Experimental

2.1 Catalyst preparation

Analytically pure copper nitrate hexahydrate Cu(NO₃)₂×6H₂O, cerium nitrate hexahydrate Ce(NO₃)₃×6H₂O were used for preparing the catalyst. The catalyst was prepared by using the equal amount impregnation method. Cu(NO₃)₂×6H₂O and Ce(NO₃)₃×6H₂O were weighed on an electronic balance, and a 0.8 mol/L concentration of the metal element active component precursor solution was prepared, controlling the molar ratio of Ce:Cu from 3:1 to 1:3. The pretreated activated alumina was placed in a conical flask, and the precursor solution was poured in until it was submerged in the activated alumina. The conical flask was shaken in a water bath shaker for 2 h, and the water bath temperature was set at 25 °C. The supporter was dried at 110°C for 12 h. The catalyst was roasted in

a muffle furnace at a controlled roasting temperature of 300–550°C for 2–6 h. The Cu-Ce-Al₂O₃ catalyst was produced when the temperature cooled.

2.2 Catalyst characterization

Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) using CuKα1 radiation on a Siemens Spellman DF3 spectrometer with 10% KCl as an internal standard for semi-quantitative XRD analysis. Also, CO₂ Temperature Programmed Desorption (TPD) was performed with a tubular temperature-programmable plasma catalytic reactor.

2.3 Catalytic Activity Measurements

The SRM reaction was carried out in a fix-bed reactor at atmospheric pressure. The reaction temperature was raised from 200 to 500°C, and the products were analyzed per 100°C. After catalyst activation, the CH₃OH:H₂O molar ratio was fixed constantly at 1:1. The mixture was injected continuously to a vaporizer by a liquid syringe pump at a rate of 0.175 mL/h⁻¹. Because the methanol reforming produces both liquid and gas phase products, two columns were used for the analysis of the liquid and gas products. The effluent gas stream was analyzed by gas chromatography with Ar as the carrier gas. At each experimental temperature, the reaction ran for 30 min until the steady state, which was verified by a relative percentage different of less than 5% for two successive runs of effluent gas analysis was achieved. The experimental data were displayed in terms of CH₃OH conversion (%) and H₂ selectivity (%).

3. Results and discussion

For our process a high-efficiency and stable Cu-Ce-Al₂O₃ catalyst was prepared by taking the activated alumina as the carrier. The preparation factors that affected the catalytic activity of Cu-Ce-Al₂O₃ were investigated. Optimal working conditions, and different ratio of components were researched. Characterization results show that Cu and Ce are successfully supported on the surface of the activated alumina support and mainly exist in the form of oxides (e.g., CuO and CeO₂). The loading of metal led to a larger specific surface area and pore volume. When Ce:Cu = 1:2, the roasting temperature is 500°C, and the roasting time is 5h, the elements Cu and Ce can be converted to the corresponding metal oxides better, and the catalytic activity of the catalyst is higher.

The use of copper-containing catalysts makes it possible to carry out the process of steam reforming at a temperature of 200–300 °C. In this case, for more than 80% methanol conversion, the contact of reagents with the catalyst layer with a duration of no more than 0.1–1 sec was sufficient.

Methanol conversion and hydrogen selectivity were measured by next formulas:

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}/\%} = \left[1 - \frac{n(\text{Cmethanol1})}{n(\text{Cmethanol2})} \right] \times 100,$$

$$S_{\text{H}_2}/\% = \frac{n(\text{H}_2)}{[n(\text{Cmethanol2}) - n(\text{Cmethanol1})] \times 3} \times 100.$$

$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$ and S_{H_2} present the conversion of CH₃OH and the selectivity of H₂, respectively. $n(\text{CH}_3\text{OH1})$, $n(\text{H}_2)$, and $n(\text{CH}_3\text{OH2})$ present the mole contents of methanol and H₂ of the outlet and the mole content of methanol in the feed, respectively.

The activity of the developed catalysts was determined at 250°C. The samples were kept for 15 min at the analyzed temperature in the flow of reacting components, after which the chromatographic analysis of the reaction products was performed. 2 mg of the catalyst and 4 g of quartz were loaded into a quartz reactor 10 mm in diameter and 30 cm long (Fig. 1).

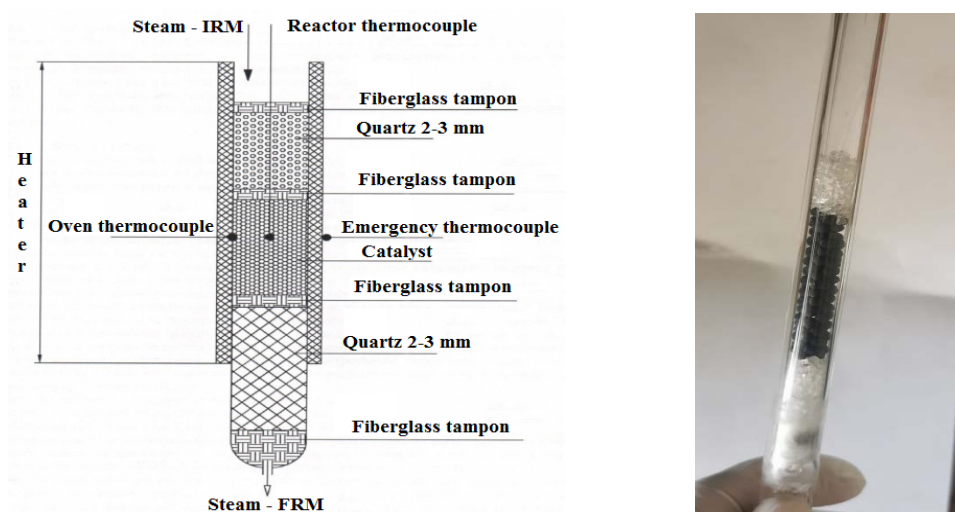


Fig. 1. Reactor's scheme of the process

The methanol steam reforming reaction was believed to occur at the Cu/CeO₂ interface and the proposed reaction mechanism is shown in Fig. 2. It includes four steps to fulfill a catalysis cycle, which are the adsorption of methanol and water at the Cu/CeO₂ interface, followed by the surface reaction and the oxygen reverse spillover (the migration of surface oxygen from CeO₂ to Cu), and, finally, the regeneration of partially oxidized copper and oxygen vacancies.

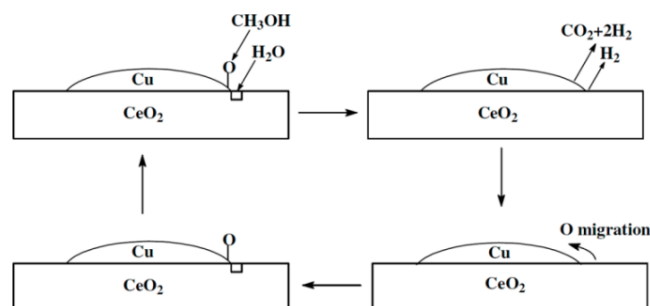


Fig. 2. Proposed reaction mechanism of methanol steam reforming on Cu/CeO₂/Al₂O₃ catalyst

4. Conclusion

Methanol steam reforming is a promising technology to produce hydrogen-rich syngas with only a trace amount of carbon monoxide for onboard fuel cell applications. The performance of methanol steam reforming is significantly dependent on the reforming catalyst. The present work reviewed the commonly used copper-based catalysts for methanol steam reforming. Compositional and morphological characteristics, along with the methanol steam reforming performances of the catalysts were summarized.

Concerning the copper-based catalysts, it is confirmed that the Cu/Ce catalysts have high activity towards methanol steam reforming reactions. However, the mechanism of the promotion effect of Ce is still under discussion. One widely accepted theory is that Cu-Ce alloys formed in the Cu/CeO₂ catalysts are responsible for the promotion effect of CeO₂. Alumina can be added to the Cu/CeO₂ catalysts as a stabilizer to increase the durability and selectivity of hydrogen, although it slightly reduces the methanol conversion rate. The addition of ceria oxide is beneficial for maintaining copper dispersion and coke suppression. The catalytic activity and hydrogen selectivity of the Cu-Ce catalysts are also enhanced by the addition of ceria oxide.

CATALYTIC PREPARATION OF HYDROGEN BY DEHYDROGENATION OF POLYCYCLIC ORGANIC COMPOUNDS

Tyutenov K.S.

Scientific adviser: ToshtayKainabek, PhD.

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
tyutenov85@gmail.com*

Introduction: Hydrogen is an important energy carrier, which has the potential to replace fossil fuels and reduce greenhouse gas emissions. The production of hydrogen using renewable resources has gained significant attention in recent years. Dehydrogenation of polycyclic organic systems is one such method for the production of hydrogen, which is being actively researched. In this process, a catalyst is used to promote the release of hydrogen from the organic compound. The polycyclic organic systems used for this process have a high hydrogen content and are stable under dehydrogenation conditions.

Principles of Dehydrogenation: Dehydrogenation is a chemical process that involves the removal of hydrogen atoms from an organic compound. The process requires a catalyst that promotes the release of hydrogen from the compound. The catalyst can be a metal, metal oxide, or a combination of both. The dehydrogenation process is typically carried out at high temperatures and pressures, and it can be performed in the gas phase or in the liquid phase.

Properties of Polycyclic Organic Systems: Polycyclic organic systems are compounds that contain two or more rings that are fused together. These compounds have a high hydrogen content and are stable under dehydrogenation conditions. The most commonly used polycyclic organic systems for hydrogen production are cyclohexane, decalin, and tetralin. These compounds have a high hydrogen content and are readily available.

Catalytic Systems for Dehydrogenation: The choice of catalyst is crucial for the dehydrogenation of polycyclic organic systems. The catalyst should be able to promote the release of hydrogen from the compound without causing any side reactions. The most commonly used catalysts for dehydrogenation are metal catalysts, such as platinum, palladium, and nickel. These metals are typically supported on a solid substrate, such as alumina or silica, to increase their surface area and improve their activity.

Advantages and Challenges: The dehydrogenation of polycyclic organic systems has several advantages over other methods of hydrogen production. These compounds have a high hydrogen content and are readily available. The dehydrogenation process is also a clean and sustainable method for hydrogen production. However, there are also several challenges associated with this method.

The high temperatures and pressures required for the dehydrogenation process can make it energy-intensive. The catalysts used for dehydrogenation are also expensive and can be sensitive to impurities.

Conclusion: Dehydrogenation of polycyclic organic systems is a promising method for hydrogen production, and it offers several advantages over other methods. The use of a catalyst to promote the release of hydrogen from the organic compound is crucial for the success of the process. The choice of catalyst is crucial, and it should be able to promote the release of hydrogen without causing any side reactions. Further research is required to optimize the dehydrogenation process and to develop more efficient catalysts for this method of hydrogen production.

A NEW COMPOSITE MATERIAL BASED ON KAOLINITE CLAY AND POLYVINYLPIRROLIDONE AS AN ADSORBENT, DRUG CARRIER AND RELEASER OF DICLOFENAC

Dauzhanova D.N., Rakhym A.B., Seilkhanova G.A.

*Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, 050040, Kazakhstan, DianaDauZN@mail.ru*

Water contamination with pharmaceutical waste is one of the acute issues today. Drugs, being in water, subsequently accumulate in the human body; disrupt the fish industry, accumulating in sediment and algae. Also described are the effects of synergy and drug summation, which can cause the emergence of undesirable strains of viruses, in which the use of traditional antibiotics will not have the desired effect [1]. Current methods of water purification could not allow effective decreasing of organic compounds concentration. Therefore, adsorption might be a successful alternative way for cleaning water. Sorbents based on clay and zeolite are affordable and cheap materials. In addition, according to their physical and chemical properties they are commonly used as a matrix in drug carrier and releaser [2].

In this work, the possibility of using sorption processes as an alternative method of water purification would be demonstrated.

Kaolin clay was chosen as a material for sorbent production due to availability and biocompatibility with human body [3]. To improve sorption activity of the clay polyvinylpyrrolidone (PVP) was taken for modification in the reason of using PVP in pharmaceuticals and is biocompatible with human [4] (Fig. 1A). Sodium diclofenac, a non-steroidal anti-inflammatory agent, widely used for treatment of musculoskeletal system diseases, was selected as an adsorbate (Fig. 1B).



Figure 1 – The chemical structure of A) PVP and B) diclofenac

The effect of various factors was studied to optimize the adsorption process. The uptake by the original kaolinite is $1,17 \pm 0,39$ mg/g. As a result of the modification with PVP, the amount of adsorbed diclofenac increased (Fig.2). We can see that small amounts of PVP lead to decrease of adsorption. The increase of PVP concentration leads to the raise of the effectiveness reaching its maximum at 4 %, and then decreases again. Too small and too big amounts of PVP have negative effect probably due to a partial clogging of the clay pores. Optimal concentration of PVP for modification is 4%. At pH less than pKa (4.17) diclofenac tends to destruction [5], so the effect of pH was studied in a range from 4 to 11, and the optimum pH value is 5 (Fig.3 A). Optimal solid:liquid ratio is 1:100 (Fig.3C) and equilibrium contact time is 12 hours (720 minutes) (Fig.3B).

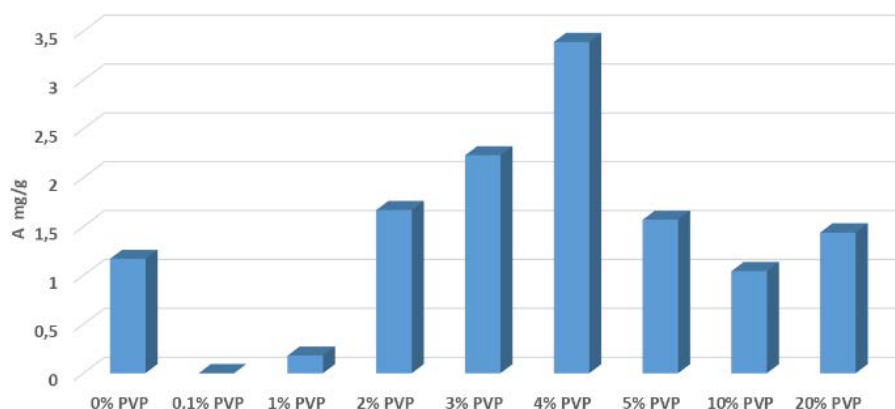


Figure 2 – The effect of PVP concentration in the adsorbent on the adsorption of diclofenac

For pure clay amount of adsorption (A) is $1,17 \pm 0,39$ mg/g, while after performing experiment at all optimal conditions and modification A has increased 16 times to $16,710 \pm 0,160$ mg/g. The reason of modification's positive effect is probably hydrophobization of the clay surface, which improves the interaction of organic molecules of diclofenac and inorganic surface of minerals, as well as the creation of additional active centers for adsorption in the form of carbonyl and amide functional groups of PVP.

The mechanism of drug delivery to reduce the consumption of medicines is considered. The possibility of using obtained adsorbents based on clay to release diclofenac under conditions similar to those of the body was assessed. For this aim desorption of diclofenac was studied at phosphorus buffer with pH 7.41. Almost complete release was found, indicating the prospect of using the examined materials as carriers for drug delivery systems. The amount of adsorbed diclofenac was $A = 16,710 \pm 0,160$ mg/g, while released $D = 15,240 \pm 0,002$ mg/g, i.e., >90%.

The obtained results show that the adsorbent based on kaolinite clay modified with 4% PVP could be successfully used as an alternative way for diclofenac uptake from water, and as a prolonged drug carrier and releaser system, which might increase effectiveness of treatment.

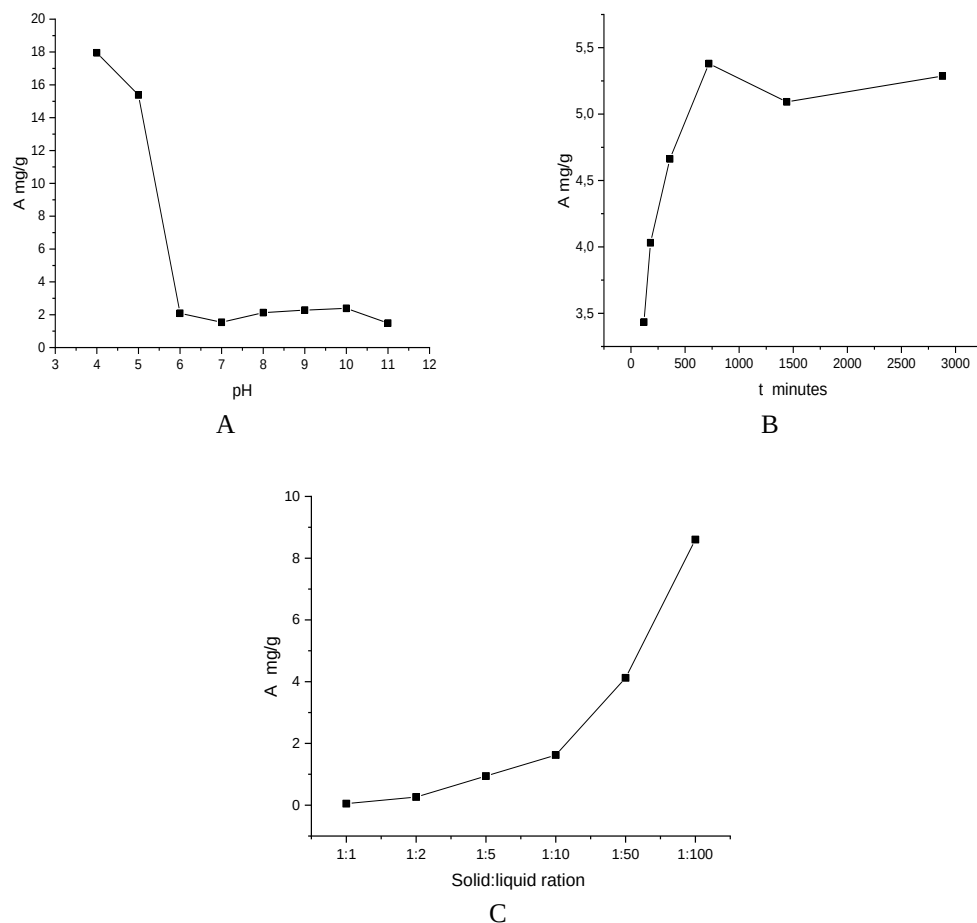


Figure 3 – The effect of A) pH, B) contact time, and C) solid : liquid ratio on the adsorption of diclofenac

References

- [1] Г.В. Лепеш, А. А. (2016). Современные методы очистки сточных вод. Санкт-Петербургский государственный экономический университет, 14-23.
- [2] Fatima Garcí'a-Ville, Esperanza Carazo, Ana Borrego-Sanchez, Rita Sanchez Espej, Pilar Cerezo1, Cesar Viseras, and Carola Aguzzi., (2019). Clay minerals in drug delivery systems // Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials, chapter 6, 129-166. doi:10.1016/B978-0-12-814617-0.00010-4
- [3] Marina Massaro, Carmelo Giuseppe Colletti, Giuseppe Lazzara and Serena Riela., (2018). The Use of Some Clay Minerals as Natural Resources for Drug Carrier Applications // Journal of functional biomaterials 9, 58. doi:10.3390/jfb9040058
- [4] Mallesh Kurakula, G.S.N. Koteswara Rao., (december 2020), Pharmaceutical assessment of polyvinylpyrrolidone (PVP): As excipient from conventional to controlled delivery systems with a spotlight on COVID-19 inhibition // Journal of Drug Delivery Science and Technology. doi:10.1016/j.jddst.2020.102046

[5]Zhao, Y., Liu, F., Qin, X., Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH, Chemosphere (2017).doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.007

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф.

*Новосибирский государственный технический университет,
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
e-mail: yulya.sinelnikova.96@bk.ru*

Пористые углеродные материалы уже много лет применяются в различных областях, включая хранение и преобразование энергии, разделение газов, очистку воды, катализ [1] и электрохимические устройства [2]. По определению IUPAC пористые углеродные материалы можно разделить на три группы по размеру пор: микропористый углерод (материалы с диаметром пор менее 2 нм), мезопористый углерод (материалы с порами диаметром от 2 до 50 нм) и макропористый углерод (материалы с диаметром пор более 50 нм). Среди них огромное внимание в различных областях современной науки и техники привлекают мезопористые углеродные материалы. Они обладают высокой удельной поверхностью, хорошими химическими и механическими свойствами, высокой термической стабильностью, большим объемом пор и однородной и контролируемой пористой структурой.

Мезопористые углеродные материалы могут быть синтезированы различными способами: методом активации (физическая активация и химическая активация), темплатным методом (жесткий темплат и мягкий темплат), карбонизированным методом (карбонизация полимерных смесей, органических аэрогелей и др.) и каталитической активации с использованием ионов металлов. Из перечисленных методов самым простым, воспроизводимым и контролируемым является темплатный метод, поскольку с помощью него можно получать поры с заданным размером и формой пор, меняя до этого темплатный агент. Также на свойства конечного материала влияет прекурсор самого углерода.

Учитывая всё вышеизложенное, данная работа посвящена получению темплатным методом мезопористых углеродных материалов пиролизом фенол-формальдегидных.

В качестве источника углерода была использована фенолформальдегидная смола, полученная с использованием кислого и щелочного катализатора. Прекурсором темплатного агента выступал полученный ранее цитрат магния. В ходе работы были получены серии образцов для резольного и новолачного типов смолы, в которых менялись соотношения смола: цитрат магния от 0:10 до 10:0. Было рассмотрено влияние катализатора на такие конечные свойства углеродного материала, как удельная поверхность и удельная ёмкость.

Работа выполнена при поддержке программы развития НГТУ, проект № С23-31.

Литература

1. Novel mesoporous carbon supports for PEMFC catalysts / D. Banham, F. Feng, T. Fürstenhaupt, K. Pei, S. Ye, V. Birss // Catalysts. – 2015. – Vol. 5. – P. 1046–1067.
2. Interfacial assembly of functional mesoporous carbon-based materials into films for batteries and electrocatalysis / H. Xu, H. Li, L. Xie, D. Zhao, B. Kong // Adv. Mater. Interfaces. – 2022. – Vol. 9. – P. 2101998.

РАСТВОРИМОСТЬ И МЕМБРАННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ НИКЛОЗАМИДА, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Роевко Е.А.^{1,2}, Поляков Н.Э.^{2,3}, Метелева Е.С.²

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

³Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН

Научный руководитель – к.х.н. Метелева Елизавета Сергеевна

o.skotche.whyy@gmail.com

Никлозамид (NS, 5-хлор-N-(2-хлор-4-нитрофенил)-2-гидроксibenзамид) – эффективный антигельминтик, а также перспективный препарат, который потенциально может использоваться для лечения множества заболеваний, например, бактериальных инфекций, эндо-метриоза, ревматоидного артрита и др. [1]. Однако применение NS в клинической терапии ограничено низкой растворимостью лекарственного вещества в воде (5-8 мг/л при 20 °С) [2], которая может приводить к низкой биодоступности.

Для повышения растворимости NS применяются различные методы [3]. Благодаря своей простоте, а также отсутствию потребности в растворителе перспективным представляется получение твердых дисперсий (ТД) NS с гидрофильными веществами. В качестве гидрофильных веществ целесообразно использовать основные агенты, поскольку ранее было показано [4], что растворимость NS увеличивается с ростом pH, а также комплексообразователи, обладающие высокой собственной растворимостью.

Целью данного исследования было определение возможности улучшения растворимости NS путем механохимической обработки с карбонатом кальция (CaCO_3), карбонатом магния (MgCO_3), N-метил-D-глюкамином (MG) и 2-гидроксипропил- β -циклодекстрином (HP- β -CD).

ТД были приготовлены путем механохимической обработки в шаровой мельнице ВМ-1. Физические свойства исходных веществ и полученных композиций в твердом состоянии были охарактеризованы с помощью электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Водные растворы ТД NS/MG и NS/HP- β -CD были проанализированы на предмет комплексообразования методами ^1H -ЯМР релаксации и NOESY. Концентрация NS в водных растворах, образующихся из полученных ТД, определялась с помощью метода ВЭЖХ.

Показано, что растворимость NS в водных растворах увеличивается для всех исследуемых композиций. В таблице приведены значения растворимости и ее увеличение относительно исходного NS (pH = 4,01) для полученных ТД.

В случае механообработки с основными агентами данный эффект в большей степени обусловлен смещением pH в щелочную сторону и образованием депротонированной формы NS. В случае композиции с HP- β -CD повышение растворимости объясняется комплексообразованием. С помощью методов ^1H -ЯМР релаксации и NOESY выявлено образование комплексов NS/HP- β -CD и NS/MG, однако стабильность последнего слишком низкая, чтобы заметно влиять на растворимость NS.

Таблица

Растворимость NSиз полученных композиций

Образец	Растворимость, мг/л	Увеличение растворимости, разы	pH
NS	0,29	-	4,01
NS/CaCO ₃ (1:1) 4 ч	13,8	47,7	8,0
NS/CaCO ₃ (5:1) 8 ч	5,9	20,3	7,9
NS/MgCO ₃ (1:1) 2 ч	19,8	68,1	9,1
NS/MgCO ₃ (5:1) 0 ч	23,3	80,3	8,2
NS/MG (1:1) 8 ч	397,0	1369	9,9
NS/MG (5:1) 8 ч	145,2	501	9,2
NS/HP-β-CD (1:5) 8 ч	78,1	269	7,2

Для прогнозирования пассивной кишечной абсорбции NS из композиций с наивысшей растворимостью, а именно NS/MG (1:1,8 ч) и NS/HP-β-CD (1:5,8 ч), применяли параллельный анализ проницаемости искусственных мембран (PAMPA). Из полученных результатов следует, что механохимически обработанная композиция NS с MG усиливала проницаемость молекул NS через искусственную мембрану по сравнению с исходным NS, в то время как композиция с HP-β-CD ее понижала (рисунок).

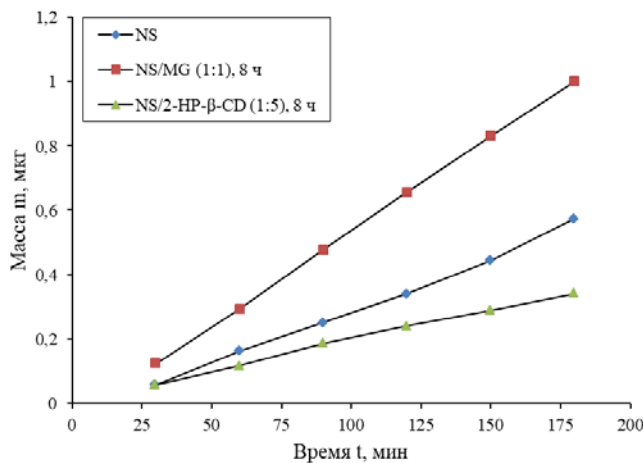


Рисунок – Мембранная проницаемость никлозида

Таким образом, в данной работе показана перспективность применения основных агентов для повышения растворимости и мембранной проницаемости NS. Наибольший рост этих показателей был достигнут с использованием композиции NS/MG (1:1,8 ч). В связи с этим дальнейшие исследования по влиянию механохимической обработки композиций и чистого NS

на кинетику растворения в водных растворах представляют особенный интерес. Поскольку мембранная проницаемость снижается после обработки с HP- β -CD, целесообразным кажется поиск других комплексообразующих веществ для совместной механообработки с NS.

Исследования были выполнены при поддержке проекта Фундаментальных исследований Министерства Науки и Образования РФ №121032500061-7.

Литература

1. Chen W., Mook Jr R.A., Premont R.T., Wang J. Niclosamide: Beyond an antihelminthic drug // Cellular signalling. – 2018. – №. 41. – P. 89-96.
2. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 4477, Niclosamide. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Niclosamide>. (Дата обращения: 19.04.2023).
3. Khalikov S.S., Il'in M.M., Lokshin B.V., Kabanov D.S., Fedotcheva T.A., Shimanovsky N.L. Development of New Dosage forms of Niclosamide with Increased Solubility and Cytotoxic Activity // Pharm. Chem. J. – 2022. – Vol. 55. – №. 11. – P. 1229-1233
4. van Tonder E.C., Maleka T.S., Liebenberg W., Song M., Wurster D.E. and de Villiers M.M. Preparation and physicochemical properties of niclosamide anhydrate and two monohydrates // International journal of pharmaceuticals. – 2004. – Vol. 269. – №. 2. – P. 417-432.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМА С ЭКСТРАКТОМ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ (*MATRICARIA RECUTITA L.*)

Тлеубекова Жанат Мухтарқызы

*Казахский национальный медицинский университет имени С.Д. Асфендиярова
tleubekovazh@mail.ru*

Научный руководитель: *Ахелова Айман Лесбековна*

Резюме. Разработаны состав и технология крема для рук с экстрактом ромашки аптечной.

Ключевые слова: цветки ромашки аптечной, экстракт, крем, активное вещество, вспомогательные вещества.

Актуальность. Несмотря на большие успехи в создании лекарственных средств синтетического происхождения, фитотерапевтические препараты имеют большую популярность. Разработка состава и технология фитопрепаратов из экстрактов различного лекарственного растительного сырья представляет не менее важный интерес для фармацевтической практики.

Актуальность исследования в этом направлении не знает границ. Лекарственная форма, полученная на основе экстракта ромашки аптечной и вспомогательных ингредиентов является уникальной.

Цель исследования. Разработка оптимального состава и технологии крема на основе экстракта ромашки аптечной (*Matricaria recutita L.*).

Материалы и методы исследования. Работа проводилась в лаборатории симуляционного центра им. К. Кожаканова Казахского национального медицинского университета им С.Д. Асфендиярова. В ходе эксперимента использовали готовый экстракт, полученный методом перколяции в 20 % этаноле [1].

Было изготовлено 5 образцов с разным соотношением вспомогательной основы и дополнительных ингредиентов. Были изучены 5 различных кремовых основ: масло ши, безводный ланолин, пчелиный воск, миндальное масло и кокосовое масло [2].

В ходе исследований все образцы крема оценивались по показателям качества в соответствии с методиками, указанными в Государственной Фармакопее Республики Казахстан. В результате исследования была выбрана оптимальная модель [3].

Результаты исследования. В результате исследований было создано 5 образцов крема на разных основах, представленных в табл.1.

Таблица 1

Образцы состава крема на основе экстракта ромашки лекарственной (*Matricaria recutita* L.) с использованием вспомогательных основ

Компонентный состав	Функциональное назначение	Состав модели				
		№1	№2	№3	№4	№5
Экстракт ромашки аптечной	Активное вещество	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Масло кокоса	Основа	-	5	-	16	-
Масло ши	Основа	-	9	10	10	-
Воск пчелиный	Основа	-	4	8	-	-
Ланолин	Основа	13	5	-	-	-
Масло миндальное	Вспомогательное вещество	13	-	-	-	10
Масло авокадо	Вспомогательное вещество	-	-	-	6	-
Масло облепиховое	Вспомогательное вещество	-	-	10	-	13
Цетилстеариловый спирт	Эмульгатор	6	-	8	-	10
Оливем 1000	Эмульгатор	-	6	-	5	-
Глицерин	Увлажнитель	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Лимонная кислота	Консервант	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Вода очищенная	Растворитель	65	68	61	60	64
Итого:		100	100	100	100	100

При выборе основ учитывали состав и количество ингредиентов. Разработанные пять образцов исследовали по следующим показателям: внешний вид, цвет, запах, однородность, pH. Крем готовили, добавляя к полученной основе экстракт ромашки аптечной, непрерывно перемешивая до получения однородной массы. Органолептические показатели кремов приведены в табл.2.

Таблица 2

Органолептические показатели крема

№	Модель	Описание
1	Крем №1	Крем имеет однородную, густую консистенцию. Цвет бледно-желтый, быстро впитывается, имеет характерный запах ланолина. Наносится равномерно. Высыхает за короткое время. Быстрее впитывается. Недостаток: при хранении превращается в густую массу, не пригодную для использования.
2	Крем №2	Крем однородный, густой. Цвет серый, впитывается быстро. Наносится равномерно. Высыхает за короткое время. Быстрее впитывается. Недостаток: при хранении превращается в густую массу, не пригодную для использования.
3	Крем №3	Крем имеет однородную, плотную консистенцию. Цвет бледно-желтый, впитывается быстро. Приложение к поверхности кожи легкое и неравномерное. Быстрее впитывается. При хранении наблюдается процесс сгущения.
4	Крем №4	Крем имеет однородную, мягкую консистенцию и легко наносится. Белый цвет, быстро впитывается. Применение легкое и равномерное. Хорошо увлажняет кожу. При хранении изменение массы не наблюдается.
5	Крем №5	Крем имеет неоднородную, жидкую консистенцию. Имеет желтый цвет и оставляет маслянистый осадок. Обладает неприятным пахучим запахом. Легко наносится, однородный по массе. Быстрее впитывается. Во время хранения масса расслаивается. Выбранный эмульгатор не растворяется в основе.

В результате был выбран образец №4, который в дальнейшем используется для стандартизации. Показатели качества крема приведены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели качества крема

№	Наименование показателя качества	Характеристика и регламентируемая норма	Результат исследований	Метод определения
1	Внешний вид	Однородная масса	Однородная кремообразная масса	ГОСТ 31695-2012 ГОСТ 29188.0-91 (раздел 3) ТР ТС 009/2011
2	Цвет	Свойственный цвету данного крема	Белый	
3	Запах	Свойственный запаху данного крема	Специфический	
4	Водородный показатель pH	5,0 – 9,0	6,05 - 6,50	ГОСТ 29188.2 ТР ТС 009/2011
5	Коллоидная стабильность	Не расслаивается на две фазы	Стабилен	ГОСТ 29188.3 ТР ТС 009/2011
6	Термостабильность	Не расслаивается на две фазы	Стабилен	

Заключение. По качественным показателям оптимальным кремом выбран образец № 4, точнее композиция с экстрактом ромашки аптечной (*Matricaria recutita* L.) с кокосовым маслом и маслом ши. Стандартизацию крема провели в соответствии с требованиями ГФ РК.

Литература

1. Устенова Г.О., Амирханова А.Ш., 2019 «Технология экстракционных препаратов».
2. Башура А.Г., Половко Н.П., Гладух Е.В., Петровская Л.С., Баранова И.И., Ковалева Т.Н., Зуева А.С., 2002 «Технология косметики и парфюмерии».
3. Государственная Фармакопея Республики Казахстан. 1 том. – Алматы: Издательский дом «Жибек Жолы», 2008.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА МНОГОКОМПОНЕНТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ NiFeCrCu, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ПРОВОЛОК

**Куц М.Г.¹, Максимова Т.А.^{2,3}, Первиков А.В.^{2,4}, Пустовалов А.В.^{2,5}, Серкова А.Н.²,
Шелепова Е.В.², Бауман Ю.И.², Мишаков И.В.^{2,6}**

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

⁴Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

⁵Томский политехнический университет

⁶Новосибирский государственный университет

Научный руководитель: к.т.н., н.с. ИК СО РАН Шелепова Е.В.
masha12082001@mail.ru

В настоящее время в различных областях науки, промышленности и строительства используют всевозможные наноразмерные материалы: нанокристаллы, нанопористые материалы, наноструктуры, нанокомпозиты. Ассортимент нанообъектов чрезвычайно широк и непрерывно возрастает. В частности, это позволяет получать новые каталитические системы в химии, материалы с уникальными характеристиками, структуры с нанометровой геометрией для записи информации, преобразователи различных видов энергии, сверхпроводниковые материалы в физике, новые лекарственные препараты и их носители в медицине [1]. Наиболее перспективными углеродными наноматериалами (УНМ) являются углеродные нановолокна (УНВ) – нитевидные структуры, не имеющие ярко выраженной цилиндрической ориентации графеновых слоёв, а также внутренней полости.

Основным способом получения углеродных нановолокон является каталитический пиролиз углеродсодержащего субстрата (C_nH_m , CO_x) [2]. Для данного процесса катализаторами обычно служат частицы Fe, Co, Ni и их сплавы с другими металлами, закреплёнными на различных носителях – Al_2O_3 , MgO, SiO_2 и др. [3, 4]. Диаметр УНВ существенным образом зависит от размера частиц катализатора [4].

В настоящее время актуальной является задача по разработке новых более эффективных катализаторов синтеза УНВ, в том числе многокомпонентных. Одним из оснований для создания сложных катализаторов является тот факт, что каталитическая активность двух и более элементов часто не аддитивна и может давать синергетический эффект, что приводит к резкому увеличению производительности.

Данная работа посвящена исследованию активности четырёхкомпонентных Ni-Fe-Cr-Cu сплавов в процессе разложения углеводородного сырья с получением УНМ. Образцы сплавов были синтезированы в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) методом электрического взрыва проволок (ЭВП) в атмосфере аргона при давлении 3×10^5 Па [5]. По данным электронной микроскопии порошки, получаемые методом ЭВП, состоят из скопления металлических частиц сферической формы (рис. 1). Диаметр образующихся сфер не превышает 100 нм.

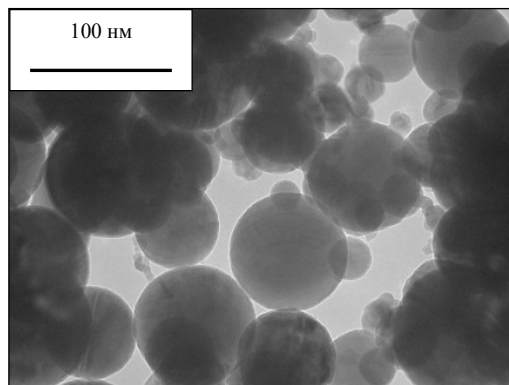


Рисунок 1 – Снимок просвечивающей электронной микроскопии исходного $\text{Ni}_{52}\text{Fe}_{23}\text{Cr}_{14}\text{Cu}_{11}$ катализатора

Активность многокомпонентных Ni-Fe-Cr-Cu сплавов (МКС) исследовали в модельной реакции разложения $\text{C}_2\text{-C}_4/\text{H}_2$ смеси с получением УНМ. Эксперименты проводили в горизонтальном кварцевом трубчатом реакторе в диапазоне температур 600-750 °С. В докладе будет показана зависимость производительности МКС по углеродному материалу от температуры и состава сплава. Максимальный выход УНМ за 30 мин. эксперимента составил 85 г/г_{кат} при 750 °С.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), представленным на рис. 2, образующийся углеродный продукт состоит из хаотически переплетённых нитей субмикронного диаметра (100-200 нм). Видно, что катализатор, на котором происходит разложение исходного субстрата и рост УНВ, закреплён в структуре нитей (рис. 2б).

Для некоторых приложений наличие катализатора в углеродном продукте не критично. Например, в случае модифицирования строительных смесей. В то же время, при введении УНМ в смазочные материалы, наличие субмикронных металлических частиц может, наоборот, приводить к дополнительному износу поверхности пар трения. По этой причине удаление металлических частиц катализатора из состава УНВ является важной задачей.

В данной работе удаление катализатора проводили при помощи отмывки в растворах кислот тремя способами: разбавленной соляной (2 и 13 %-ный растворы), а также смесью разбавленных азотной и серной кислот (табл. 1). По данным микроскопии, обработка кислотами не приводит к существенному разрушению нитевидной структуры (рис. 2в,г). Масса оставшегося катализатора в структуре УНВ была определена после их сжигания кислородом воздуха при 800 °С. По массе золы оценивали степень отмывки углеродного материала (табл.).

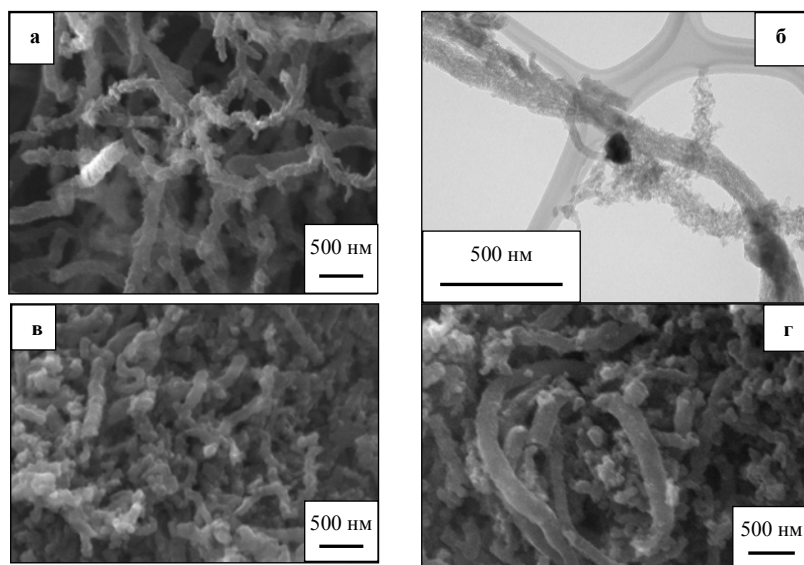


Рисунок 2 – Внешний вид УНВ: (а) снимок СЭМ исходных УНВ; (б) снимок ПЭМ исходных УНВ; (в) снимок СЭМ УНВ, отмытых в 13 % HCl; (г) снимок СЭМ УНВ, отмытых в смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Таблица

Данные по степени отмывки УНВ от частиц катализатора

№	Образец	Содержание катализатора, относительные мас. %
1	Исходные УНВ	100
2	УНВ, отмытые в 2 % HCl	48
3	УНВ, отмытые в 13 % HCl	27
4	УНВ, отмытые в $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	30

Видно, что 2 % раствор соляной кислоты удаляет частицы катализатора лишь наполовину. Степень отмывки 13 %-ным раствором соляной кислоты сравнима со степенью отмывки смесью разбавленных азотной и серной кислот. В последнем случае в структуре УНВ остаётся порядка 30 отн. мас. % катализатора. Авторы полагают, что оставшиеся частицы сплава инкапсулированы в полости УНВ, и по этой причине использованные в работе процедуры отмывки катализатора для них недостаточно эффективны.

В докладе будет также показано влияние процедуры кислотной отмывки УНВ на текстурные характеристики углеродного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-13-00406).

Литература

1. Шашок, Ж.С.; Прокопчук, Н. Р., Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. – Минск: БГТУ, 2014. – 232 с.

2. Шон, Т.Л.; Раков, Э.Г., Получение углеродных нано- и микроволокон пиролизом метана на оксиде циркония. Журнал неорганической химии, 2017, 62(1), 92–96.
3. Буянов, Р.А.; Мишаков, И.В.; Ведягин, А.А., Получение углеродных наноматериалов в процессе утилизации хлорорганических отходов. Химия твёрдого топлива 2014, 3, 60-64.
4. Володин, А.А.; Фурсиков, П.В.; Касумов, Ю.А.; Ходос, И.И.; Тарасов, Б.П., Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена и метана на гидридах интерметаллических соединений лантана с никелем. Известия Академии наук. Серия химическая 2005, 10, 2210-2214.
5. Lerner, M.I.; Pervikov, A.V.; Glazkova, E.A.; Svarovskaya, N.V.; Lozhkomoev, A.S.; Psakhie, S.G., Structures of binary metallic nanoparticles produced by electrical explosion of two wires from immiscible elements. Powder Technology 2016, 288, 371-378.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА И МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ LiFePO_4

Синицына О.А.¹, Уваров Н.Ф.^{1,2}, Хуснутдинов В.Р.², Зима Т.М.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Научный руководитель: Уваров Н.Ф., д.х.н.

E-mail: lisi.hook@mail.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) становятся все более востребованными в связи с тем, что они используются в качестве эффективных накопителей энергии при производстве бытовой техники и на транспорте [1–3]. Несмотря на многообразие катодных материалов на основе лития, наиболее перспективным для данной сферы является литий-железо фосфат (LiFePO_4 , LFP). Данный материал обладает рядом привлекательных эксплуатационных характеристик, к которым относят высокую теоретическая емкость (170 м А/ч), стабильность при циклировании, нетоксичность и низкую стоимость прекурсоров [1]. Однако низкие значения литий-ионной (10^{-10} – 10^{-11} См/с) и электронной (10^{-9} См/с) проводимостей, приводящие к неудовлетворительной циклируемости батареи при высоких скоростях заряда-разряда и низким эксплуатационным характеристикам при повышенных и пониженных температурах, побуждают ученых продолжать исследование LFP и разрабатывать новые подходы к его синтезу [2–3].

В данной работе изучалось влияние способов получения LiFePO_4 на свойства образующихся продуктов. В качестве основных методов были выбраны сольвотермальный синтез и механохимическая активация.

Для сольвотермального метода в качестве прекурсоров использовались $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ и аминотерефталевая кислота; в качестве растворителей – глицерин, изопропанольно-глицериновая смесь (3:1) и изопропанол. Для формирования углеродсодержащих слоев на поверхности частиц LFP использовался метод пропитки высушенного порошка 5 %-ым водным раствором сахарозы. Продукты, полученные в результате 12-ти и 24-х часовой обработки реагентов, прокаливали в атмосфере очищенного аргона при 550 °С.

В качестве сырья при механохимической активации были выбраны Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Для создания углеродсодержащих слоев использовался 10% водный раствор глюкозы. Синтез проводился в течение 3-х часов в атмосфере аргона при температуре 600 °С.

Продукты синтеза были охарактеризованы при помощи следующих методов анализа: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и Мессбауэровская спектроскопия.

По данным РФА, фазовый состав высушенных при 80°C осадков, образующихся в результате сольвотермальной обработки реагентов в глицерине при 180 °C в течение как 12, так и 24 ч, коррелирует с данными для LiFePO_4 (ICDD, карта № 83-2092, орторомбическая модификация, пространственная группа *Pnma*). Прокаливание высушенных порошков при 550°C в атмосфере аргона/вакуума не приводит к изменению фазового состава, что указывает на чистоту полученного продукта. Дифрактограммы образцов, синтезированных методом механохимической активации, также соответствуют орторомбической фазе LiFePO_4 с пространственной группой *Pnma* (ICDD, карта № 81-1173).

Согласно данным СЭМ, при 12-ти часовой сольвотермальной обработке реагентов образуются частицы, размер которых составляет примерно 150 нм в длину, при этом их ширина варьируется в диапазоне от 50 до 100 нм (рис. 1а). Увеличение времени синтеза приводит к образованию иерархических структурированных частиц, имеющих преимущественно гантелеподобную форму (рис. 1б).

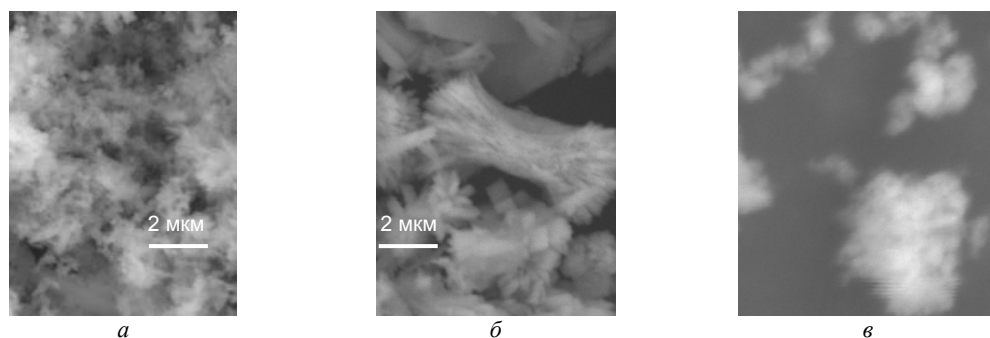


Рисунок 1 – СЭМ изображения нанокompозитных материалов LiFePO_4 , образующихся при сольвотермальном синтезе в течение 12-ти (а) и 24-ти (б) часов и в результате синтеза с использованием механохимической активации (в)

При синтезе с использованием механохимической активации кристаллизуются наночастицы LFP, состоящие из агрегатов микронного диапазона (рис. 1в). Размер таких частиц был рассчитан по формуле Шеррера и в среднем составил около 100 нм.

В работе были рассмотрены и сравнены между собой основные варианты получения литий-железо фосфата. Исходя из полученных данных, оба метода позволяют синтезировать окристаллизованные наночастицы LFP, применяемые для разработки перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов.

Литература

1. Zhang B., Wang S., Li Y., Sun P., Yang C., Wang D., Liu L. Review: Phase transition mechanism and supercritical hydrothermal synthesis of nano lithium iron phosphate // *Ceram. International*. – 2020. – V. 46. – P. 27922–27939.
2. Hu J., Huang W., Yang L., Pan F. Structure and performance of the LiFePO_4 cathode material: from the bulk to the surface. // *Nanoscale*. – 2020. – V.12. – P.15036-15044.

3. Liu Y., Zhang J., Li Y., Hu Y., Li W., Zhu M., Hu P., Chou S., Wang G. Solvothermal Synthesis of a Hollow Micro-Sphere LiFePO_4/C Composite with a Porous Interior Structure as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 61. – P. 2097-2105.

OBTAINING ANTIBACTERIAL COATINGS ON TEXTILE PRODUCTS FOR MEDICAL PURPOSE BY THE METHOD OF MULTILAYER ASSEMBLY

Sailau A.G., Ospanova A.K., Rakhmatullayeva D.T.

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
Research supervisor: a.p. of chemical sciences, professor Ospanova A.K.
E-mail: deresprite@gmail.com*

Текстиль используется в медицинском секторе для таких целей, как уход за пациентами, предотвращение осложнений при операциях и лечение пациентов в медицинских учреждениях. Однако больничный текстиль и спецодежда медицинских работников легко могут быть заражены вредными патогенами, представляющими угрозу для здоровья. Таким образом, крайне важно препятствовать росту бактерий на тканях, используемых в медицинских целях, особенно на таких предметах, как простыни для пациентов, хирургические халаты и больничный текстиль [1]. Для предотвращения этой проблемы медицинский текстиль покрывают антимикробными средствами [2]. Поэтому разработка перспективного и доступного медицинского текстиля с выраженными антибактериальными свойствами является актуальной темой для исследований.

Это научное исследование было направлено на решение вышеупомянутых проблем, и было решено, что наиболее простым и эффективным решением будет использование метода получения покрытия, придающего ткани антибактериальные свойства. [3]. Способ осуществляют путем поочередного нанесения на поверхность тканей противоположно заряженных полиэлектролитов на основе экологически чистых и биоразлагаемых полиэлектролитов (хитозан и карбоксиметилцеллюлоза натрия) и антибактериального средства (триклозан) [4].

Нанесение антибактериального покрытия на текстильные материалы позволяет эффективно предотвратить появление неприятных запахов и риск загрязнения. Кроме того, этот метод также может предотвратить рост вредных бактерий, гарантируя, что качество текстиля не ухудшится [5].

В этом исследовании использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) для анализа морфологической структуры как обработанных, так и необработанных образцов ткани. Анализ поверхности СЭМ показал, что полиэлектролиты хорошо осаждаются в промежутках структуры обработанных текстильных изделий. На основании этого было установлено, что оптимальное время покрытия тканей составляет от 2 до 5 минут, так как более длительное время погружения приводило к неконтролируемой толщине покрытия и нестабильности покрытий при высыхании.

Механические характеристики необработанных и обработанных материалов анализировали с помощью модуля Юнга, данный анализ был направлен для сравнения прочности материалов на разрыв. Исходя из результатов анализа, можно сказать, что не происходит значительного снижения прочности на разрыв из-за наличия пленок.

Антибактериальную активность медицинского текстиля тестировали в отношении *E. coli* и *S. Aureus*. В результате проведенных исследований установлено, что образцы, обработанные с полиэлектролитами и с антисептиком, эффективно подавляли рост тестируемого штамма, указывая на значительную антибактериальную эффективность против бактерий *invitro*.

Таким образом, создание полиэлектролитных многослойных текстильных изделий с использованием биосовместимых, экологически чистых и доступных полиэлектролитов с антибактериальными покрытиями на их поверхности является перспективным решением в медицине.

Работа выполнена по проекту ГФ МОН РКРН АР 09260629 «Установка условий нанесения антибактериальных покрытий на поверхности шовных и биомедицинских материалов» 2021-2023 гг.

References

1. Rohani Shirvan A., Nouri A. Medical textiles// Advances in Functional and Protective Textiles. 2020. P. 291-333.
2. Chiereghin A, Felici S, Gibertoni D, Foschi C, Turello G, Piccirilli G, Gabrielli L, Clerici P, Landini MP, Lazzarotto T. Microbial Contamination of Medical Staff Clothing During Patient Care Activities: Performance of Decontamination of Domestic Versus Industrial Laundering Procedures // Current Microbiol. 2020. Vol. 77, №7. P. 1159–1166.
3. Mohammadi H., Alihosseini F., Hosseini S. A. Improving physical and biological properties of nylon monofilament as suture by Chitosan/Hyaluronic acid. // International Journal of Biological Macromolecules. 2020.
4. Abate M. T., Ferri A., Jinping G., Chen G., Ferreira J. A., Nierstrasz V. Single-step disperse dyeing and antimicrobial functionalization of polyester fabric with chitosan and derivative in supercritical carbon dioxide. 2018.
5. Morais D., Guedes R., Lopes M. Antimicrobial Approaches for Textiles: From Research to Market. // Materials. 2016.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ Al_2O_3 И МАЙЕНИТА

Ризницкий А.Е.¹, Шуваракова Е.И.^{2,3}, Бедило А.Ф.², Милюшина А.С.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

³Новосибирский технологический институт (филиал) Российского государственного университета им. А.Н. Косыгина

Научный руководитель: Шуваракова Е.И., к.х.н.

E-mail: alexandrznitsky@gmail.com

Известно, что нанесение сульфатов на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к значительному увеличению его кислотности и каталитической активности в реакциях, катализируемых кислотами. Было даже установлено, что сульфатированный оксид алюминия может иметь сверхкислотные центры. Каталитические свойства сульфатированного оксида алюминия в целом напоминают свойства сульфатированного диоксида циркония, который более широко известен благодаря своей более высокой кислотности и каталитической активности. Однако низкая стоимость, высокая удельная поверхность, доступность и термическая стабильность делают сульфатированный оксид алюминия привлекательным катализатором для процессов, катализируемых кислотными центрами средней силы [1, 2].

Алюминаты кальция различной стехиометрии подробно изучаются в течение длительного времени. Они используются в качестве компонентов цементных смесей и катализаторов. Особый интерес представляет алюминат кальция стехиометрического состава $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (обычно обозначаемый C12A7) с кристаллической структурой майенита. Внимание к этому классу материалов обусловлено открытием их уникальных электрофизических и химических свойств, которые были подробно изучены в исследованиях группы Хосоно [3].

Образцы C12A7 были синтезированы в соответствии с процедурой, описанной ранее [4]. СаО, полученный путем разложения СаСО₃ при 700 °С, быстро добавляли при энергичном перемешивании в суспензию, содержащую рассчитанное количество гидроксида алюминия в воде. Полученный смешанный гидроксид высушивали и прокаливали на воздухе. Данная методика позволяет значительно снизить температуру синтеза и получить высокодисперсные нанокристаллические материалы с кристаллической структурой майенита и удельной поверхностью около 80 м²/г после прокаливания при 500 °С.

Сульфаты наносились на поверхность майенита и коммерческого оксида алюминия методом пропитки с использованием растворов сульфата аммония рассчитанных концентраций. После пропитки все образцы были высушены при 100 °С и прокалены на воздухе при 500 °С.

Образцы сульфатированного оксида алюминия также были приготовлены по аэрогельной методике. Термин "аэрогель" относится к гелеобразным материалам, в которых жидкая фаза замещена газом. Сушка в обычных условиях приводит к разрушению пористой структуры исходных гелей. Однако в условиях сверхкритических давления и температуры коллапса структуры не происходит. Важным свойством аэрогелей является их высокая удельная поверхность, которая обеспечивает наличие большого числа активных центров на единицу массы и делает их подходящими для использования в катализе. [5].

Для приготовления аэрогелей оксида алюминия раствор изопропоксида алюминия в изопропанол подвергался гидролизу стехиометрическим количеством воды с последующим перемешиванием в течение 24 часов и сушкой в автоклаве при температуре 265 °С. Результаты рентгенофазового анализа показали, что полученные аэрогели аморфны. Их удельная поверхность после прокаливания на воздухе при 550 °С, температуре, обычно требуемой для получения кислотных катализаторов, составляла от 450 до 500 м²/г, что примерно в 2 раза больше, чем у катализаторов, приготовленных традиционными методами. Введение серной кислоты привело к уменьшению объема пор, в то время как высокая удельная поверхность аэрогелей Al₂O₃ сохранилась (таблица).

Удельная поверхность аэрогелей и диаметр пор до и после прокаливания

Образец	До прокаливания		После прокаливания при 550°С	
	S _{уд} , м ² /гр	Диаметр пор, Å	S _{уд} , м ² /гр	Диаметр пор, Å
AP-Al ₂ O ₃	588.02	98.52	403	156.09
5%-SO ₃ -Al ₂ O ₃	514.23	124.78	472.89	123.97
10%-SO ₃ -Al ₂ O ₃ толуол: изопропанол	629.07	59.49	501.39	71.52
10%-SO ₃ -Al ₂ O ₃ Al:HNO ₃ = 1:0.5	558.51	99.14	530	82.92
20%-SO ₃ -Al ₂ O ₃	414.89	88.61	389.29	83.75

Активные центры на поверхности полученных материалов были исследованы методом ЭПР с использованием спиновых зондов. Этот метод основан на использовании специально подобранных ароматических молекул, которые селективно взаимодействуют с поверхностными центрами, образуя парамагнитные частицы. Концентрацию центров определяли путем двойного интегрирования спектров ЭПР, зарегистрированных сразу после активации при 500 °С и адсорбции спинового зонда, а также после дополнительного прогрева при 80 °С в течение 18 ч.

Концентрация наиболее сильных активных центров, тестируемых периленом (C₂₀H₁₂) после активации, значительно увеличивается с увеличением концентрации сульфатов на поверхности оксида алюминия до 16 масс.%. Концентрация более слабых центров, полученных после прогрева при 80°С, увеличивается до 8 мас.% (рис., слева). На аэрогельных материалах количество таких активных центров почти в два раза выше за счет большей

удельной поверхности и также увеличивается с ростом концентрации сульфатов. Обратная ситуация наблюдается при адсорбции перилена на сульфатированном майените (рис., справа). Нанесение сульфатов практически не влияет на концентрацию наиболее сильных центров и приводит к снижению концентрации слабых.

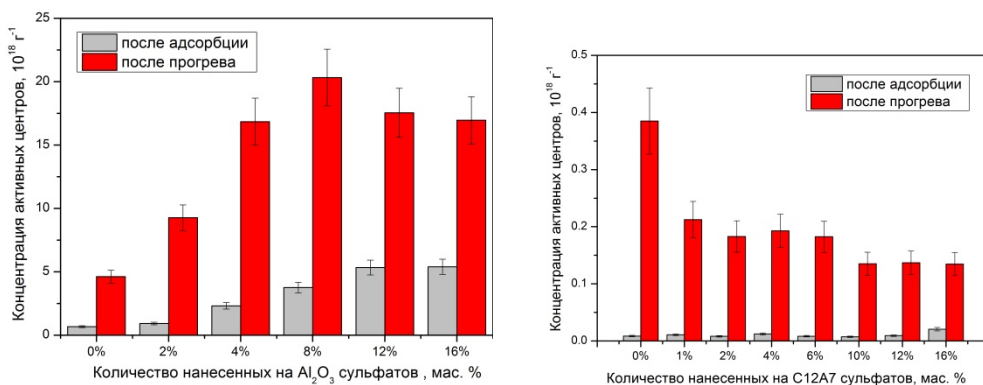


Рисунок – Концентрации активных центров тестируемых с помощью перилена на поверхности сульфатированного Al₂O₃ (слева) и C12A7 (справа)

Полученные образцы сульфатированного оксида алюминия были исследованы в реакции дегидратации этилового спирта. Образец помещали в реактор, плотно закрывали резиновой пробкой. Подвод газовых реагентов к образцу осуществлялся с помощью стеклянного капилляра. Образец активировали в потоке аргона при 300°C в течение 30 минут, затем поток переключали на барботер с этиловым спиртом и проводили реакцию при той же температуре. Анализ продуктов реакции проводили с помощью газового хроматографа, пробы отбирали с интервалом 30 минут.

На образцах, полученных методом пропитки по влагоемкости, наблюдалась тенденция к увеличению общей конверсии этанола и выхода этилена при увеличении концентрации нанесенных сульфатов, что согласуется с увеличением концентрации активных центров, тестируемых периленом. Так на чистом оксиде алюминия конверсия и выход этанола составили 23% и 5% соответственно, а на образце, содержащем 12% SO₃, 82% и 75%.

На образцах, полученных аэрогелевым методом, практически не наблюдается изменения общей конверсии и выхода этилена при увеличении концентрации сульфатов. Общая конверсия на всех образцах составила около 70%, однако выход диэтилового эфира превышает выход этанола почти в 2 раза.

Литература

1. Bedilo A.F., Shuvarakova E.I., Rybinskaya A.A., Medvedev D.A. Characterization of Electron-Donor and Electron-Acceptor Sites on the Surface of Sulfated Alumina Using Spin Probes // *J The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. V. 118. № 29. P. 15779-15794.
2. Smirnova M.Y., Toktarev A.V., Ayupov A.B., Echevsky G.V. Sulfated alumina and zirconia in isobutane/butene alkylation and n-pentane isomerization: catalysis, acidity, and surface sulfate species // *Catalysis Today*. 2010. T. 152. № 1-4 P. 17-23
3. Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T., Hirano M and Hosono H. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor // *Nature*. 2002. V. 419, P. 462-465.
4. Kapishnikov A.V., Kenzhin R.M., Koskin A.P., Volodin A.M., Geydt P.V. Mayenite Synthesis from Hydroxide Precursors: Structure Formation and Active Sites on Its Surface // *Materials*. 2022. V. 15, P. 778.
5. Ilyina E.V., Bedilo A.F., Cherepanova S.V., Gerus Y.Y., Shuvarakova E.I., Vedyagin A.A. Aerogel Synthesis of Calcium Aluminates with Varied Stoichiometry // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022. V. 104. № 2. P. 259–266.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ

Баннов А.Г.

Новосибирский государственный технический университет, Bannov_a@mail.ru

Обнаружение опасных газов в химической промышленности, медицине и защите окружающей среды является серьезной проблемой. Это обусловлено тем, что их воздействие даже при низких концентрациях может вызвать значительные заболевания и даже смерть. Одним из таких газов является диоксид азота (NO_2). Этот газ опасен тем, что провоцирует развитие бронхита и воспаления легких. Поэтому проблема разработки эффективного метода детектирования опасных и токсичных газов в воздухе является важной и может решаться за счет использования газовых сенсоров.

Как правило, традиционные газовые сенсоры - это полупроводниковые датчики на основе оксидов металлов, которые работают при высоких температурах ($200-350^\circ\text{C}$), что требует больших затрат энергии. Поэтому создание сенсоров, работающих при комнатной температуре, является ключевой задачей для разработки мобильных устройств анализа газов, присутствующих в воздухе. Вышеперечисленные проблемы можно решить с помощью разработки новых активных материалов на базе графена, графеноподобных материалов, углеродных нанотрубок и композитов на их основе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (FSUN-2023-0008).

СИНТЕЗ, АНАЛИЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА СКАНДИЯ

Стригуновская А.В.^{1,2}, Шутилов Р.А.²

¹Новосибирский государственный технический университет

*²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Лаврентьев 3, Новосибирск, Россия
lina.strigunovskaya.02@mail.ru*

В последние годы резко увеличились исследования по изысканию областей применения скандия и его соединений, возможностей их использования в различных, в том числе и новейших областях техники. Обращено внимание на скандий как на возможный конструкционный материал для ракетно- и самолетостроения, аэронавтики, производства снарядов и т.д. Оксиды скандия одни из самых высокотемпературных соединений и широко используются при создании защитных покрытий. [1].

β - Дикетонаты металлов – комплексные соединения металлов с хелатной структурой. β -Дикетонаты металлов являются относительно термически стабильными соединениями, при нагревании переходят в газовую фазу, что позволяет использовать их в качестве прекурсоров в процессах химического осаждения из газовой фазы.

Молекулярная структура β -дикетонатного комплекса скандия $\text{Sc}(\text{aa})_3$, исследуемого в данной работе, представлена на рис.1.

В данной научно-исследовательской работе было синтезировано достаточное для исследования количество $\text{Sc}(\text{aa})_3$, отработан метод очистки и проведен его химический анализ. Индивидуальность синтезированного комплекса была подтверждена методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Термические свойства $\text{Sc}(\text{aa})_3$ были изучены ДТА/ТГ и ДСК.

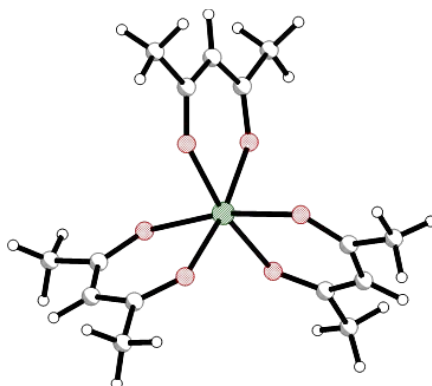


Рисунок1 – Молекулярная структура Sc(aa)₃

Для синтеза ацетилацетоната скандия была выбрана наиболее эффективная методика, заключающаяся во взаимодействии гидроксида скандия и ацетилацетона. Синтез состоит из двух стадий. На первой стадии выделяли гидроксид скандия при взаимодействии навески азотнокислого скандия 2,66 г, растворенной в 50 мл воды, и гидроксида натрия массой 0,351. Полученный свежееосажденный осадок отфильтровывали на фильтре и промывали дистиллированной водой. К выделенному осадку гидроксида скандия прибавляли расчетное количество ацетилацетона объемом 1,79 мл. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 15 минут и отфильтровывали на бумажном фильтре. Осадок обрабатывали хлороформом. Хлороформенную вытяжку испаряли и получали рыхлый белый осадок.

Общее уравнение реакции:



Полученный белый сухой порошок Sc(aa)₃ подвергали сублимации в вакуумной градиентной печи при 210°C в течении 30 минут. После процесса сублимации получили очищенное вещество с высоким выходом.80%. Образец Sc(aa)₃ содержит основной элемент Sc, содержание остальных металлов ниже предела обнаружения. Количественный химический анализ был проведен на аппарате CHNS-анализатор varioMICROcube Данные анализа показали, что содержание углерода 52,9% мас., водорода 6,1% мас.

Методом ИК-спектроскопии (рис.2) был идентифицирован Sc(aa)₃ и подтверждена его чистота. Основные полосы спектра поглощения аналогичны литературным данным.

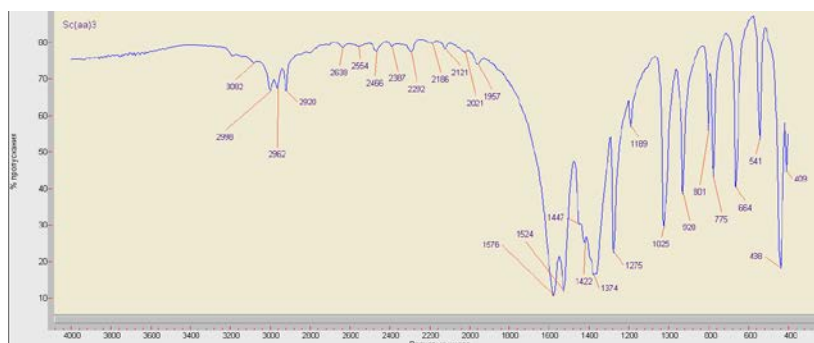


Рисунок 2 – ИК-спектры образца Sc(aa)₃

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ShimadzuXRD-7000 (CuK α излучение, Ni-фильтр, линейный детектор OneSight, диапазон 4-50° 2 θ , шаг 0.0143° 2 θ , накопление 1 с. в точке). Дифрактограмма образца содержит только рефлексы, соответствующие моноклинной модификации Sc(aa)₃ (рис.3).

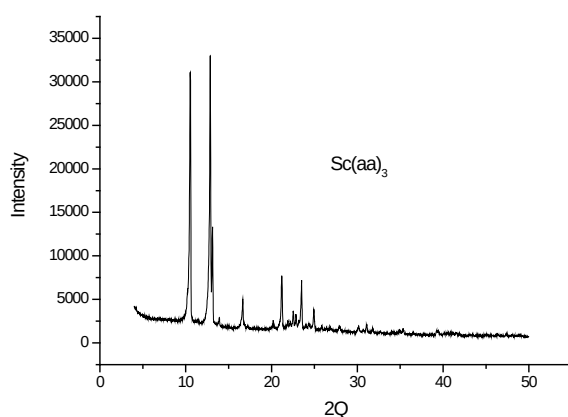


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца Sc(aa)₃

Результаты качественного рентгенофлуоресцентного анализа ацетилацетоната скандия(III): образец Sc(aa)₃ содержит основной элемент Sc, содержание остальных химических элементов ниже предела обнаружения. Количественный химический анализ был проведен на аппарате CHNS-анализатор varioMICROcube.

Термический анализ очищенного трис-ацетилацетоната скандия (ДТА/ТГ, ДСК) проводили на приборе NETZSCHSTA 449 C Jupiter при скорости 10 К/мин в атмосфере аргона.

По данным термогравиметрического (ТГ) анализа исходного образца (рис. 4) при нагревании на воздухе при температуре 190 °С наблюдается ярко выраженный эндотермический эффект, связанный с плавлением соединения.

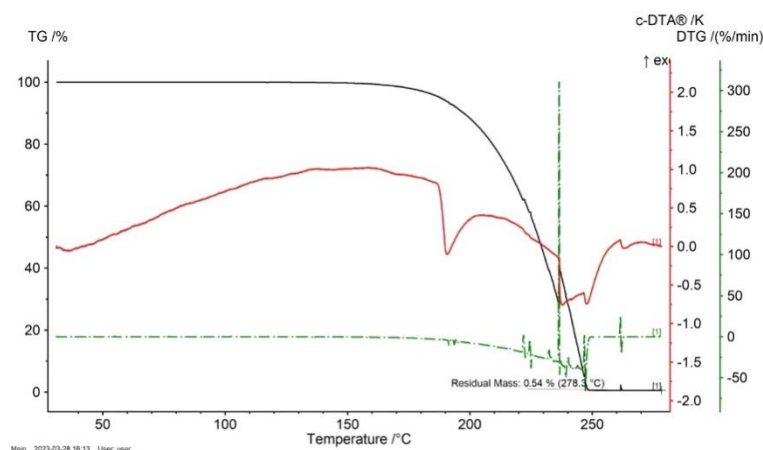


Рисунок 4 – Кривые термического анализа образца Sc(aa)₃

При температуре 250 °С потеря массы составляет ~99,5 %, т.е. комплекс сублимируется полностью без разложения.

Следовательно, выбранная методика, заключающаяся во взаимодействии гидроксида скандия и ацетилацетона, является эффективной, полученное вещество с высоким выходом.

Литература

1. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов / Под ред. В.И. Спицына. М.: Наука, 1982. 263 с.
2. А. Гордон, Р. Форд Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. - М: Мир, 1976. - 510 с.
3. Лю Юйхань, Мосягина С.А., Стабников П.А., Алферова Н.И., Корольков И.В., Первухина Н.В., Морозова Н.Б. «Синтез и структура трис-дипивалоилметаната лантана(III)» // ЖСХ. – 2017. – Т.58. – №4. – С. 871-875.

MODIFICATION OF DIATOMITE AS A CARRIER OF DRUGS

Alimbek A.E., Bekissanova Zh.B.*, Ospanova A.K.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

Research supervisor: a.p. of chemical sciences, professor Ospanova A.K.

E-mail: aruzhan.alimbek5@gmail.com

Diatomite is a sedimentary rock and consists mainly of frustules. Frustules are the cell walls of dead diatoms; they are an amazing creation of nature in the form of hierarchically porous structures[1]. Diatomite has unique physicochemical properties such as low density, high porosity, large surface area, high absorbency, low thermal conductivity and chemical inertness. Due to these properties, diatomite is used commercially as a filter material, cement additive, filler and absorbent[2]. In addition to the desirable physicochemical properties mentioned, other important properties of diatomite, such as the modifiable chemical composition of the surface, biocompatibility and non-toxicity, make this rich and inexpensive material an excellent candidate as a drug carrier[3].

In addition, researchers have been inspired by the potential applications of diatomite in fields such as photonics, microfluidics, chemical and biosensor analysis, drug delivery, and nanofabrication, due to the hierarchical porous structure of the frustules[4]. As mentioned above, diatomite is currently mined for various purposes because it is inexpensive to produce in large quantities by depositing biological algae on the bottom of oceans or lakes over a period of time[5].

In this work, a composite material based on natural diatomite from the Aktobe deposit was obtained. The diatomite samples were prepared by washing in water, then the water was separated by sedimentation and the samples were dried at 110°C. After that, the diatomite samples were ground in a porcelain mortar and then sieved to obtain a granulometric fraction.

To increase the specific surface area and improve the surface characteristics, diatomite was modified with NaOH. For alkaline modification, 6 g samples were taken for 1M and 2M NaOH. The volume of alkali for modification was 300 ml. The modification was carried out for 6 and 8 h on a magnetic stirrer at 80 °C. The modified samples were filtered and washed with distilled water until neutral. Then the samples were dried.

The obtained samples were calcined for 5 hours at 500 °C. The antibacterial agent chlorhexidine and triclosan were added to the modified, calcined samples and to the natural diatomite by impregnation. For this purpose, 50 mL of 0.05% chlorhexidine and 50 mL of 0.05% triclosan were

added to 1 gram of each sample and kept in a shaker for 5 hours. The liquid phase was then separated from the solid phase, washed with distilled water, and dried for 4 hours at 80 °C.

The obtained samples were studied by various physical and chemical methods of analysis. To study the morphology of diatomite, natural and alkali-activated diatomite were subjected to SEM observations. The elemental composition of the samples was determined by SEM-EDX. IR studies were carried out to evaluate the effect of alkali treatment on the chemical and structural properties of diatomite. BET studies were carried out to study the specific surface area of the samples. The antibacterial activity of the samples against such bacteria as *S. aureus*, *E. Coli*, *P. aeruginosa* was also evaluated. According to the results of the study, it was found that the obtained composites showed antibacterial activity and can be used as a base for wound dressings.

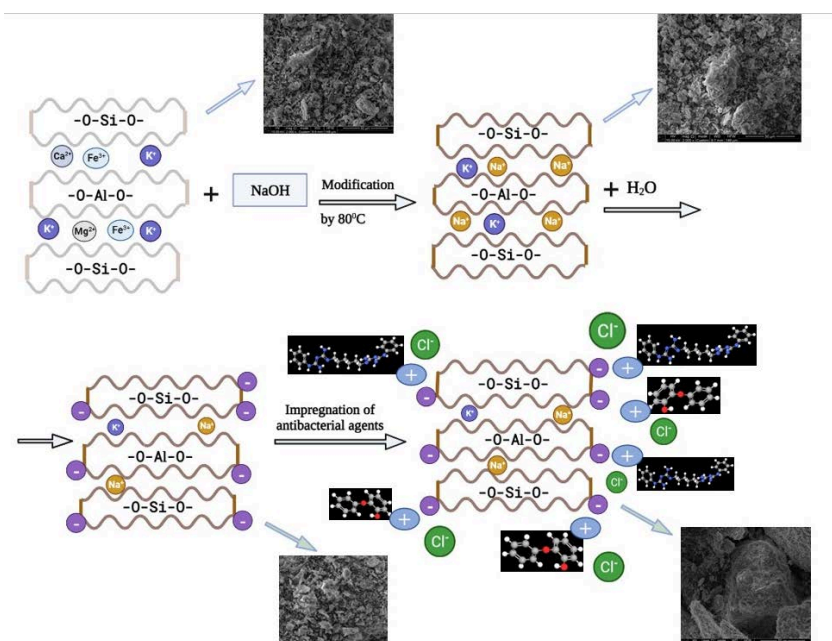


Figure – Scheme representation of a modification of diatomite and impregnation of antibacterial agents to modified diatomite

After the modification process, there is a replacement of potassium ions with sodium ions in the diatomite crystal lattice; a certain amount of potassium ions remains. After interaction with water, the diatomite crystal lattice becomes negatively charged, and the positively charged antibacterial agents sit in the negatively charged diatomite crystal lattice.

This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP14972864)

References

1. J. Janićijević *et al.* Potentiation of the ibuprofen antihyperalgesic effect using inorganically functionalized diatomite // *J. Mater. Chem. B*, vol. 6, no. 36, pp. 5812–5822, 2018.
2. J. Janićijević *et al.* Modified local diatomite as potential functional drug carrier - A model study for diclofenac sodium // *Int. J. Pharm.*, vol. 496, no. 2, pp. 466–474, 2015.

3. D. Krajišnik, A. Daković, J. Jančićević, and J. Milić. *Natural and Modified Silica-Based Materials as Carriers for NSAIDs*. 2017
4. D. Losic, J. G. Mitchell, and N. H. Voelcker. Diatomaceous lessons in nanotechnology and advanced materials // *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 29, pp. 2947–2958, 2009.
5. K. Kumar, S. K. Mishra, A. Shrivastav, M. S. Park, and J. W. Yang. Recent trends in the mass cultivation of algae in raceway ponds // *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 875–885, 2015.

INVESTIGATION OF THE ACTIVITY OF CATALYTIC SYSTEMS BASED ON NI AND CO COMPLEXES IN HYDROALKOXYCARBONYLATION REACTIONS

**Zhaksylykova G.Zh., Bolatkyzy N.* , Bulybayev M.Y., Orynbassar B.K.,
Appaz A.N., Beibitbek G.K.**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

**e-mail: nbolatkyzy98@gmail.com*

In the Republic of Kazakhstan, which has rich oil and gas reserves, the issue of petrochemical development is acute. Not all three refineries in the country are petrochemical production based on hydrocarbon raw materials of oil and gas gases (first of all, the most valuable of them is olefin raw materials). The formation and development of the petrochemical industry for oil-rich Kazakhstan is a matter of necessity and time.

Currently, one of the most effective methods for the production of organic compounds, widely used in industrial fine organic synthesis and the petrochemical industry, is the synthesis based on carbon monoxide. This important field of synthetic organic chemistry is continuously developing and is gaining more and more practical importance every year. On the basis of carbon monoxide, synthetic fibers, lubricating oils, solvents, high-octane gasoline additives and all oxygen-containing organic compounds can be synthesized, which are valuable raw materials for the production of medicines.

Carbonylation is a chemical reaction that takes place in the presence of C=O carbon monoxide. The carbonylation reaction in most cases proceeds on homogeneous catalysis and in the presence of high pressure. In large chemical industries, carbon monoxide is of great importance, since its availability (extraction from natural gas) is economically cheap, which makes it important in production.

One of the important ways to obtain esters is the hydroalkoxycarbonylation of olefins with alcohols in the presence of carbon monoxide. Another feature of this method is the achievement of an effective result using a metal-complex catalyst. The effectiveness of the hydroalkoxycarbonylation reaction consists in the synthesis of carboxylic acid esters in one stage. This reaction can occur with transition metals in the D. I. Mendeleev table, i.e. in the presence of homogeneous metal-complex catalysts Pd, Co, Ni, Pt, etc. Previously, our laboratory conducted studies of the hydroalkoxy-carbonylation reaction in the presence of metal-complex Pd catalysts.

In our study, the effect of various process conditions on the yield of the reaction product of hydroalkoxycarbonylation of hexene-1 in the presence of the $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ system was established. Under optimal conditions of the process with ethanol ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 690:435$; $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 1:6:8$; $T = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} = 25\text{ atm}$; $\tau = 6\text{ h}$) a reaction was carried out, the yield of which was 48 %. When determining the influence of various process conditions ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 690:435$; $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 1:6:8$; $T = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} = 25\text{ atm}$; $\tau = 6\text{ h}$) on the yield of the reaction product of hydroalkoxycarbonylation of hexene-1 in the presence

of a system $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$, the product yield was 50 %. The purity of the obtained products was determined by the refractive index.

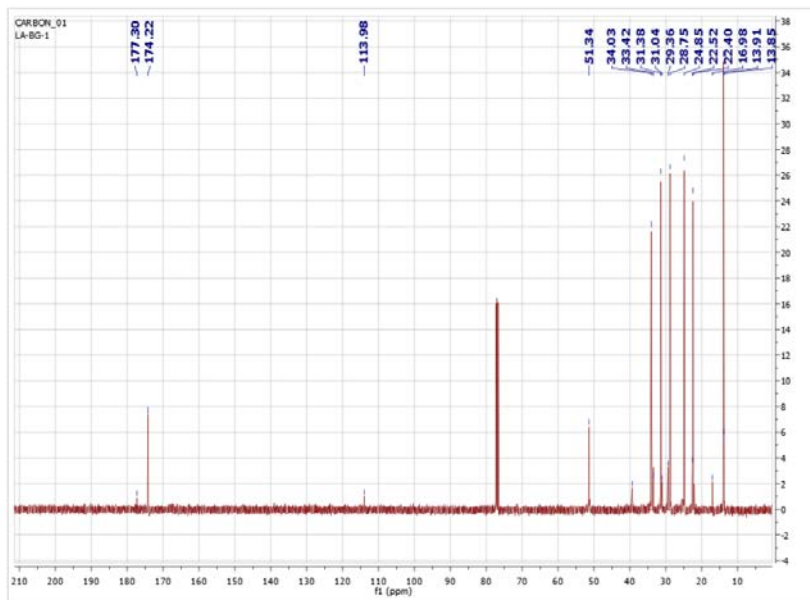


Fig. 1. The influence of various process conditions ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 690:435$; $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 1:6:8$; $T = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} = 25 \text{ atm}$; $\tau = 6 \text{ h}$) on the yield of the hexene-1 hydroalkoxycarbonylation reaction product in the presence of the $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ system

^{13}C NMR (101 MHz, cdCl_3) δ 177.30 (s), 174.22 (s), 113.98 (s), 51.34 (s), 39.37 (s), 34.03 (s), 33.42 (s), 31.38 (s), 31.04 (s), 29.36 (s), 28.75 (s), 24.85 (s), 22.46 (d, $J = 11.6 \text{ Hz}$), 16.98 (s), 13.88 (d, $J = 6.1 \text{ Hz}$).

In our research work, the influence of various process conditions ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 690:435$; $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 1:6:8$; $T = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} = 25 \text{ atm}$; $\tau = 6 \text{ h}$) on the yield of the hexene-1 hydroalkoxycarbonylation reaction product in the presence of the $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ system was established, we got 50 % output of products. The purity of the obtained products was determined by the refractive index (Figure 1).

The effect of various process conditions on the yield of the hexene-1 hydroalkoxycarbonylation reaction product in the presence of the $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ system has been established. Under optimal conditions of the process with ethanol ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 690:435$; $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 1:6:8$; $T = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} = 25 \text{ atm}$; $\tau = 6 \text{ h}$), the output was 48 % (Fig. 2).

We are also conducting research with propanol, butanol alcohols and with other types of promoters as TsOH and etc. So far the output has not shown a sufficiently high percentage. Nevertheless, we conduct research by changing the ratio of catalysts and initial reagents and all process parameters.

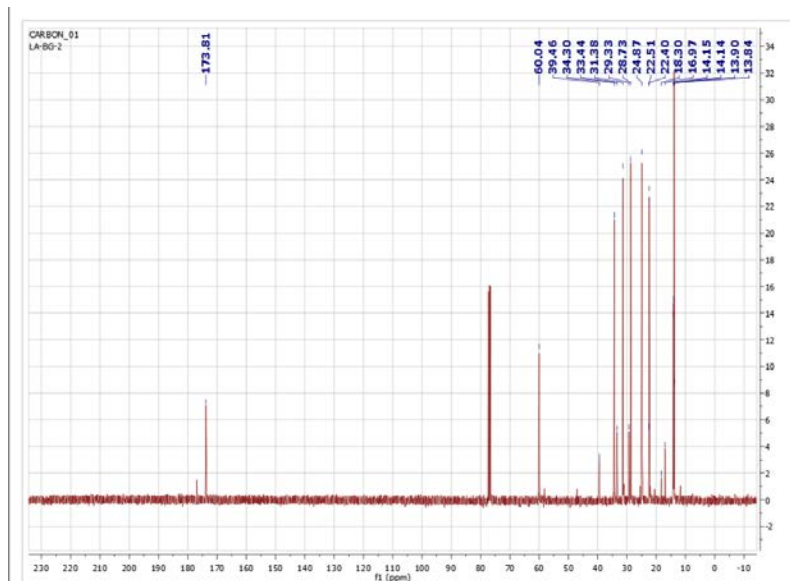


Fig. 2. The effect of various process conditions ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH] = 690:435$; $[Ni(PPh_3)_2Cl_2]:[PPh_3]:[AlCl_3] = 1:6:8$; $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{CO} = 25\text{ atm}$; $\tau = 6\text{ h}$) on the yield of the hexene-1 hydroalkoxycarbonylation reaction product in the presence of the $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ - PPh_3 - $AlCl_3$ system

^{13}C NMR (101 MHz, cdCl_3) δ 176.88 (s), 173.81 (s), 60.04 (s), 39.46 (s), 39.46 (s), 34.30 (s), 33.44 (s), 31.38 (s), 29.33 (s), 28.73 (s), 24.87 (s), 22.45 (d, $J = 11.6\text{ Hz}$), 18.30 (s), 16.97 (s), 14.14 (d, $J = 1.6\text{ Hz}$), 13.90 (s), 13.84 (s).

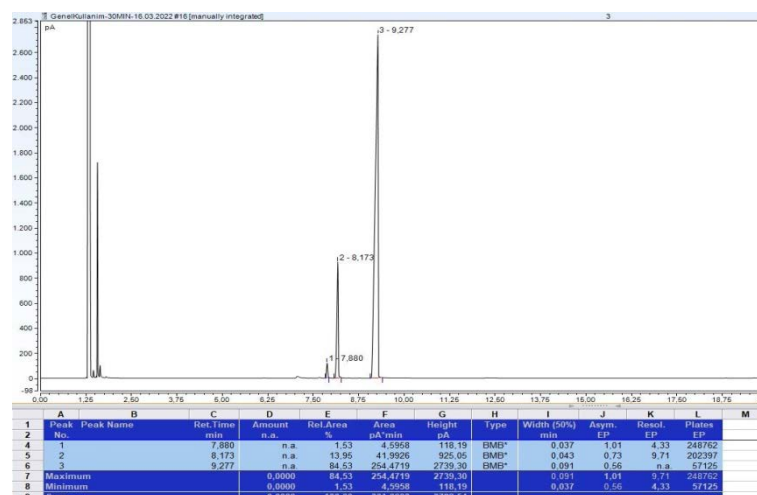


Fig. 3. The GC spectrum of the ethyl ester of enanthic acid

ПАСТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ РЕДОКС-СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Коковкин В.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия
basil@niic.nsc.ru*

Для исследования редокс-свойств комплексных соединений, обладающих ограниченной растворимостью в различных растворителях, включая органические, принято использовать пастовые электроды. Пастовый электрод представляет собой композицию, состоящую из смеси, включающей угольный порошок, неорганическое комплексное соединение, обладающее электроактивными свойствами, и инертного связующего (модификатора). Роль последнего после смешения состоит в сохранении у композиции электропроводящих свойств при сцеплении зерен отдельных компонентов пасты.

В составе пасты исследованы различные модификаторы, как жидкие инертные, не смешивающиеся с водой типа силиконового масла или эфиров фталевой кислоты, так и «сухой» полимерный электролит типа Нафюн. Принцип действия пастовых электродов заключается в том, что при погружении электрода в раствор инертного электролита на поверхности пасты происходит частичное растворение электроактивного вещества и при циклической развертке потенциала появляются пики анодного и катодного токов, отвечающих процессам окисления или восстановления, происходящим в составе соответствующих фрагментов комплексного соединения.

В докладе будут представлены результаты по изучению редокс-свойств комплексных соединений железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами рядом одно- и двузарядных анионов, полученные методом ЦВА. Данные комплексы обладают спин-кроссовером (СКО) $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Установлено, что областях 0,5–0,6 В и 0,3–0,4 В содержатся один анодный и один катодный пики тока. Во всех случаях окислительно-восстановительный процесс в пасте является квазиобратимым. При одной и той же мольной концентрации комплексов в пасте (0,10 моль/кг) величина пика тока зависит от типа анион. Пиковое значение тока коррелирует с расчетной долей высокоспиновой формы комплекса в твердой фазе и температурой прямого СКО (при нагреве ($T_c \uparrow$)).

Изучены также электрокаталитические свойства серии ферритов в реакции выделения кислорода (OER). Серия 1 включала различные типы ферритов: S-типа ($BaFe_2O_4$), R-типа ($BaFe_4Ti_2O_{11}$), M-типа ($BaFe_{12}O_{19}$) и четырехвалентного замещенного M-типа ($BaFe_{11}TiO_{19}$, $BaFe_{10}Ti_2O_{19}$). Серия 2 включала двузамещенные ферриты M-типа ($BaFe_{11.9}Co_{0.1}O_{18.95}$, $BaFe_{11.9}Ni_{0.1}O_{18.95}$, $BaFe_{11.9}Zn_{0.1}O_{18.96}$). Термодинамический и электрокинетический подходы использовались для оценки наилучшего катализатора из обеих серий образцов. По термодинамическим характеристикам наиболее предпочтителен $BaFe_{11.9}Ni_{0.1}O_{18.95}$, а по кинетическим – $BaFe_{10}Ti_2O_{19}$, поскольку имеет наилучший тафелевский наклон.

Проведен синтез комплексного соединения $Na_{10}[(SeMo_6O_{21})_2(C_2O_4)_3] \times 0.5NaNO_3 \times 8H_2O$. Цель – получить хорошо растворимую соль трубчатого полимолибдата для его характеристики не только в твердом состоянии, но и в растворе. Пастовый электрод с комплексом в ацетонитриле обнаруживает 2 квазиобратимых и 2 необратимых волны в интервале –2.40 – 1.80 В, что важно при планировании таких исследований.

В настоящее время работа по исследованию свойств комплексных соединений в составе пастовых электродов продолжается.

Литература

- [1] Kokovkin V.V., Mironov I.V., Korotaev E.V., Shayapov V.R., Shakirova O.G., Lavrenova L.G. // Chemistry Select. 2019. V. 4. P. 9360.
- [2] Pantyukhina V.S., Volchek V.V., Komarov V.Yu., Korolkov I.V., Kokovkin V.V., Kompankov N.B., Abramov P.A., Sokolov M.N. // NewJ. Chem. 2021.V. 45. Iss.15. P. 6745-6752
- [4] Vinnik D.A., Kokovkin V.V., Volchek V.V., Zhivulin V.E., Abramov P.A., Cherkasova N.A., Sun Zhipeng, Sayyed M.I., Tishkevich D.I., Trukhanov A.V. // Mat. Chem. Phys. 2021. V. 270. AN 124818
- [5] Коковкин В.В., Коротаев Е.В., Миронов И.В., Лавренова Л.Г. // Журн. структур. Химии. 2021. Т. 62. №8. С. 1277- 1285.
- [6] Kokovkin V.V., Kal'nyi D.B., Korotaev E.V., Shakirova O.G., Lavrenova L.G. // Z. Anorg. Allg.Chem. 2021.V. 647. N 16-17. P. 1620-1624.

Работа поддержана министерством науки и высшего образования Российской Федерации(проект № 121031700315-2).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES BASED ON NATURAL ADSORBENTS AND SILVER NANOPARTICLES

Bekissanova Zh.B., Ospanova A.K.

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
E-mail: bekissanova@gmail.com*

With the development of applied science, scientists are actively researching the synthesis of nanocomposites based on natural clay minerals and metal nanoparticles [1]. The interests to mineral matrices are since in the case of conventional synthesis of metal nanoparticles in the form of colloidal solutions, problems such as, for instance, instability of nanoparticles, agglomeration between nanoparticles and subsequent formation of clusters are revealed [2].

In the synthesis of the nanocomposite was used the sedimentary rock (Western Kazakhstan), a diatomite consisting of, mainly from siliceous leaves of mineral diatomaceous water plant [3]. The source of natural kaolinite was obtained from Alekseev clay deposits of Kokshetau region (Kazakhstan) [1].

Silver/natural adsorbents nanocomposite synthesis was carried out by impregnation of mineral matrices with aqueous silver nitrate solutions. A suspension of natural adsorbents weighing 1 g was added to a silver nitrate solution (100 ml) with a certain concentration of Ag^+ ions. The resulting suspension was stirred for 30 minutes. Further reduction of the resulting silver oxide was carried out with hydrogen peroxide. The reducing agent was added in a molar ratio of silver nitrate/ascorbic acid 1:3. The suspension was stirred for 15 minutes at 300 rpm until complete silver reduction.

The synthesized silver nanoparticles/natural adsorbents nanocomposite was studied by the following physicochemical methods of analysis: IR spectroscopy, SEM to study changes in surface characteristics, TEM to determine the size of the obtained nanoparticles and distribution on the surface of the carrier, XRD method was used to determine the mineral composition of natural diatomite and the formation of Ag nanoparticles.

Obtained composite was study the antibacterial activity of the resulting nanocomposites against Gram-positive *Staphylococcus aureus* and Gram-negative *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* pathogens. The colloid particles of clay mineral were used as supportingmaterial and stabilizer for silver nanoparticles. Hydrogen peroxide wasapplied as an eco-friendly reducing agent. The

antibacterial activity studies was performed using the same bacteria strains from American Type Culture Collection and clinical isolates (diabetic foot infection and wound isolates).

Acknowledgments

This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP14972864).

References

1. Bekissanova Z. et al. Synthesis, characterization of silver/kaolinite nanocomposite and studying its antibacterial activity // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2022. Vol. 220, № July. P. 1–11.
2. Zhu H.Y. et al. Novel composites of TiO₂ (anatase) and silicate nanoparticles // *Chem. Mater.* 2002.
3. Kubasheva Z. et al. Synthesis and antibacterial activity of (AgCl, Ag)NPs/diatomite hybrid composite // *Materials (Basel)*. 2020. Vol. 13, № 15. P. 1–12.

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Нагиева М.В.¹, Расулов Ч.К.¹, Велибекова Э.Р.²

¹*Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджана, г.Баку, Республика Азербайджан*

²*Бакинский филиал Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова
e-mail: mehri.nagieva@mail.ru*

Химия фенольных соединений является одной из быстро развивающихся направлений химии. На сегодняшний день большой интерес направлен на получение алкилфенолов и их производных. Присутствие в составе алкилфенолов разных фрагментов позволяет расширить области их применения [1].

Алкилфенолы являются одним из основных классов антиоксидантов, в промышленности наиболее широко используются азот содержащие алкилфенолы, также следует отметить незаменимую роль фенольных антиоксидантов в процессах получения светлых каучуков и полимерных материалов [2].

На сегодняшний день актуальность решения проблем в области синтеза и расширения ассортимента алкилфенолов не вызывают сомнений. С этой точки зрения большой интерес направлен на поиск новых каталитических систем для процесса каталитического алкилирования фенола и его производных, которые обеспечат высокую селективность процесса.

Процесс алкилирования фенола осуществляют в присутствии «кислых» катализаторов (AlCl₃, FeCl₃, ZnCl₂ и др. кислоты Льюиса; H₃PO₄, H₂SO₄, HF и др. основания Бренстеда; Al₂O₃/SiO₂-содержащие катализаторы) [3].

Проведены сравнительные исследования в области алкилирования фенола циклическими углеводородами в присутствии гетерогенных катализаторов (катионит КУ-23, Seolit-Y, пропитанный ортофосфорной кислотой). В качестве алкилирующих агентов применяли метиловые эфиры циклогексен- и 1-метилциклогексенкарбоновых кислот, 1- и 3-метилцикло-гексен.

Для осуществления процесса циклоалкилирования фенола в качестве катализатора использовали КУ-23 (модификация 10/60 (ГОСТ 20298)) с радиусом пор – 250-600 Å. Такой размер обеспечивает высокую диффузию реагентов, что в свою очередь позволяет обеспечить высокую скорость превращения исходных соединений в продукты реакции. Катионит стабилен до 170 °С, содержание воды составляет 55-70 %, по этой причине непосредственно перед использованием катализатор сушат при температуре 110 °С. В отличие от известного и приме-

няемого в промышленном масштабе катализатора КУ-2, КУ-23 подвергается регенерации, после чего может быть снова применен в реакциях циклоалкилирования

В качестве катализатора применяли цеолит-У, пропитанный ортофосфорной кислотой. Цеолит-У (ДА-250) является промышленным катализатором каталитического крекинга производства «GraceDavison». Фосфорсодержащий катализатор, цеолит-У, готовили следующим образом: алюмогелевый катализатор тщательно смешивали с катализатором крекинга (цеолит типа У, $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.8$, ионного обмена 97 %), затем полученную массу формовали, продавливая через фильеру диаметром 1.6 мм, гранулировали и прокаливали. Затем катализатор пропитывали 10 %-ым раствором ортофосфорной кислоты, в пересчете на P_2O_5 , выпаривали, сушили в печи при 100 °С и прокаливали с непрерывным подъемом температуры от 200 до 600 °С.

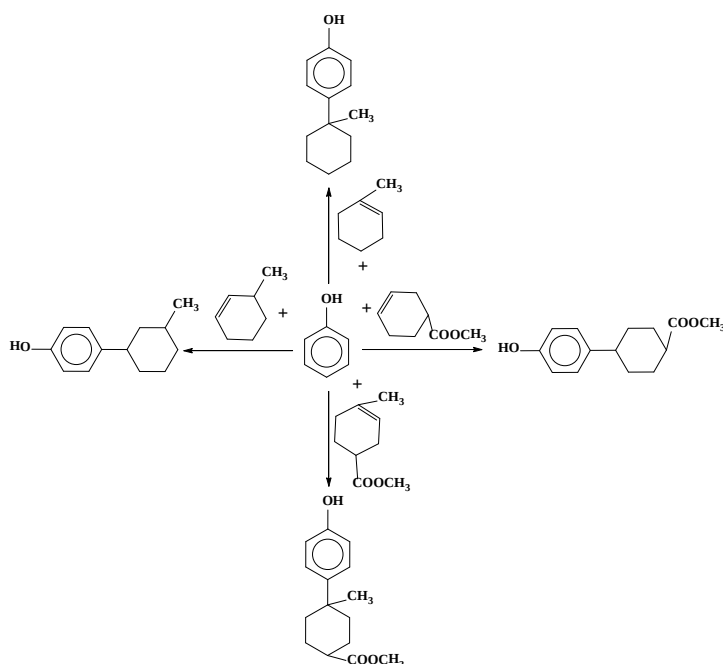


Схема реакций взаимодействия фенола с различными алкилирующими агентами

Химические структуры синтезированных соединений были подтверждены спектральными методами анализа, чистота и фракционный состав – хроматографическими методами анализа, для соединений определены физико-химические показатели, молекулярная масса и проведен элементный анализ, для процессов каталитического циклоалкилирования фенола вычислен и составлен материальный баланс, найдены оптимальные режимы обеспечивающие наибольший выход целевых продуктов и селективность процессов.

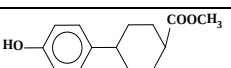
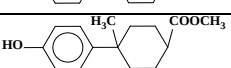
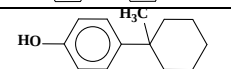
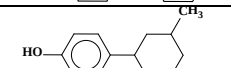
Оптимальными условиями для осуществления циклоалкилирования фенола в присутствии катализатора КУ-23 являются: температура 120 °С, продолжительность реакции 4-4.5 часа, мольное соотношение исходных компонентов 1:1, количество катализатора 10 % (на взятый фенол); при этих режимах выход целевых продуктов составляет 68.4-73.6 %, а селективность 89.5-93.3 % по целевому продукту.

Наибольшие значения выхода (74.3-77.8 %) и селективности (94.6-95.2 %) процессов с применением катализатора Seolit-Y, пропитанного ортофосфорной кислотой достигаются при температуре 110-115 °С, продолжительности реакции 4-4.5 часа, мольном соотношении исходных компонентов 1:1, количестве катализатора 7 % (на взятый фенол); при этих режимах выход целевых продуктов составляет 68.4-73.6 %, а селективность 89.5-93.3 % по целевому продукту.

Физико-химические показатели для синтезированных циклоалкилфенолов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели циклоалкилфенолов

Структурная формула	T _{кип.} 5 мм рт.ст., °С	T _{пл.} , °С	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Мол. масса
	166-168	—	1.4920	1.0040	234
	175-177	—	1.4990	1.0338	248
	161-164 (при 10 мм рт.ст.)	96	—	—	190
	156-160 (при 10 мм рт.ст.)	91	—	—	190

Ниже в табл. 2 приведены сравнительные результаты реакции циклоалкилирования фенола метиловым эфиром циклогексенкарбоновой кислоты в присутствии известных и предложенных нами каталитических систем.

Таблица 2

Сравнительные показатели реакции циклоалкилирования фенола метиловым эфиром циклогексенкарбоновой кислоты в присутствии разных катализаторов

Условие \ Катализатор	NaHSO ₄ (изв.)	КУ-2 (изв.)	КУ-23	Seolit-Y +H ₃ PO ₄
Температура, °С	125	130	120	115
Продолжительность, час	5.5	6	4.5	4.5
фенол: эфир, моль/моль	1:1	1:1	1:1	1:1
Количество катализатора, %	12	12	10	7
Состав реакции циклоалкилирования, % масс.				
Циклоалкилфениловый эфир	2.3	2.0	1.3	—
2-моноциклоалкилфенол	3.3	3.8	2.8	2.3
4-циклоалкилфенол	83.5	82.7	89.2	93.4
2,4-; 2,6-ди-замещенный фенол	3.6	3.0	1.7	1.5
2,4,6- три-замещенный фенол	5.2	5.7	3.6	3.1
Остаток	2.1	2.8	1.4	0.7
Выход, %	63.0	65.7	68.4	74.3
Селективность, %	90.2	86.3	89.5	94.6

Как видно из таблицы, по сравнению с известными катализаторами предложенные нами каталитические системы (КУ-23, Seolit-Y, пропитанный ортофосфорной кислотой) позволяют

проводить реакции при более мягких условиях (температура 115-120 °С, время 4.5 часа, фенол:эфир = 1:1 моль/моль, количество катализатора 7-10 %) и получать более высокие выходы (68.4-74.3 %) целевого продукта и селективности (89.5-94.6 %) процесса.

Таким образом, в работе изучены процессы циклоалкилирования фенола различными алкилирующими агентами в присутствии гетерогенных катализаторов; исследовано влияние предложенных катализаторов на состав продуктов реакции, полученные результаты были сравнены с известными катализаторами алкилирования.

Литература

1. Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Мирзоев В.Г., Расулов Ч.К. Фосфорсодержащие цеолиты – эффективные катализаторы для реакции циклоалкилирования фенола / XII Международная конференция по нефтехимии, Звенигород, 17-21 сентября 2018, с. 449-450.
2. Manteghi A., Ahmadi S., Arabi H. Polyolefin elastomer grafted unsaturated hindered phenol esters: synthesis and antioxidant behavior // *Designed Monomers and Polymers*, 2016, V. 19. № 6.P. 569-576.
3. Покровская С.В., Корбут Е.Я. Инновационные идеи модернизации процесса алкилирования фенола с целью повышения качества алкилата // *Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология*. 2018. №. 11. с. 101-107.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА С ТРИМЕРОМ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Рустамов С.Т., Расулов Ч.К., Ризаева Л.Ф.

*Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджана, г.Баку, Республика Азербайджан
e-mail: sakhavat.rustamov@gmail.com*

Алкилирование фенола алифатическими углеводородами в основном осуществляется с применением различных катализаторов, роль которых выполняют протонные и апротонные кислоты [1, 2]. Применение кислотных катализаторов встречает ряд технических трудностей, связанных с повышенной коррозией, загрязнением сточных вод, а также большим расходом катализатора. С этой точки зрения, применение цеолитсодержащих катализаторов упрощает и удешевляет производство алкилфенола [3, 4].

В настоящей работе приводятся результаты исследования реакции алкилирования фенола с тримером пропилена в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2М на непрерывнодействующей установке.

Алкилирование фенола осуществляли в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора в жидкой фазе при атмосферном давлении. Реактор представляет собой цилиндрическую трубку, изготовленную из нержавеющей стали марки 1X18H9T, имеющую в нижней части распределительную решетку, которая с одной стороны служит для поддержания катализатора, а с другой, для равномерного распределения потока сырья, поступающего на катализатор снизу.

На установке изучено влияние на выход и селективности получения *n*-нонилфенола температуры, мольного отношения фенола к тримеру пропилена и объемной скорости подачи исходных компонентов.

С целью нахождения оптимальных условий реакции алкилирования фенола тримером пропилена температуру реакции варьировали в интервале 80-150 °С, мольное отношение фенола к тримеру пропилена - 0.5/3:1 моль/моль, объемную скорость в пределах 0.2-1.0 ч⁻¹.

Исследование полученных зависимостей выходов и селективности показал, что оптимальными условиями процесса алкилирования фенола тримерами пропилена в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора является: температура реакции 120 °С, мольного отношения фенола к тримеру пропилена 1.5:1 моль/моль, объемная скорость подачи сырья 0.5 час⁻¹. При этих условиях выход *n*-нонилфенола составляет 61.7 % на взятый фенол, а селективность 86.4 % по целевому продукту.

Таблица

Хроматографические данные по углеводородному составу алкилфенолов

Компонентный состав	КУ-2-8	Цеокар-2	Цеокар-2М
фенол	0.5	0.3-0.5	0.3
<i>o</i> -алкилфенол	10.3	9.5-11.3	8.8-9.4
<i>n</i> -алкилфенол	84.5	84.7-87.1	86.4-89.2
диалкилфенол	4.7	3.0-3.5	3.0-3.2

Из приведенных данных в таблице видно, что состав ноилфенолов, полученных на указанных катализаторах, практически одинаков.

Физико-химические показатели полученного *n*-нонилфенола соответствуют показателям *n*-нонилфенола, полученного в присутствии КУ-2, Цеокар-2 и других катализаторов: температура кипения 140-220 °С/10 мм рт.ст.; n_D^{20} - 1.5055; ρ_4^{40} - 0.9455; кинематическая вязкость при 100 °С - 5.1 сст.; $T_{\text{вспышки}}$ в открытом тигле - 120 °С; содержание фенола - 0.5%.

Полученный ноилфенол является исходным сырьем для синтеза цинковой соли *o,o*-ди-нонилфенилдитиофосфорной кислоты и ноилфенолята бария, являющимися эффективными присадками к маслам.

Литература

1. Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Гасанова Г.Д., Нагиева М.В. Синтез алкилфенолов и применение их, в реакциях алкилирования, Баку: «Муаллим», 2021, 197 с.
2. Рустамов С.Т., Расулов Ч.К., Азизов А.Г. и др. Взаимодействие фенолов с метилцикленами в присутствии катализатора КУ-23 // Журнал прикладной химии, 2011, т-84, вып.12, с.2016-2021.
3. Котов С.В., Наумкин Н.В., Нестерова Т.Н. Кинетика алкилирования фенола гексадеценом // Нефтехимия, 2016, т.56, № 1, с.31-61.
4. Покровская С.В., Факеев Ф.В., Садовская К.А. Совершенствование процесса алкилирования фенола тетрамерами пропилена // Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология, 2018, № 11, с.101-107.

АМИНСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО РЯДА В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Шатирова М.И.¹, Джафарова У.Ш.²

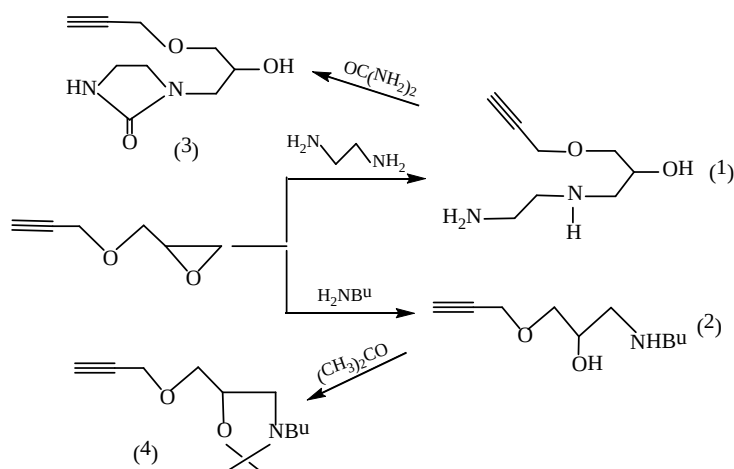
¹Институт полимерных материалов Министерство Науки и Образования Азербайджана,
г. Сумгаит

²Институт химии присадок им. академика А.М.Гулиева Министерство Науки и Образования
Азербайджана, г. Баку, e-mail: mshatirova@mail.ru

Проблемы поиска новых элементоорганических активных добавок и присадок к маслам, установления зависимости между их структурой и эффективности является актуальными. При этом особенно заслуживает внимания, аминсодержащие соединения с пропаргилным фрагмен-

том, синтезированные на основе глицидилового эфира пропаргилового спирта. Известно, что наличие фрагмента N-пропаргила в новых соединениях интересны тем, что пропаргиламины являются полезными синтетическими предшественниками в получение различных органических субстратов, натуральных продуктов и лекарств [1-3]. Поэтому исследования в этом направлении актуальны и интересны.

Показано, что непредельные глицидиловые эфиры пропаргилового ряда вступают в реакцию присоединения с бутиламином и этилендиамином по оксирановому циклу и образуются соответствующие аминоспирты пропаргилового ряда (1, 2) с выходами 70-80 %. Диамин вступает в реакцию конденсации с мочевиной при 175–180 °С с образованием 1,3-имидазолидин-2-она (3) с выходом 89 %, а реакцией аминоспирта с ацетоном происходит циклизация с образованием непредельного оксазолидина (4) с выходом 74 % по следующей схеме:



Строение синтезированных соединений (1–4) подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

Исследования, проведенные на четырехшариковой машине трения с использованием в качестве базового масла С-220 с содержанием присадки до 5 % показали, что изученные аминсодержащие соединения пропаргиловым фрагментом (1-4) проявляют противозадирные и антифрикционные свойства. Выяснено, что наблюдаемые эффекты проявляются при повышенных нагрузках. На основании проведенных исследований можно заключить, что испытанные соединения обладают выраженными противозадирными свойствами и могут быть успешно, использоваться в качестве противозадирной и антифрикционной присадки к смазочным маслам.

Литература

1. Hua R., Nizami T.A. Synthesis of heterocycles by using propargyl compounds as versatile synthons // Mini Reviews Org. Chem. 2018. V. 15(3). P. 198-207.
2. Lauder K., Toscani A., Scalacci N., Castagnolo D. Synthesis and reactivity of propargylamines in organic chemistry // Chem. Rev. 2017. V. 117(24). P. 14091-14200.
3. Yang Y., Hu Z.L., Li R.H., Chen Y.H., Zhan Z.P. Pyrazole synthesis via a cascade Sonogashira coupling/cyclization of N-propargyl sulfonylhydrazones // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16(2). P. 197-201.

DEVELOPMENT CONDITIONS FOR THE OBTAINING OF ANTIBACTERIAL FILMS ON THE SURFACE OF SURGICAL THREADS

Seidulayeva A.A., Ospanova A.K., Rakhmatullayeva D.T.

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
Research supervisor: a.p. of chemical sciences, professor Ospanova A.K.
E-mail: seiduldaeva.aya@mai.com*

Surgical sutures are the most common used medical devices in medicine. They help to close wounds and boost regeneration process. However, since surgical sutures are foreign bodies, their surface attracts hazardous microorganisms that are naturally present on the skin microbiome and in the air. Adhesion of bacteria on the surface of suture can lead to the infection and serious problems like prolonged hospitalizations, financial burden and even death.

To prevent postoperative infections on wounds, there are many preventive measures. For example, WHO has compiled a guideline of sixteen recommendations that include various methods to prevent the occurrence of infections, among which there is a point about the use of surgical sutures with an antibacterial coating. The use of modified surgical sutures prevents the adhesion of bacteria on the surface of the wound and the further development of diseases[1]. Thus, the purpose of this work is to establish optimal conditions and obtain biocompatible antibacterial coatings.

The work process was conducted according to the mechanism of multilayer assembly (LbL - layer-by-layer). According to LbL methodfilms with polyelectrolytes were obtained by dipping a surgical suture into a polyanion solution – sodium carboxymethylcellulose which is biocompatible and biodegradable polymer [2]. Process included intermediate rinsing cycles in buffer solutions, to remove weakly adsorbed polyelectrolyte molecules form the surface. The similar procedure was carried out with the polycation solution – chitosan, the biocompatible natural polymer which has antibacterial properties [3]. To make the coatings more effective, antibacterial agents with high biocidal properties that inhibit the growth of bacteria (triclosan) have been added (Fig. 1)[4]. Interaction between polyelectrolytes is explained by electrostatic interaction and it is possible to admit hydrogen bonds and Van der waals forces. In addition, surgical sutures were impregnated by silver nanoparticles, in order to examine the antibacterial properties of silver nanoparticles in different concentrations.

The surface of clean sutures, sutures coated with multilayer polyelectrolytes and sutures coated with LbL impregnated with triclosan, and the surface of surgical sutures impregnated with silver nanoparticles were examined using scanning electron microscopy to determine surface changes. The mechanical characteristics of untreated and treated sutures were analyzed by Young's modulus and knot test. The elemental composition of modified threads with silver nanoparticles was studied using EDS analysis. The antibacterial activity of the obtained modified surgical sutures was studied by the disk-diffusion method against the bacteria *S. Aureus* and *E. coli*.

According to obtained results SEM analysis showed that obtained coatings on the surface of surgical sutures were uniform and smooth. The mechanical characteristics haven't changed crucially, and the difference was comparingly small. EDS analysis identified the presence of silver nanoparticles on the surface of surgical sutures, which is equal to 20.42% by mass for the coating obtained by using the solution with the ratio of silver nitrate and reductant 7:3. All modified surgical sutures demonstrated high bactericidal properties against gram-positive and gram-negative bacteria.

To sum up, development of optimal conditions for obtaining surgical sutures with polyelectrolyte multilayer coatings based on biocompatible, environmentally friendly and affordable polyelectrolytes with further application of antibacterial coatings on their surface for medical devices and biological products is a good solution in surgical medicine.

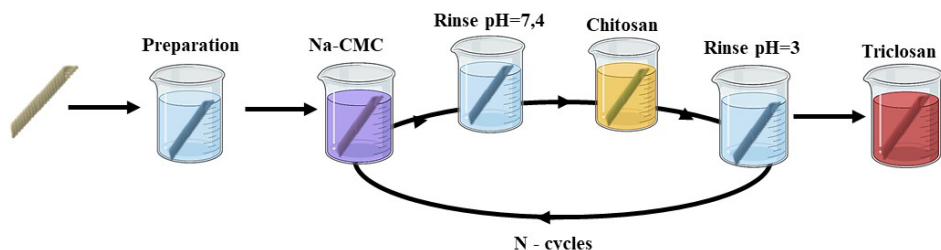


Fig. 1. Process of the formation of polyelectrolyte multilayers (PEMS) with the introduction of an antibacterial agent

This work was supported by the Project GF MES RK “Setting conditions for antibacterial application coatings on the surface of suture and biomedical materials”, IRN AP09260629. 2021-2023

References

1. Allegranzi B. et al. New WHO recommendations on intraoperative and postoperative measures for surgical site infection prevention: an evidence-based global perspective // Lancet Infect. Dis. World Health Organization. Published by Elsevier Ltd/Inc/BV. All rights reserved., 2016. Vol. 16, № 12. P. e288–e303.
2. Liu X. et al. Characterization and preservation effect of polyelectrolyte multilayer coating fabricated by carboxymethyl cellulose and chitosan // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier B.V., 2017. Vol. 529. P. 1016–1023.
3. Prabakaran M. Review paper: Chitosan derivatives as promising materials for controlled drug delivery // J. Biomater. Appl. 2008. Vol. 23, № 1. P. 5–36.
4. Gao Y., Cranston R. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles // Text. Res. J. 2008. Vol. 78, № 1. P. 60–72.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АЛКИЛ(АРИЛ)-5-АМИНОМЕТИЛИЗОКСАЗОЛА

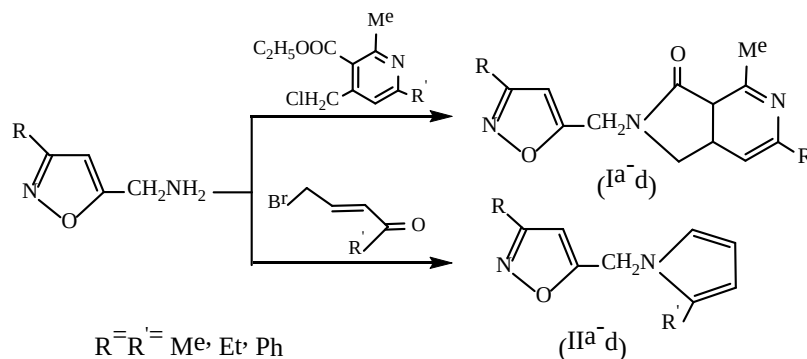
Шатирова М.И., Гараева А.Р., Мамедова Г. М., Нагиева Ш.Ф., Гаджиева Л.Й.

*Институт Полимерных Материалов Министерство Науки и Образования Азербайджана, г.Сумгаит
e-mail: mshatirova@mail.ru*

Устойчивый интерес к производным изоксазола объясняется широким спектром биологической активности, обнаруженной у многих представителей этих соединений [1–3]. Функционализация изоксазольного гетероцикла является одним из наиболее рациональных путей получения новых биоактивных продуктов [4, 5]. Перспективным исходным соединением для синтеза функциональных производных изоксазола, 3-алкил(арил)-5-аминометилизоксазол, содержащий в молекулах аминную группу проявляет высокую подвижность и легко может вступать в реакции с различными реагентами.

С целью получения новых производных изоксазола было изучено реакция 3-алкил(фенил)-5-аминометилизоксазолов с этиловыми эфирами 6-алкил(фенил)-2-метил-4-(хлорметил)пиридин-3-карбоновых кислот. Путем конденсации 3-алкил(фенил)-5-аминометил-изоксазолов с никотинатами по реакции Вильямсона (кипячением исходных компонентов в безводном этаноле в присутствии K_2CO_3) были получены новые производные изоксазола –

пиридинсодержащие лактамы (Ia-д) с выходами 68–75 %. Установлено, что взаимодействие аминотетразолов с непредельными кетонами в среде метанола приводит к образованию их пирролсодержащих производных (IIa-д) по следующей схеме:



Структура и состав синтезированных замещенных изоксазолов (Ia-д, IIa-д) подтверждены данными ИК, ЯМР ^1H спектров и элементного анализа.

В ИК спектрах соединений (Ia-д, IIa-д) наличие изоксазольного фрагмента подтверждаются с полосами поглощения при 3138 ($=\text{CH}$ изокс.) и 1603, 1570 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$).

Литература

1. Baggen J., Thibaut H.J., Strating J.R.P.M., Kuppeveld F.J.M. The life cycle of nonpolio enteroviruses and how to target it // *Nat. Rev. Microbiol.* 2018. V. 16. №. 6. P. 368-381.
2. Shailaja M., Manjula A., Vittal R.B. Synthesis of novel 3,5-disubstituted-4,5-dihydroisoxazoles and 3,4,5-trisubstituted isoxazoles and their biological activity // *Indian Journal of Chemistry.* 2011. V 50B. P. 214–222.
3. Броварец В.. Химиябиологическая активность азолов: избранные обзоры / Броварец В., Зябрев В. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing / OmniScriptum GmbH & Co. KG. 2014. – 456 с.
4. Yamamoto T., Fujita K., Asari S., Chiba A., Kataba Y., Ohsumi K., Ohmura N., Iida Y., Ijichi C., Iwayama S., Fukuchi N., Shoji M. Synthesis and evaluation of isoxazole derivatives as lysophosphatidic acid (LPA) antagonists // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* 2007. 17. №. 13. P. 3736-3740.
5. Wankhede K.S., Vaidya V.V., Sarang P.S., Salunkhe M.M., Trivedi G.K., Synthesis of novel isoxazole-linked steroidal glycoconjugates—an application of a novel steroidal nitrile oxide, *Tetrahedron Letters.* 2008. V. 49. №. 13. P. 2069-2073.

ФОРМИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ НАПЛАВКИ

Дробяз Е.А., Андриюшкина В.Е.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Новосибирский государственный технический университет»
Ekaterina.drobzyaz@yandex.ru

Современные тенденции развития науки и техники показали, что актуальной проблемой промышленного производства является проблема сохранения ресурсов. Одним из путей решения данной проблемы является увеличение сроков эксплуатации деталей машин и

механизмов. Основными подходами к решению поставленной проблемы являются разработка и использование новых материалов, а также поверхностная обработка уже существующих материалов, направленная на повышение комплекса свойств.

Одним из перспективных путей повышения комплекса эксплуатационных свойств стальных изделий, включающего в себя повышение коррозионной стойкости в сочетании с прочностными свойствами является создание слоистых композиций из конструкционных низколегированных сталей с покрытиями, соответствующими по химическому составу высоколегированным хромоникелевым сталям [1-3].

Цель работы – поиск эффективных составов наплавляемых порошковых смесей обеспечивающих формирование высококачественных коррозионностойких покрытий.

Для создания защитного покрытия использовали промышленный ускоритель электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики СО РАН. Наплавка композиционных порошковых смесей происходила на поверхность пластин конструкционной низколегированной стали 12ХН3А (0,012 % С, 0,22 % Si, 0,51 % Mn, 3,39 % Ni, 0,013 % S, 0,006 % P, 0,77 % Cr, 0,22 Cu) толщиной 12 мм. Для формирования коррозионностойких слоев применяли порошковые смеси системы Cr-Ni-Ti-Fe. Массовая доля насыпки порошковой смеси составляла 0,45 г/см². С целью защиты наплавляемого слоя от воздействия кислорода воздуха, в порошковую смесь добавлялись фтористые соединения (CaF₂), выполнявшие роль флюсующих добавок. Режимы наплавки и концентрация компонентов порошковой смеси представлены в таблице.

Таблица

Режимы вневакуумной электронно-лучевой наплавки

№ режима	Ток пучка, мА	Скорость обработки, мм/с	Концентрация компонентов в исходной порошковой смеси, флюс остальное, %				Расчётный процент легирования, %
			Cr	Ni	Ti	Fe	
1	24	10	24	13,3	2,6	22,4	15
2(два слоя)	24	10	12	6,8	1	26	20
3	24	10	33,2	17,2	1	15	25
4 (два слоя)	24	10	24	13,3	2,6	22,4	30

Металлографические исследования наплавленных покрытий проводили на микроскопе CarlZeissAxioObserverA1m при увеличениях в диапазоне от x50 до x1000. Для выявления фазового состава использовали рентгеновский θ - θ дифрактометр ARLX'TRA. Микротвердость полученных материалов исследовали с использованием прибора WolpertGroup 402MVD. Нагрузка на алмазный индентор составляла 0,98 Н. Испытания по оценке коррозионной стойкости осуществляли весовым методом в соответствии с ГОСТ 9.908-85. Образцами служили пластины размером 15x15x1 мм вырезанные из наплавленного слоя. В качестве агрессивной среды использовали азотную (65 %) кислоту, нагретую до температуры 125 °С. Общая продолжительность эксперимента составила 120 часов. В качестве материала сравнения использовали сталь 12ХН3А. Поверхность разрушения после воздействия агрессивной среды исследовали на растровом электронном микроскопе CarlZeissEVO 50 XVP в режиме вторичных и обратно рассеянных электронов.

Металлографические исследования показали, что в процессе наплавки порошковых смесей системы Fe-Cr-Ni-Ti на поверхности стали 12ХН3А формируются слои, толщина которых достигает 1700...2800 мкм. Характерной особенностью покрытий является дендритная структура (рис. 1). По данным рентгеноструктурного анализа зёрна дендритов представляют собой γ -твёрдый раствор на основе Ni, Fe. С возрастанием концентрации хрома и никеля интенсивность пиков γ -фазы возрастает.

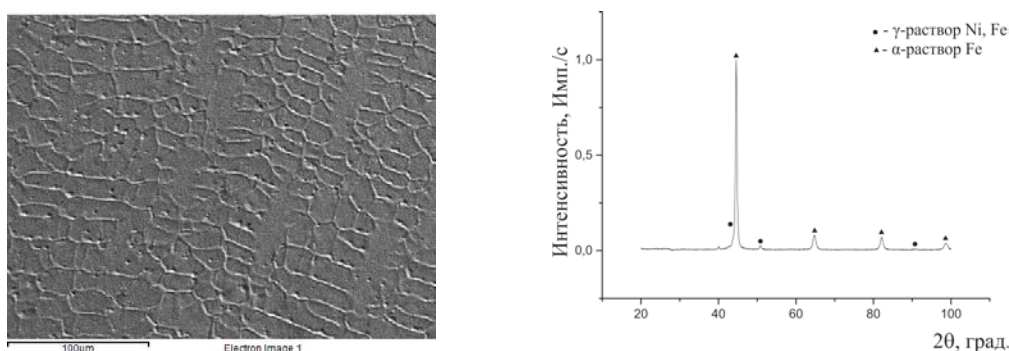


Рисунок 1 – Структура и фазовый состав покрытий системы Ni-Cr-Ti-Fe, сформированных на поверхности низкоуглеродистой стали

Результаты измерения коррозионной стойкости наплавленных материалов в кипящем растворе концентрированной (65%) азотной кислоты представлены на рисунке 2. Видно, что максимальная скорость коррозионного разрушения наблюдалась на пластинах из стали 12ХН3А. Наплавка порошковой смеси системы Fe-Cr-Ni-Ti на поверхность стальной заготовки приводит к значительному снижению скорости коррозии.

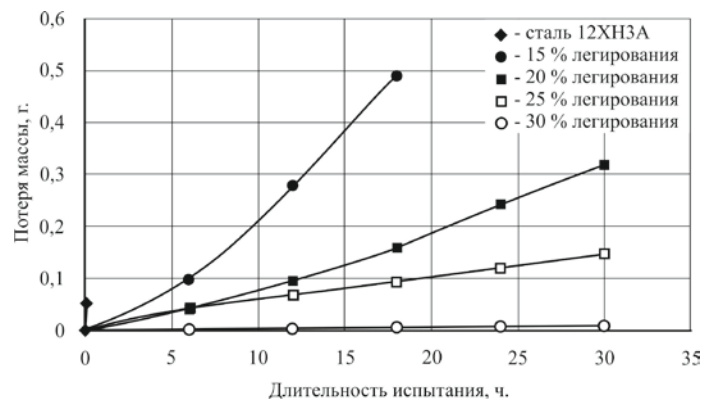


Рисунок 2 – Влияние легирования на коррозионную стойкость сформированных покрытий в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты

Наименьшая скорость коррозионного разрушения зафиксирована на образце со степенью легирования 30%. Кипящий раствор концентрированной азотной кислоты растворяет данный материал со скоростью 0,61 мм/год. При этом на поверхности материала не наблюдается явных следов коррозионного разрушения.

Выводы

Использование технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки является перспективным способом формирования многофункциональных покрытий с высоким уровнем коррозионной стойкости. Наплавки порошковых смесей системы Fe-Cr-Ni-Ti обеспечивает формирование модифицированных слоев толщиной до 2,8 мм с преимущественно однородной структурой, основу которой составляет γ -твердый раствор.

Коррозионная стойкость покрытий, сформированных на поверхности конструкционной стали соответствует литературным данным для массивных сплавов аналогичного состава. Коррозионная стойкость покрытий в 65 % растворе азотной кислоты превышает по стойкости основной материал в 200 раз.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России (проект FSUN-2023-0009). Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

Литература

1. Родионова И. Г., Зайцев А. И., Бакланова О. Н. и др. Современные подходы к повышению коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности сталей для нефтепромысловых трубопроводов. М.: Металлургиздат, 2012. 172 с.
2. Пахомов В. С., Шевченко А. А. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. М.: Химия, КолосС. 2009. 444 с.
3. Yang Yu, Sayoko Shironita, Kenichi Souma, Minoru Umeda. Effect of chromium content on the corrosion resistance of ferritic stainless steels in sulfuric acid solution // Heliyon. 2018. V. 4. Iss. 11. Article № 00958
4. Крылова Т.А., Иванов К.В., Чумаков Ю.А., Троценко Р.В. Коррозионная стойкость и износостойкость покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки тугоплавких карбидов на низкоуглеродистую сталь // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 3. С. 343-347.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Таласбаева Н.С.^а, Байжуманова Т.С.^{а,б}, Xanthopoulou G.G.^в, Тунгатарова С.А.^{а,б}

^аКазахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

^бИнститут топлива, катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

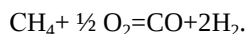
^вNational center for scientific research «Demokritos», Athens, Greece

Научный руководитель: Байжуманова Т.С.

naztalasbaeva@mail.ru

Часто целенаправленное производство синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) как экологически чистого современного топлива, а также дорогостоящих олефинов является первым этапом конверсии природного газа [1].

В настоящее время существует три основных метода получения синтез газа из метана: паровая конверсия метана (ПКМ), парциальное окисление метана (ПОМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ). Парциальное окисление метана протекает по реакции:



Одним из преимуществ ПОМ является производство синтез-газа с соотношением H_2/CO , равное 2, идеальным для последующего синтеза Фишера-Тропша и использования в производстве метанола и синтетического топлива. Процесс является экзотермическим,

поэтому возможен перегрев реактора, что приводит к дезактивации катализатора, вызванной отложением кокса и спеканием.

По сравнению с никелем катализаторы на основе кобальта обладают низкой активностью в отношении ПОМ; кроме того, кобальт может привести к полному окислению метана, что приводит к низкой селективности по H_2 и CO. При использовании катализаторов на основе кобальта в ПОМ важно повысить их активность и селективность по CO и H_2 . Добавление соответствующих промоторов, могут способствовать восстановлению кобальта и эффективно повышать активность и селективность в отношении синтез-газа в ПОМ [2].

В последние годы широкое распространение получил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3], особенно его модификация - синтез горения растворов, в результате которого образуются мелкодисперсные оксиды и синтезированные шпинели. Главным отличием метода горения в растворе является сбережение энергии и времени, а также наличие самораспространяющихся экзотермических окислительно-восстановительных реакций между органическими солями и топливом в результате смешивания в водном растворе, что в результате приводит к образованию нанокристаллических и высокочистых твердых наноматериалов [4].

В работе были приготовлены катализаторы методом горения в растворе. Все химические реактивы, необходимые для приготовления катализаторов, использовались без дополнительной обработки. Необходимое количество солей металлов и мочевины взвешивалось на аналитических весах. После того как к этой смеси солей добавили 50 мл деионизированной воды, предварительно нагретой до 80 °С, полученную смесь перемешивали на воздухе до полного растворения. Термостойкий стеклянный стакан с раствором помещали в нагретую до 500 °С муфельную печь. Синтез длился 10-15 минут. Стакан охлаждался в вытяжном шкафу до комнатной температуры, а готовый катализатор помещали в стеклянный бюкс.

Исследование активности синтезированных 7,5%Co-2,5%Mn-20%Mg-20%Al и 20%Co-5%Mn-5%Mg-20%Al катализаторов в реакции окисления метана с соотношением газов 33%CH₄:17%O₂:50%Ar в синтез-газ были выполнены в кварцевом реакторе при постепенном повышении температуры от 600 до 900 °С и объемной скоростью 4500 ч⁻¹.

На рис. 1 (а, б), показаны конверсия метана, выход водорода и CO при различных температурах (600-900 °С).

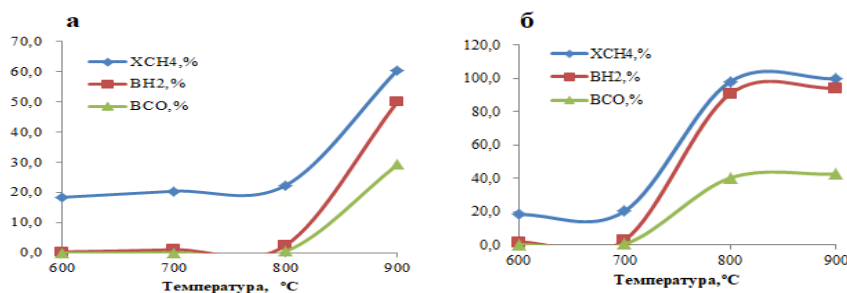


Рисунок 1 – Исследование активности 7,5%Co-2,5%Mn-20%Mg-20%Al (а) и 20%Co-5%Mn-5%Mg-20%Al(б) катализаторов в реакции окисления метана в синтез-газ

Как видно из рис. 1(а) выход H_2 и CO наблюдается только при температуре 800 °С 2,6 % (H_2) и 0,6 % (CO), при 900 °С соответственно повышается до 50 % (H_2) и 29 % (CO), а также при этом температурном интервале повышается конверсия метана от 22,4 % до 60,5 %.

Из рис. 1(б) видно, что при 700 °С наблюдается образование H_2 и CO с одновременным повышением конверсии метана. Выход H_2 и CO при температуре 700 °С составляет 2,8 % (H_2) и 0,4 % (CO) и резко повышается до 90,7 % (H_2) и 40 % (CO) при 800 °С, соответственно конверсия метана увеличивается от 20,1 % (700 °С) до 97,9 % (800 °С). Данная активность сохраняется и при повышении температуры до 900 °С и нет необходимости в повышении температуры еще на 100 градусов.

Как видно из таблицы, удельная площадь поверхности 20%Co-5%Mg-20%Al-5%Mn катализатора больше по сравнению с катализатором с меньшим содержанием кобальта состава 7,5%Co-2,5%Mn-20%Mg-20%Al. Данную закономерность можно связать с активностью 20%Co-5%Mg-20%Al-5%Mn катализатора в реакции окисления метана в синтез-газ показанную на рисунке 1.

Таблица

Текстурные характеристики Co-Mn-Mg-Al катализаторов с различным содержанием элементов

Катализаторы	Текстурные свойства		
	Площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
7,5%Co-2,5%Mn-20%Mg-20%Al	12	0,058	23,1
20%Co-5%Mn-5%Mg-20%Al	22,21	0,030	18,46

На рис. 2 приведены данные полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) 20%Co-5%Mn-5%Mg-20%Al катализатора.

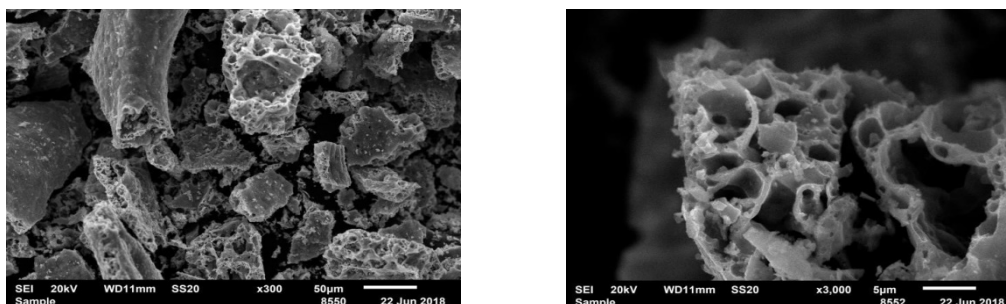


Рисунок 2 – СЭМ фотографии 20%Co-5%Mn-5%Mg-20%Al катализатора

Разработанный катализатор имеет широкие поры, которые играют решающую роль в каталитической активности этих материалов.

Результаты проведенных рентгенофазовых исследований показали, что образцы содержат следующие фазы: $MgAl_2O_4$ (JCPDS, 21-1152); $CoAl_2O_4$ (JCPDS, 44-0160); CoO (JCPDS, 43-1004); $MgCo_2O_4$ (JCPDS, 02-1073); Co_3MgO_4 (JCPDS, 03-0972); $MnAl_2O_4$ (JCPDS, 29-0880); $MgMn_2O_4$ (JCPDS, 23-0392); Mn_5O_8 (JCPDS, 39-1218), MnO (JCPDS, 44-0141). По данным, полученным из РФА, было обнаружено, что катализатор имеет тетрагональную структуру

шпинели MgMn_2O_4 и моноклинную структуру из Mn_5O_8 , а остальные шпинели и оксиды имеют кубическую структуру.

Таким образом, был определен наиболее активный катализатор 20%Co-5%Mn-5%Mg-20%Al приготовленный методом горения в растворе для получения синтез-газа из метана. Свойства синтезированных катализаторов изучались методами СЭМ, РФА и БЭТ. В результате проведенных физико-химических исследований установлено наличие простых и сложных оксидов, алюминатов металлов и структуры в виде шпинели. Было обнаружено, что эти соединения влияют на активное функционирование катализаторов в процессе окислительного превращения метана.

Литература

1. Moral A., Reyero I., Llorca J., Bimbela F., Gandia L.M. (2019) Partial oxidation of methane to syngas using Co/Mg and Co/Mg-Al oxide supported catalysts // *Catalysis Today*. -2019. – Vol. 333. – P. 259-267.
2. Mukasyan A.S., Dinka P. Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2007. – Vol. 16. – No 1. - P. 23–35.
3. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan Kh.V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – No. 23. – P. 14493-14586.
4. Tungatarova S.A., Xanthopoulou G., Karanasios K., Baizhumanova T.S., Zhumabek M., Kaumeno-va G. New composite materials prepared by solution combustion synthesis for catalytic reforming of methane // *Chemical Engineering Transactions* – 2017. - Vol. 61. – P. 1921-1926.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРА-ХЛОРФЕНОЛА С ЦИКЛОДИМЕРАМИ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Расулов Ч.К., Шахмурадов С.Т., Маммедова А.М., Гейдарли Г.З., Мовсумова А.Х.

*Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и
Образования Азербайджанской Республики
shahmuradov_samir@mail.ru*

В настоящее время алкилирование фенола олефинами осуществляется с применением различных катализаторов, роль которых выполняют протонные и апротонные кислоты. Применение кислотных катализаторов встречает ряд технических трудностей, связанных с повышенной коррозией, загрязнением сточных вод, образованием отходов, а также большим расходом катализатора. С этой точки зрения цеолитсодержащие катализаторы имеют ряд важных преимуществ перед другими катализаторами. Применение этих катализаторов упрощает и удешевляет производство алкилфенола: снимает проблему сточных вод, катализаторы легко регенерируются, работают длительное время и значительно дешевле применяемого в настоящее время сульфокатионитов.

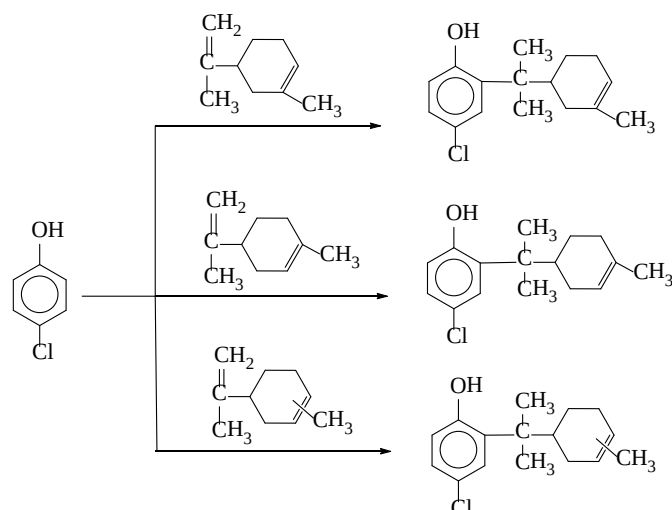
В представленной работе приводятся результаты исследования реакции алкилирования п-хлорфенола с циклодимерами изопрена в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2.

Для получения 2-циклоалкил-4-хлорфенолов использованы свежеперегнанный *n*-хлорфенол с $T_{\text{кип}} = 216-217^\circ\text{C}$, дипрен (ДП) с $T_{\text{кип}} = 160-161^\circ\text{C}$; м.м. – 136; чистотой 98 %; фракц. циклодимера изопрена (ЦДИ) с $T_{\text{кип}} = 160-180^\circ\text{C}$, м.м.-136.

В качестве катализатора использовали цеолитсодержащие Цеокар-2 (ТУ-38-101483-77).

Алкилирование п-хлорфенола с циклодимерами изопрена осуществляли на непрерывно-действующей установке в проточном реактора со стационарным слоем катализатора в жидкой

жазе при атмосферном давлении. На установке изучено влияние на выход и селективности получения 2-циклоалкил-4-хлорфенолов температуры, мольного отношения п-хлорфенола к циклодимеру изопрена и объемной скорости подачи исходных компонентов.



С целью нахождения оптимальных условий реакции алкилирования п-хлорфенола циклодимерами изопрена температуру реакции варьировали в интервале 80-150 °С, мольное отношение ПХФ к ЦДИ -0.5/2:1 моль/моль, объемную скорость в пределах 0.2-1.0 ч⁻¹.

Для осуществление реакции алкилирования ПХФ с циклодимерами изопрена в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2 на непрерывнодействующей установке найдены оптимальные условия: температура реакции 125-135 °С, мольное соотношение ПХФ:ЦДИ = 1:1, объемная скорость – 0.5ч⁻¹. При этих условиях выход 2-цикло-алкил-4-хлорфенола составляет 64.8-67.2 % на пропущенный сырьё, а селективность – 87.3-91.5 % по целевому продукту.

Идентификацию 2-моно-циклоалкил-4-хлорфенолов проводили методами ИК и Н¹ЯМР спектроскопии.

Определены физико-химические характеристики синтезированных 2[3(4)-метил-цикло-гексен-3-ил-изопропил]-4-хлорфенолов: [I] $T_{\text{кип}} = 216-218$ °С/10 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1.5017$, $\rho_4^{40} = 1.0214$, м.м.-265; [II] $T_{\text{кип}} = 221-225$ °С/10 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1.5208$, $\rho_4^{40} = 1.0279$, м.м.-265; [III] $T_{\text{кип}} = 219-225$ °С/10 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1.5173$, $\rho_4^{40} = 1.0254$, м.м.-265.

2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-хлорфенолы являются исходными сырьем для получения термо-, теплостойких и огнеупорных материалов.

Литература

1. Shahmuradov S.T. Some features of cycloalkylation reaction of p-chlorophenol with 1-methylcycloalkenes. *Chemical problems*. Vol.17. No.4. P.607-612. doi: 10.32737/2221-8688-2019-4-607-612.
2. Kotov S.V., Tyshchenko V.A., Zerzeva I.M., Tarasov A.V., Timofeeva G.V., Kotova N.S. Influence of alkylation parameters, raw material composition and type of catalyst on the ratio of obtained ortho- and para-alkylphenols. *Petrochemistry*. 2017. V.57, No. 2.P. 199-203. doi: 10.7868/S0028242117020095.
3. Muradov M.M., Murshudlu N.A., Agayev A.A. Obtaining dimethylphenols by alkylation of cresols with methanol. *Bashkir chemical journal*. 2018. V. 25. No. 2. P. 31-34. doi: 10.17122/bcj-2018-2-31-34.

4. Haydarli G.Z., Jafarov R.P., Rasulov Ch.K., Manafova A.R. Optimization of the acylation of para-(1-methylcyclohexyl)phenol with acetic acid in the presence of a nano-catalytic system. World of petroleum products. 2022. №5. P.32-36. doi: 10.32758/2782-3040-2022-0-5-32-36

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ, УТИЛИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Низовский А.И.¹, Бельская О.Б.², Шмаков А.Н.¹, Куликов А.В.¹, Бухтияров В.И.¹

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

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

E-mail: niz@catalysis.ru

Особенностью развиваемого авторами метода приготовления материала для получения водорода из воды является активирующая обработка массивных алюминиевых конструкционных сплавов Ga-In эвтектикой без дополнительного механохимического воздействия [1]. Для повышения реакционной способности алюминия в реакции с водой при нейтральном pH его предварительно активируют, используя, как правило, многокомпонентные алюминиевые сплавы или применяя механохимическую обработку сплава для уменьшения размеров частиц [2, 3].

При использовании реакции взаимодействия воды с металлами для получения водорода в водородных картриджах возникает задача утилизации побочных продуктов. С этой целью проводились исследования возможности использования продуктов реакции активированного алюминия с водой для получения материалов с высокой добавочной стоимостью, а именно: в качестве исходного сырья для производства носителей для металлических нанесенных катализаторов. Показана возможность проведения реакции с водой при использовании активированных промышленных конструкционных алюминиевых сплавов, содержащих существенное количество легирующих компонентов.

Целью работы является исследование особенностей взаимодействия Ga-In эвтектики с разными конструкционными алюминиевыми сплавами и получение носителей для нанесенных металлических Pt катализаторов при утилизации побочных продуктов реакции активированных материалов с водой.

Использовались продукты реакции активированных промышленных конструкционных алюминиевых сплавов типа Д16Т и Д1Т с водой. Установлено, что химический состав продукта достаточно однороден. Основным примесным металлом является Ga, его содержание составляет порядка 5 мас%, и около 1 мас% приходится на In и Cu. Также были обнаружены Fe, Zn, Ca, Mg, Mn в количествах, не превышающих 0.1 мас%.

Методами дифракции синхротронного излучения, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской томографии на синхротронном излучении было установлено, что процесс активирующей обработки промышленных конструкционных алюминиевых сплавов связан с проникновением Ga-In эвтектики по границам зерен исходного сплава. На рис. 1 приведены рентгеновские томограммы активированных сплавов А0 и Д16Т, полученные по К-краю галлия. Образец А0 представляет собой первичный алюминий, отрезанный от слитка, в котором распределение зерен по размеру широкое. Образец Д16Т отрезан от шестигранного прутка, полученного методом прокатки, имеет ярко выраженную текстуру и однородную морфологию зерен в форме нитей. Это отличие в структуре сплавов отчетливо проявляется на рентгеновских томограммах.

Высокая активность в реакции с водой активированного материала обусловлена равномерным распределением компонентов эвтектики по границам зерен всего сплава. Важно

подчеркнуть, что компоненты эвтектики при этом находятся в жидком состоянии. Окисление компонентов эвтектики при длительном хранении во влажной среде приводит к потере активности материала.

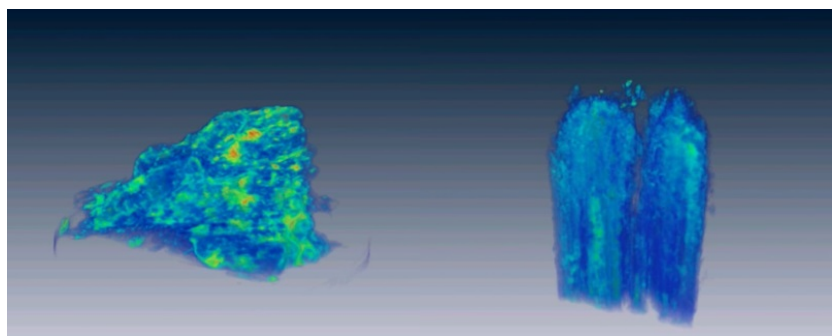


Рисунок 1 – Рентгеновские томограммы на синхротронном излучении, полученные по К-краю галлия: *а* – активированный сплав А0; *б* – активированный сплав Д16Т

На рис. 2 приведены кривые выделения водорода при реакции активированных сплавов с водой. Эффективность выделения водорода зависит от морфологии исходных сплавов. Интенсивность взаимодействия материала на основе Д16Т (кривая 1) существенно выше, чем у материала на основе А0 (кривая 3). На свойства активированных материалов влияют также условия их хранения. В герметичных условиях они сохраняли активность в течение года. Как видно из рис. 2 (кривая 2) при хранении в атмосферных условиях несколько изменяется активность материала.

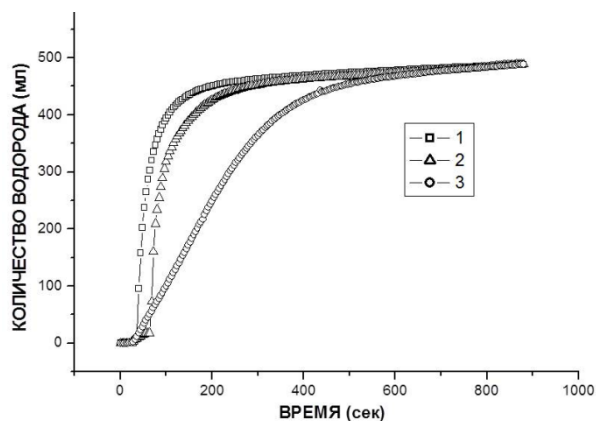


Рисунок 2 – Кривые выделения водорода: 1 – активированный сплав Д16Т; 2 – активированный сплав Д16Т после хранения в атмосферных условиях в течение месяца; 3 – активированный сплав А0

После сушки и прокалки продуктов реакции были исследованы их структурные и текстурные характеристики (табл.). Образцы имеют одинаковый фазовый состав, представленный γ - Al_2O_3 и In_2O_3 . Несмотря на близкое массовое содержание индия и меди, фаз,

относящихся к соединениям меди, обнаружено не было. Вероятно, оксидные формы меди присутствуют в исследованных образцах в высокодисперсном состоянии.

Таблица

Структурные и текстурные характеристики продуктов реакции

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Адсорбционный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм	Объем пор*, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (%)		
				3–10 нм	10–20 нм	> 20 нм
Al_2O_3	312	0.312	4.0	0.211	0.016	0.050

* Оценен из данных расчета кривых распределения пор по размерам (методом Баррета-Джойнера-Халенды).

Побочный продукт, образующийся при взаимодействии активированных технических сплавов алюминия с водой в реакции получения водорода, может быть использован в качестве предшественника носителя катализаторов, поскольку обеспечивает формирование необходимых структурных и текстурных свойств оксидной фазы. Рассмотренные свойства платинового катализатора данной серии близки к описанным в предыдущих работах авторов [4, 5]. Установлено, что основные примеси в составе алюмооксидного носителя, полученного на основе активированных технических алюминиевых сплавов, представляют собой металлы (Ga, In, Cu), способные взаимодействовать с платиной и модифицировать ее свойства в реакции дегидрирования пропана, обеспечивая высокую селективность образования пропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты АААА-А21-12101139 0009-1, АААА-А21-12101149 0008-3).

Литература

1. A.I. Nizovskii, P.A. Gribov, V.N. Rogozhnikov, Yu.V.Kalinin. Hydrogen cartridges material based on activated aluminum for fuel cells with output 10÷100 W. AIP Conference Proceedings. 2020. 2285. 040027.
2. Z.-Y. Deng, J. M. F.Ferreira, Y. Sakka. Hydrogen generation materials for portable applications. J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. N. 12. P. 3825–3834.
3. А.Е. Шейншлин, А.З. Жук. Концепция алюмоводородной энергетики. Рос.хим. журн. 2006. Т.Л. №6. С. 105-108.
4. О.Б. Бельская, А.И. Низовский, Т.И. Гуляева, В.И. Бухтияров. Оксид алюминия, полученный с использованием активированного алюминия, как носитель платиновых катализаторов. Журн. прикл. химии. 2018. Т.91. № 11. С. 1602-1609.
5. О.Б. Бельская, А.И. Низовский, Т.И. Гуляева, Н.Н. Леонтьева, В.И. Бухтияров. Катализаторы $\text{Pt}(\text{Ga})\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные с использованием металлического алюминия, активированного галлием. Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. №1. С. 132-141.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ФАЗЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЛУБОКОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА

Жылкыбек М.^а, Байжуманова Т.С.^{а,б}, Сасс А.С.^б, Тунгатарова С.А.^{а,б}, Xanthopoulou G.G.^в

Научный руководитель: к.х.н., ассоциированный профессор Байжуманова Т.С.

^а*Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

^{а,б}*Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан*

^в*National center for scientific research «Demokritos», Athens, Greece*

magira.zhylykbebek.90@mail.ru

Автомобильный транспорт является основным источником загрязнения воздуха во всем мире. Ежегодно выхлопные газы транспортных средств выделяют миллионы тонн токсичных веществ. В настоящее время 70-80% загрязнения воздушного бассейна крупных городов приходится на автотранспорт. В городе Алматы (Казахстан) ежегодные токсичные вещества из транспорта составляют более 150 тыс. тонн окиси углерода, около 30 тыс. тонн углеводородов и 12 тыс. тонн углекислого газа.

Важным фактором загрязнения атмосферы является качество топлива, от которого зависит состав и количество выделяемых токсичных газов. Токсичность видов автомобильного бензина и продуктов их горения в основном определяется углеводородным составом, в частности составом бензолов, ароматических углеводородов и олефинов[1].

Бензол особенно опасен, потому что он наиболее летуч и медленно горит в двигателе, а также химически стабилен в естественных условиях. При сгорании бензола образуется сильный канцероген - бензпирен ($C_{20}H_{12}$), при сгорании 1л бензина в выхлопных газах образуется бензпирен до 81 мкг. Чем выше содержание ароматических углеводородов в бензине, тем выше температура его горения и тем выше содержание оксида азота в выхлопных газах. Более 75% бензола в воздухе состоит из выхлопных газов автомобилей. Кроме того, бензол увеличивает содержание окиси углерода в двигателе и увеличивает количество сажи в выхлопных газах, что приводит к сокращению срока службы двигателя. Высокая канцерогенность бензола вызывает необходимость ограничения его концентрации в бензине. Стандарты Евро-5,6 содержат менее 1,0% бензола и менее 24% ароматических углеводородов[2].

Самый большой источник бензола в бензине-это продукт процесса риформинга на нефтеперерабатывающем заводе. Пути изменения химической структуры бензола и ароматических соединений в продукте и сырье каталитического риформинга являются каталитическими процессами. Наиболее оптимальным и эффективным методом является каталитическое гидрирование бензола и ароматических углеводородов в топливных фракциях, что позволяет повысить стабильность и улучшить характеристики моторного топлива. Разработка каталитической технологии снижения содержания ароматических соединений (гидродеароматизации) в топливных фракциях масел и мазутов позволит улучшить эксплуатационные свойства отечественных видов бензина, а также экологическую ситуацию в Казахстане (очистка воздушного бассейна). Следует отметить, что в связи с ухудшением качества нефти (тяжелой и высокосернистой) и ужесточением экологических требований роль процессов каталитического гидроочистки в процессах нефтепереработки становится все более важной.

Ученые из США, Западной Европы, Японии, России и Китая работают над решением проблемы гидродеароматизации продуктов переработки. В нефтеперерабатывающей промышленности процессы гидрирования выполняются в жестких условиях (высокая температура и давление водорода) на катализаторах из оксида металла, в которых используются Co, Mo, Ni, Cu, W и другие переходные металлы. Каталитические системы на основе металлов платиновой группы, особенно Pt, Pd, Rh и Ru, являются наиболее эффектив-

ными и селективными катализаторами реакций гидродегидрирования. В промышленности широко используются как катализаторы на основе металлов VIII группы, так и сульфиды; однако гидрирование бензола и ароматических углеводородов в настоящее время осуществляется в жестких условиях.

В последнее время катализаторы Pt-Pd интенсивно использовались для гидроочистки нефтепродуктов, особенно для восстановления бензола в бензине и ароматических соединений в дизельном топливе, поэтому исследователи внимательно следили за ними. Добавление Pd к Pt/Al₂O₃ приводит к повышению активности и стабильности при гидрировании бензола. Изменяя природу переносчика и модификатора, катализаторы достигают равномерного распределения металлов, что поддерживает оптимальную кислотность и стабильность по отношению к серосодержащим соединениям[3].

При сжигании бензина в двигателях внутреннего сгорания транспортных средств основными токсичными компонентами являются окись углерода, несгоревшие легкие углеводороды, сажа, сера и оксиды азота. Для Казахстана, как и для всех стран, проблемы загрязнения воздуха были и остаются актуальными. В Казахстане ежедневно около двух миллионов транспортных средств производят более 4 миллионов тонн вредных выбросов. Уровень загрязнения воздуха во многих промышленных городах Казахстана в 6-10 раз превышает действующие нормативные пределы. Полное каталитическое окисление CO до CO₂, углеводородов до CO₂ и H₂O и триоксида диоксида серы является одним из наиболее эффективных способов нейтрализации вредных выбросов автомобильного транспорта.

Каталитические нейтрализаторы можно разделить на три основные группы: содержащие благородные металлы; состоящие из оксидов переходных металлов; и комбинированные катализаторы, содержащие оксиды D-элементов и металлы платиновой группы. Однако катализаторы с использованием благородных металлов остаются наиболее распространенными и, несмотря на высокую стоимость платиновых металлов, широко используются для промышленной очистки отработанных газов.

Широко обсуждался вопрос о природе и взаимодействии активных компонентов катализаторов, а также о механизме каталитической реакции. Результаты многочисленных исследований показали, что каталитические системы на основе кобальта обладают каталитической активностью при низких температурах благодаря уникальной окислительной активности CO[4].

Исследования влияния оксида алюминия на катализатор Co₃O₄/γ-Al₂O₃ при различных методах синтеза показали, что катализатор, полученный методами пропитки, обладает высокой активностью. Рентгенографическим методом показано, что фазы CoAl₂O₄, Co₃O₄, Co и Al₂O₃ зависят от содержания Co в катализаторах Co/Al₂O₃.

Были исследованы катализаторы, полученные в результате объединения Co с благородными металлами, в частности оксидами Pt и Co. Промоторы благородных металлов улучшают каталитическую активность и восстановление катализаторов Co/Al₂O₃. Установлено, что наличие платины не только ускоряет процесс регенерации, но и изменяет последовательность отдельных этапов восстановления сложных структур шпинели, возникающих как при приготовлении пропиточного катализатора, так и в процессе регенерации.

Среди стран дальнего зарубежья ведущими производителями экологических катализаторов являются UOP, Engelgard (США), Imperial Chemical Industry (ICI, Англия), Haldor Topse (Дания), Girdler (Швеция) и Rhone Poulenc (Франция). Эти фирмы постоянно совершенствуют катализаторы для очистки выхлопных газов по мере ужесточения требований к охране окружающей среды. Есть один способ решения описанной экологической проблемы - транспортные средства должны быть экологически чистыми. Во-первых, необходимо улучшить качество бензина, а во-вторых, использовать эффективную систему нейтрализации выхлопных газов от токсичных выбросов[5].

Данная исследовательская работа направлена на решение экологической проблемы очистки воздушного бассейна Казахстана путем очистки токсичных выхлопных газов автомобильного транспорта путем улучшения углеводородного состава моторного топлива и нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов. В ходе выполнения исследовательской работы были синтезированы 10%Co/Al₂O₃ и 15%Mg/Al₂O₃ катализаторы. В этой исследовательской работе катализаторы представляли собой водные растворы солей с соответствующими соединениями металлов Co(NO₃)₂×6H₂O с содержанием Co 10%. Образцы, содержащие добавки оксида магния в качестве конкурента оксидам кобальта, готовят из общего раствора солей Co(NO₃)₂×6H₂O и Mg(NO₃)₂×6H₂O с одновременным смешиванием с Al₂O₃ методом равномерной абсорбции, готовят тем же методом, который содержит 10% Co и 15% Mg.

Экспериментальная часть

Дифрактограммы образцов катализаторов 10%Co/Al₂O₃, прокаленных при 550, 850 и 1100°C показаны на рисунке 1. При температуре 550°C наблюдаются фазы, характерные для кобальтовых шпинелей Co₃O₄. Следует отметить, что алюминат кобальта, CoAl₂O₄ имеет близкий набор фаз. Эти соединения отличаются только фазовым составом что характерно только для Co₃O₄: 4,67, 2,86, 2,44, 2,02, 1,55 и 1,43 Å. Не наблюдается фаз Al₂O₃. Нагрев образца на воздухе при температуре 850°C приводит к уменьшению фаз при 4,67 Å и сохранению набора фаз Co₃O₄ и CoAl₂O₄. Фаза γ-Al₂O₃ явно не выражены из-за значительно более высокой дисперсии, а α-Al₂O₃ отсутствует. При 1100°C фаза от Co₃O₄ до 4,7 Å находится на уровне шума, и эта фаза, похоже, отсутствует. Рентгенограмма содержит узкие фазы CoAl₂O₄, а также узкие фазы α-Al₂O₃: 3,50, 2,56, 2,38, 2,09, 1,74, 1,60, 1,54, 1,40, 1,37 и 1,24 Å.

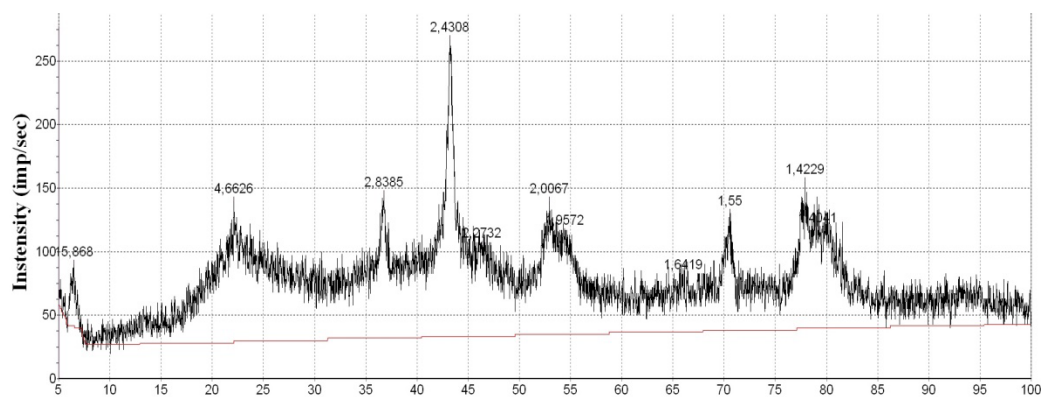
Образец имеет температуру 550°C, а затем интенсивность максимума значительно снижается при температуре 850°C. При температуре 1100°C почти весь оксид кобальта превращается в шпинель кобальтоалюминия.

При осаждении вместе на подложке Co(NO₃)₂×6H₂O и Mg(NO₃)₂×6H₂O, а затем прокали на воздухе в течение часа при температуре 1100°C наблюдается два набора фаз MgO и твердого раствора CoO/MgO - 2,43, 2,11, 1,48, 1,27 и 1,21 Å и Co₃O₄- 4,66, 2,86, 2,43, 2,02, 1,58 и 1,43 Å (рис.2). В ближайшем наборе фаз также есть шпинели: MgCo₂O₄ и CoAl₂O₄. Однако Co₃O₄ в отличие от этих двух шпинелей, фаз 4,66 Å с интенсивностью около 18%, что позволяет однозначно отнести этот набор к наличию фазы Co₃O₄. Однако мы не можем исключить присутствие шпинелей, особенно MgO, MgCo₂O₄ и CoAl₂O₄. Следует отметить, что рентгенограммы не имеют фаз Al₂O₃ от γ форм и не имеют фаз от MgAl₂O₄, что может происходить в суровых условиях от MgO и Al₂O₃ (давление 280 Ки температура 1100 °C.)

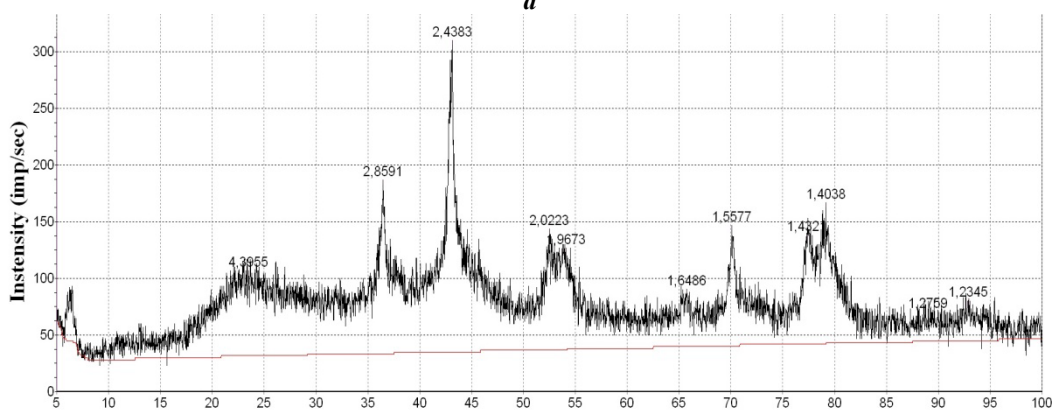
При осаждении вместе на подложке Co(NO₃)₂×6H₂O и Mg(NO₃)₂×6H₂O, а затем прокали на воздухе в течение часа при температуре 1100°C наблюдается два набора фаз MgO и твердого раствора CoO/MgO - 2,43, 2,11, 1,48, 1,27 и 1,21 Å и Co₃O₄- 4,66, 2,86, 2,43, 2,02, 1,58 и 1,43 Å (рис.2). В ближайшем наборе фаз также есть шпинели: MgCo₂O₄ и CoAl₂O₄.

Однако Co₃O₄ в отличие от этих двух шпинелей, фаз 4,66 Å с интенсивностью около 18%, что позволяет однозначно отнести этот набор к наличию фазы Co₃O₄. Однако мы не можем исключить присутствие шпинелей, особенно MgO, MgCo₂O₄ и CoAl₂O₄. Следует отметить, что рентгенограммы не имеют фаз Al₂O₃ от γ форм и не имеют фаз от MgAl₂O₄, что может происходить в суровых условиях от MgO и Al₂O₃ (давление 280 Ки температура 1100 °C.)

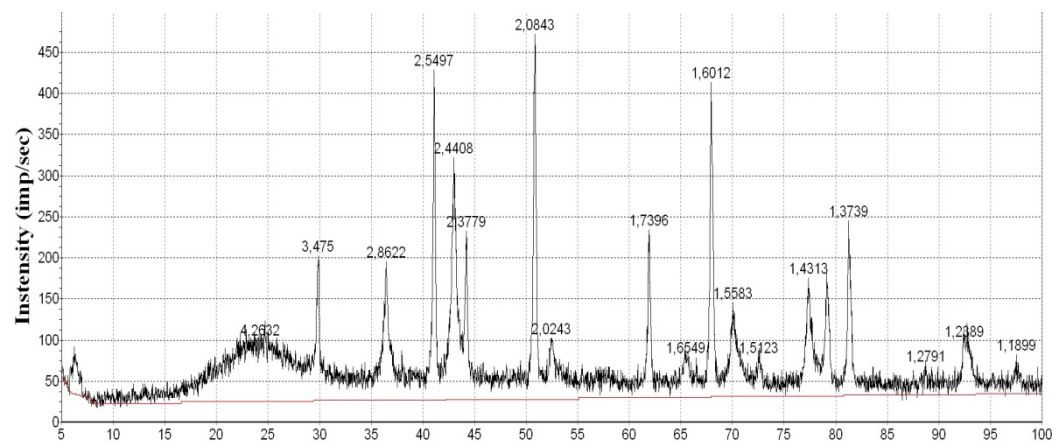
Таким образом, свойства приготовленных катализаторов изучались методом рентгенофазового анализа. Рентгеновские результаты показывают образование шпинелей Co(AlO₂)₂, которые образуют неактивный кислород для полного окисления метана и углеводородов. Модификации катализатора Co и Mg предотвращают образование шпинели, тем самым повышая активность катализаторов.



a



b



c

Рисунок 1 – Рентгенофазовый анализ 10% Co/Al₂O₃ катализатора прокаленного при (a) 550, (b) 850, 1100°C (c)

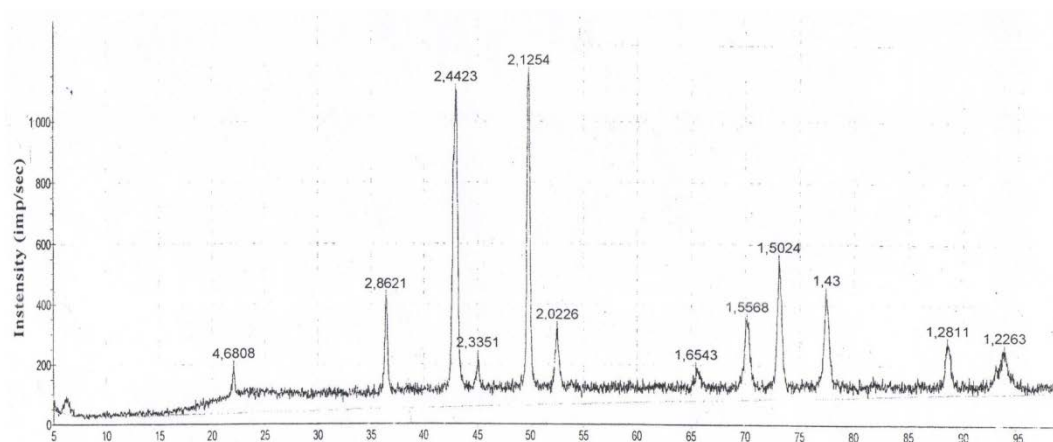


Рисунок 2 – Рентгенофазовый анализ 10%Co + 15%Mg/Al₂O₃ катализатора, прокаленного при 1100°C

Литература

1. Ivanov V.N.; Storchevus V.K. Ecology and Motorization, 2nd ed.; Budivelnik: Kyiv, Ukraine, 1990; p. 128.
2. Matuzov G.L.; Akhmetov, A.F. Ways of production of automobile gasoline with improved ecological properties. Bashkir Chem. J. 2007, 14, 121–125.
3. Akhmetzyanov D.R.; Nabiyeu M.S.; Solodova N.L. Methods of removing benzene from reforming catalyzate. Bull. Technol. Univ. 2017, 20, 23–27.
4. Kondrashev D.O.; Akhmetov A.F. Combined application of the inter-stage reformat rectification technology and the REGIZ process to obtain gasoline components with improved environmental properties. Pet. Eng. 2006, 4, 1–9.
5. Abdul'minev K.G.; Manushkov V.A.; Gibadullin A.K. Technologies for decreasing benzene in catalytic reforming gasolines. Pet. Eng. 2013, 11, 137–140.

ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ КИНЕТИКИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНОВЫХ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Баранов Д.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
E-mail: bdv@catalysis.ru*

Каталитическая нейтрализация паров органических растворителей для снижения загрязняющего воздействия на окружающую среду - важная задача в современном мире. Одним из направлений для её решения является применение технологий, основанных на реакциях глубокого окисления органических соединений на стекловолоконистых катализаторах. Такие катализаторы обладают высокой активностью и эффективностью массообмена, низким гидравлическим сопротивлением, и очень малым содержанием драгоценных металлов, по

сравнению с другими каталитическими системами [1]. Ранее [2] была показана перспективность использования каталитических картриджей с гофрированным структурирующим элементом и высотой канала 5 мм и тканью плетения типа «сатин», при продольном расположении слоев стекловолокнистого катализатора, относительно потока реакционной смеси (рис.1).

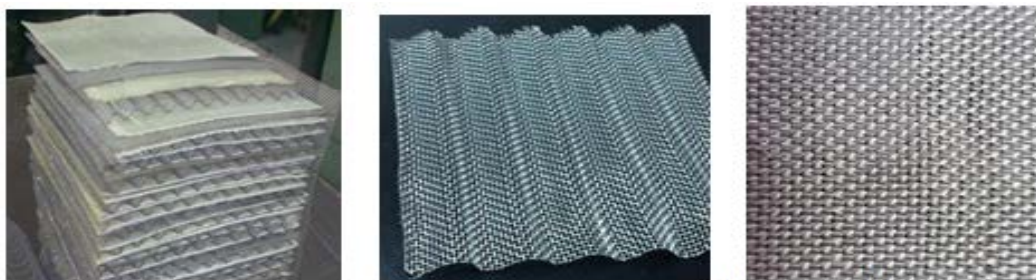


Рисунок 1 – Каталитический картридж с продольным расположением слоев катализатора, гофрированным структурирующим элементом и стекловолокнистым носителем плетения типа «сатин»

В данном исследовании рассматривается сравнительная кинетика глубокого окисления летучих органических соединений на платиновом стекловолокнистом катализаторе ИК-12-С111 на примере гексана, ацетона и декана. Исследования проводились на лабораторном реакторе проточного типа. Расход реакционной смеси толуола и воздуха составлял 2,5 л/мин. на один грамм катализатора. Температура в реакторе варьировалась от 25 до 450° С, с нагревом и последующим охлаждением. Масса катализатора составляла 9.3 гр.

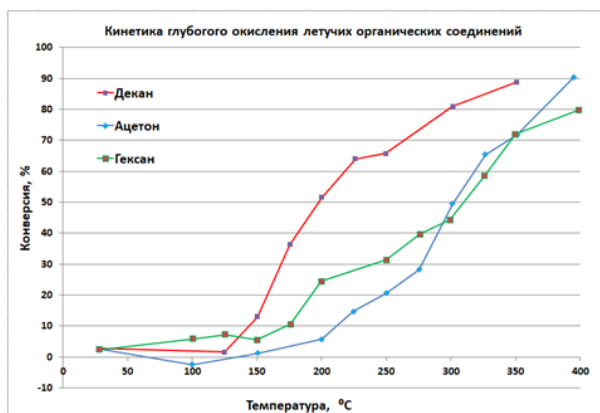


Рисунок 2 – Сравнение наблюдаемой активности исследуемых образцов

Видно, что наибольшая активность наблюдается при окислении декана, который достигает конверсии 50% при температуре ~ 200°С. Медленнее происходит окисление гексана и ацетона, которые достигают конверсии 50% при температуре около 300°С. Построены кинетические модели для окисления указанных веществ, которые будут использованы при разработке технологий каталитической очистки вентиляционных выбросов и аналогичных газовых выбросов от паров растворителей и других летучих органических соединений.

Литература

- [1] А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
- [2] Баранов Д.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н. Глубокое окисление толуола в каталитических картриджах на стекловолоконистых катализаторах с различной геометрией и структурой носителя. Химические технологии функциональных материалов: материалы VIII Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. Алматы, 28-29 апреля 2022 г. Сборник, КазНУ. 2022. 315 с.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ MeFe_2O_4 ($\text{Me} - \text{Cu, Mn, Mg, Co}$) И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ГЛУБОКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Перебейнос А.А.¹, Гуровский В.В.¹, Яценко Д.А.², Мищенко Т.И.², Громов Н.В.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

E-mail: gromov@catalysis.ru

Очистка поверхностных и сточных вод от различных экотоксикантов с каждым годом становится все более актуальной задачей, требующей постоянного поиска новых эффективных решений. Одними из наиболее токсичных органических загрязнителей водных сред являются фенол и его производные (ПДК фенола в воде рыбохозяйственного назначения – 0,001 мг/л). Даже незначительные превышения предельно допустимого содержания фенола в воде могут оказывать крайне негативное воздействие на водные организмы, а также здоровье человека [1].

Существующие на сегодняшний день способы очистки водных сред от фенолов имеют ряд недостатков, таких как низкая эффективность, дороговизна, высокое энергопотребление и т.д.

Для решения подобных проблем предлагается утилизировать стойкие органические загрязнители с помощью окислительных каталитических технологий с использованием твердых катализаторов на основе смешанных оксидов переходных металлов (Fe, Cu, Mn, Co, Zn), нанесенных на углеродные подложки.

В работе китайских исследователей [2] была показана высокая эффективность каталитической системы на основе смешанного оксида MnFe_2O_4 нанесенного на целлюлозу в процессе окисления красителя метиленового голубого.

Целью данной работы являлся синтез катализаторов типа MeFe_2O_4 /целлюлоза ($\text{Me} - \text{Cu, Mn, Mg, Co}$), исследование их физико-химических свойств и проведение оптимизации условий жидкофазного пероксидного окисления фенольного субстрата с применением способов компьютерного моделирования процесса.

Синтез катализаторов осуществлялся в несколько стадий. На первом этапе производилась подготовка носителя путем гидролиза целлюлозы в растворе серной кислоты. Вторая стадия включала в себя нанесение предшественников металлов на носитель с последующей обработкой катализатора в автоклаве в течение 4 ч при температуре 150 °С и давлении 20 атм [2, 3].

Синтезированные образцы катализаторов были исследованы методом РФА и низкотемпературной адсорбции азота. Также для каждого образца был определен рН суспензии и точки нулевого заряда.

Испытания катализаторов в процессе жидкофазного пероксидного окисления фенола проводились в стеклянном термостатированном реакторе при интенсивном перемешивании. В реактор загружался раствор фенола с начальной концентрацией 6 ммоль/л и катализатор. Затем добавляли расчетное количество окислителя и начинали отсчет времени процесса. Концентрацию фенола определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Расход пероксида водорода контролировали с помощью спектрофотометрии.

На первом этапе работы была проведена оптимизация условий исследуемого процесса для катализатора MnFe_2O_4 /целлюлоза с помощью методов компьютерного моделирования. Исследовалось влияние четырех параметров (температуры, загрузки катализатора, начальной концентрации H_2O_2 и времени процесса) на конверсию фенола в водной среде. Параметры варьировались в следующем диапазоне:

- 1) концентрация H_2O_2 : 0,2 – 2 моль/л
- 2) температура проведения реакции: 30 – 70 °C
- 3) загрузка катализатора: 15 – 60 мг
- 4) время проведения реакции – 20 – 180 мин.

На основе данных факторов, влияющих на реакцию, была построена матрица экспериментов, которая включала в себя 30 экспериментов с вариацией значений влияющих факторов.

Исходя из полученных данных, можно говорить о том, что в присутствии катализатора MnFe_2O_4 /целлюлоза, конверсия фенола может достигать 99%, что демонстрирует высокую перспективность представленных каталитических систем в утилизации фенола в водной среде.

Для проверки сходимости предложенной математической модели был проведен контрольный эксперимент, по результатам которого конверсия фенола составила 99%, следовательно, оптимальные условия подобраны верно.

Таким образом, были определены оптимальные условия проведения процесса жидкофазного пероксидного окисления фенола в присутствии композиционного материала MnFe_2O_4 /целлюлоза, а именно: начальная концентрация пероксида водорода – 1,34 моль/л, температура реакции – 60 °C, загрузка катализатора – 15 мг, время проведения эксперимента – 180 мин.

Литература

1. Babich H., Davis D.L. Phenol: A review of environmental and health risks // *Regulatory Toxicology and Pharmacology* – 1981. – Vol. 1, N 1. – P. 90–109.
2. Zhan Y. Magnetic recoverable MnFe_2O_4 /cellulose nanocrystal composites as an efficient catalyst for decomposition of methylene blue / Y. Meng, W. Li, Z. Chen, N. Yan, Y. Li, M. Teng. // *Industrial Crops & Products*. – 2018. – Vol. 122. – P. 422–429.
3. Трегубова К. В. Синтез нанокомпозиционного материала (катализатора) на основе целлюлозы и оксидов для утилизации экотоксикантов в сточных водах / В. В. Гуровский, Н. В. Громов, Т. И. Мищенко // *Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials: материалы 8 междунар. Рос.-Каз. науч.-практ. конф., Алматы, 28–29 апр. 2022 г.* – Алматы : КазНУ им. аль-Фараби, 2022. – С. 140–141.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Знаменщикова С.Е., Новгородцева О.Н., Бушуева Е.Г.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск
cznamenshchikova@mail.ru*

Научный руководитель: Новгородцева О.Н. к.х.н., доцент

Композиционные электроосаждаемые покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с дисперсными частицами различных размеров и видов. Включаясь в металлическую матрицу, частицы улучшают эксплуатационные свойства покрытий и придают им новые качества. Существенный интерес в качестве дисперсной фазы КЭП представляют высокотемпературные бориды, достаточно востребованные в современной технике для получения износостойких и жаростойких материалов и производимые различными технологическими способами, в том числе и в виде нанопорошков [1].

Для нанесения покрытий нами был выбран электрохимический метод, включающий в себя: предварительную обработку заготовки; погружение подложки и материала нанесения (обычно в виде пластин для своевременного насыщения ионами раствора) в подготовленный в соответствии с наносимым покрытием электролит; нагрев раствора (электролита) до рабочей температуры; подключение тока заданной плотности с соблюдением полярности (анод-катод), при этом анодом обычно выступает пластина, состоящая из наносимого материала или материала его замещающего, а катодом является изделие [2].

Проведенные нами исследования по осаждению никелевых покрытий из сульфатно-хлоридных электролитов включали 2 этапа: подбор условий осаждения и непосредственное нанесение металлического покрытия с добавлением диборида хрома и отслеживанием зависимости качества и толщины покрытия от концентрации вводимого порошка.

Согласно литературным данным [3], осаждение никеля из сульфатно-хлоридного электролита проводится при $0,07 \text{ A/cm}^2$, поэтому подбор плотности тока проводился в диапазоне $0,03\text{-}0,12 \text{ A/cm}^2$. Прирост массы покрытия наблюдался до значения $0,07 \text{ A/cm}^2$, а затем вышел на постоянное значение. При сравнении качества покрытий, полученных в диапазоне $0,07\text{-}0,12 \text{ A/cm}^2$, было выявлено ухудшение внешних признаков, поэтому рабочим значением было выбрано $0,07 \text{ A/cm}^2$.

Вторым, подбираемым для электролиза условием была температура, она выбиралась в диапазоне $23\text{-}70^\circ\text{C}$. Полученная зависимость проходит через максимум, образующийся при 50°C и определяющий самый большой привес массы. Эта же температура обеспечивала и подходящие внешние характеристики покрытия, поэтому была выбрана в качестве рабочей.

Следующим параметром было время процесса, которое может также существенно влиять на получаемое покрытие. Диапазон составил 30-180 мин. В качестве времени проведения процесса было выбрано значение в 90 минут, которое обеспечивало достаточную массу покрытия и внешние характеристики.

Для упрочнения никелевой матрицы была введена добавка CrB_2 . На рисунке представлена зависимость осаждения покрытия от концентрации порошка.

Исследования проводились при 50°C , плотности тока в $0,07 \text{ A/cm}^2$ на протяжении 90 мин.

По полученной диаграмме замечен рост массы покрытия, обусловленный введением добавки и увеличением ее концентрации. При слишком высокой концентрации масса покрытия уменьшается, так как частицы бориды хрома склонны к образованию микроагрегатов.

Наилучший результат был достигнут при введении $0,9 \text{ г/мл}$ CrB_2 .

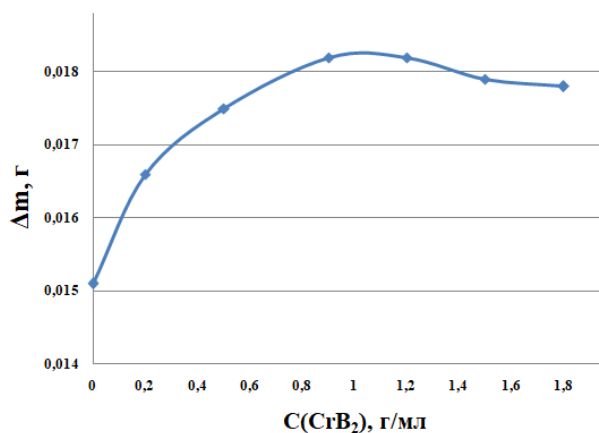


Рисунок – Зависимость приращения массы покрытия на образце от концентрации порошка CrB₂

Предполагается, что введенные частицы окажут положительное влияние на структуру покрытия и его механические свойства, такие как прочность, износостойкость и коррозионная устойчивость.

При более полном анализе полученных образцов, а именно с помощью РФА, ПЭМ и при испытаниях на твердость можно будет сделать вывод о влиянии порошка диборида хрома на структуру и механические свойства покрытий, чтобы в дальнейшем использовать такие покрытия в промышленности.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_23.

Литература

1. Ноздрин И.В. Структура и свойства композиционных покрытий никель-наноборид хрома / И.В. Ноздрин В.В. Руднева // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2013. – №4. – С. 6-11.
2. Привалов А.С. Зависимость скорости нанесения электрохимических покрытий от плотности тока на примерах практически применяемых составов электролитов / А.С. Привалов // Будущее науки. – 2020. – С. 143-147.
3. Ширяева Л.С. Применение нанокарбонитрида хрома в композиционных гальванических покрытиях на основе никеля / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. Химия и химические технологии. – 2014. – №3. – С. 48-52.

НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Коваленко И.С., Новгородцева О.Н., Бушуева Е.Г.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск
koval.ilya01@gmail.com*

Научный руководитель: Новгородцева О.Н. к. х. н., доцент

Никель является одним из наиболее используемых металлов при создании композиционных покрытий в процессах гальванического осаждения благодаря особой коррозионной

стойкости и прочности. Никелевые покрытия применяются в самых различных областях – в машиностроении, аэрокосмической промышленности и электронике. Из-за высокой твердости и устойчивости к потускнению никелевые покрытия используют в качестве альтернативы оцинкованного хрома в производстве аксессуаров для электронного оборудования и автомобильной промышленности [1, 2].

Осаждение никеля производят с использованием различных добавок в различных электролитах, в частности, в сульфатном электролите. Они находят широкое применение в гальванопластике вследствие того, что в электролите можно проводить никелирование при высоких плотностях тока.

Исследования в области морфологии и микроструктуры частиц боридных порошков, в частности диборида хрома показывают, что данные добавки повышают качество напыленных слоев, существенно увеличивая их износостойкость за счет увеличения плотности частиц и, следовательно, более полным переводом их в слой покрытия [3]. Однако механизм катодного осаждения никеля в сульфатном электролите изучен недостаточно и требует дальнейшего выявления его закономерностей.

Проведенные нами исследования показали следующие зависимости количества осажденного никеля от параметров проведения процесса.

При увеличении продолжительности процесса осаждения никеля наблюдается соразмерное увеличение привеса, но, после увеличения времени более чем на 90 минут существенное ухудшение качество и внешние характеристики покрытия.

Зависимость привеса металла от плотности тока проходит через максимум при 0,05А, с массой осажденного никеля равной 0,08г. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к резкому снижению массы с выходом на постоянное значение равное 0,01г.

При увеличении температуры наблюдается максимальный привес осажденного никеля при 35°C. Дальнейшее увеличение температуры не оказывает существенного влияния на изменения скорости процесса осаждения.

На рисунке приведена зависимость привеса осаждаемого композита от добавки диборида хрома. При увеличении концентрации композитного материала наблюдается пик 0,5 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации диборида хрома приводит к увеличению массы привеса, но, в то же время сильно ухудшает качество покрытия, сильно его загрязняя.

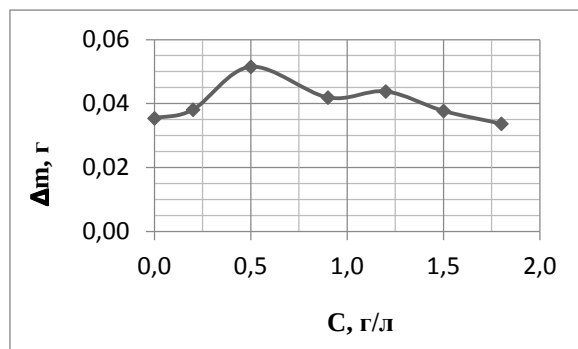


Рисунок – Зависимость приращения массы покрытия образца от концентрации порошка CrB₂

Таким образом, экспериментально были подобраны оптимальные условия для проведения процесса электроосаждения никеля из электролита сульфата никеля с добавлением композиционной добавки диборида хрома.

Предполагается, что введенные частицы окажут положительное влияние на структуру покрытия и его механические свойства, такие как прочность, износостойкость и коррозионная устойчивость.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_23.

Литература

1. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М.: Химия, 1972. 168 с.
2. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия. М.: Химия, 1977. 272 с.
3. Руденская Н.А. Разработка нового класса композиционных порошков и многофункциональных газометрических покрытий на основе соединений $A_{III-VI}B_2$. Автореф. дис. д-р.техн. наук. Екатеринбург, 2000.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ФОСФАТНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Гладышева Д.И., Новгородцева О.Н., Бушуева Е.А.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, darya.gladysheva@list.ru

Научный руководитель: Новгородцева О.Н. к.х.н., доцент

Титан и его сплавы является вторым по распространенности конструкционным материалом. Титановые сплавы абсолютно устойчивы во всех атмосферах, а также в пресной и морской воде. Такое поведение данных материалов объясняется тем, что титан является самопассивирующимся материалом, то есть формирует устойчивый поверхностный оксидный слой (TiO_2), который защищает основной материал от общей коррозии [1].

Коррозионное разрушение титановых сплавов может происходить в целом ряде сред. Стойкость титановых сплавов против коррозионного разрушения зависит главным образом от химического состава, режима термической обработки сплава, наличия концентраторов напряжений, а также присутствия в коррозионной среде ионов-активаторов (в первую очередь Cl^- , Br^- , I^-) [2]. Не может противостоять титан кремнефтористоводородной и фосфорной кислотам даже слабой концентрации [3].

Целью данной работы являлось исследование коррозионных свойств различных сплавов титана в фосфатно-солевых растворах.

Зависимость потенциала коррозии титановых сплавов от времени выдержки в солевом растворе при комнатной температуре в течение 20 суток показывает, что в первые часы наблюдается резкое смещение потенциала коррозии в отрицательную сторону, что связано с их растворением. Дальнейшая выдержка сплавов в этом же растворе показывает смещение потенциала коррозии в положительную сторону и их стабилизацию, что можно объяснить пассивацией поверхности.

С целью выяснения механизма процесса коррозии и оценки коррозионной стойкости сплавов в фосфатно-солевом растворе проведены электрохимические исследования в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала $2\text{ мВ} \times \text{с}^{-1}$. Результаты обобщены в таблице.

Данные таблицы показывают, что перемешивание раствора приводит к смещению потенциала коррозии сплавов в положительную сторону, что свидетельствует о возможности быстрого достижения пассивного состояния. Аэрация раствора наоборот приводит к ухудшению коррозионных свойств сплавов видимо из-за насыщения раствора дополнительным окислителем. Скорость коррозии для всех исследуемых сплавов усиливается.

Таблица

**Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов титана
в фосфатно-солевом растворе при различных условиях**

Материал	Без перемешивания		Перемешивание		Аэрация	
	E_k , В	K_m , мг/м ² ч	E_k , В	K_m , мг/м ² ч	E_k , В	K_m , мг/м ² ч
BT-6	-0,255	0,055	-0,245	0,8	-0,65	0,53
BT1-0	-0,365	0,334	-0,21	0,52	-0,08	0,237
BT-22	-0,42	0,47	-0,31	4,61	-0,474	3,93

Таким образом, исследованные сплавы титана показывают удовлетворительные защитные свойства в фосфатно-солевом растворе, в результате образования на них защитного слоя из оксида титана. Перемешивание оказывает положительное влияние на коррозионные характеристики, тогда как аэрация приводит к противоположному эффекту.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_23.

Литература

1. Бибииков, Е.Л. Литье титановых сплавов: учебное пособие / Е.Л. Бибииков, А.А. Ильин. – М: Альфа-М: ИНФРА-М, 2014. — 304 с.
2. Лучкин, Р.С. Коррозия и защита металлических материалов (структурированные и химические факторы): электронное учебное пособие / Р.С. Лучкин. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. – 1 оптический диск.
3. Замалетдинов, И.И. Коррозия и защита металлов. Коррозия порошковых материалов: учебное пособие / И.И. Замалетдинов. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2007. – 188 с.

A POLYANILINE ELECTRODE MODIFIED WITH A COPPER-PHENANTHROLINE COMPLEX

Turysbekova T.—Master student, department of chemical processes and industrial ecology, Satbayev university, Almaty, Kazakhstan, ttr.0708@mail.ru

Kubekova S.— Associated professor, candidate of technical sciences, department of chemical processes and industrial ecology, Satbayev university, Almaty, Kazakhstan

Dalbanbay A.— Senior lecturer, master of technical sciences, department of chemical processes and industrial ecology, Satbayev university, Almaty, Kazakhstan

Introduction

Polyaniline is a polymer that conducts electric current, which has recently attracted the greatest interest of researchers. Some defects in mechanical and optical properties inhibit the use of this material [1]. As one of the ways out of this impasse, we can mention the method of processing a polymer with various molecules [2]. In this work, we obtained an electrologically conducting

polyaniline polymer in the presence of a phenanthroline complex of copper by electrochemical method and considered the possibility of its use in the determination of hydrogen peroxide.

Chemicals

Aniline (99%), Copper sulfate pentahydrate (99,5%), Phenanthroline (99 %), Sulfuric acid (98%), Hydrogen peroxide (37%). Distilled water was used throughout the study.

Electrochemical Studies

Palmsens4 potentiostat-galvanostat (Netherlands) was used in all study. A classical three-electrode cell was used; experiments were conducted at room temperature. A glassy carbon disk electrode was used as a working electrode (0.071 cm²). The electrode surface was cleaned using polishing alumina nanopowder and rinsed with alcohol and distilled water. A calomel electrode filled with a saturated KCl solution was used as a reference electrode, and a graphite rod 5 mm in diameter was used as a counter electrode.

Results and Discussion

For the deposition of polyaniline materials, we used cyclic voltammetry, since the method is simple and allows one to regulate the composition and oxidized form of polymeric materials, thereby, the electrochemical properties of the obtained materials. 0.01M aniline, 0.01M phenanthroline, and also 0.004M copper sulphate was added 0.5M sulfuric acid solution in various combinations. 10 cycles of voltammetry from -0.8 V to 1.5 V were carried out for deposition.

Cyclic voltammograms of polyaniline electrodeposition show typical growing peaks, which is indicative of polymer deposition, i.e. an increase in the electrode surface. A mixture of aniline and phenanthroline with copper ions shows a pattern similar to the cyclic voltammetry of aniline in the presence of copper (Fig.1).

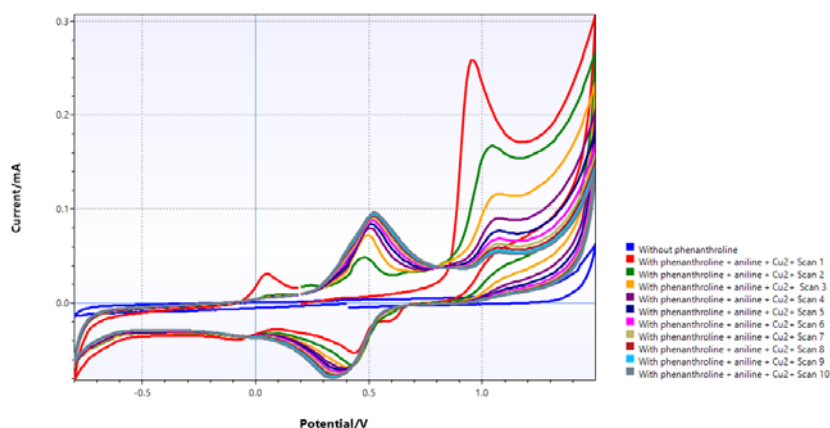


Figure 1 – Cyclic voltammograms of aniline + phenanthroline + Cu²⁺ ion scanned for 10 cycles in the potential range of from - 0.8 to + 1.5 V; scan rate of 0.1 V/s

In order to study the properties of deposited polymers using the cyclic voltammetric method, their cyclic voltammogram was recorded in sulfuric acid medium with 5mM hydrogen peroxide.

Polyaniline electrode shows redox pair in 0.35 – 0.45 V region, and no apparent reduction current for hydrogen peroxide reduction. The glassy carbon electrode after 10 cycles in phenanthroline solution with copper ion shows high hydrogen peroxide reduction current, but no redox peaks. At the polyaniline electrode with phenanthroline and copper ion, the oxidation-reduction

peaks and the reduction peak of hydrogen peroxide are preserved. This makes the mentioned electrode universal. (Fig.2).

Linear sweep voltammetry is used as a method for determining hydrogen peroxide. Therefore, the linear voltammogram of these electrodes was studied using this method. Among the polyaniline electrodes, the electrode containing copper and phenanthroline showed good results. The copper ion and phenanthroline electrodes, which showed the best results, were not investigated further because they did not show universal properties (Fig.3).

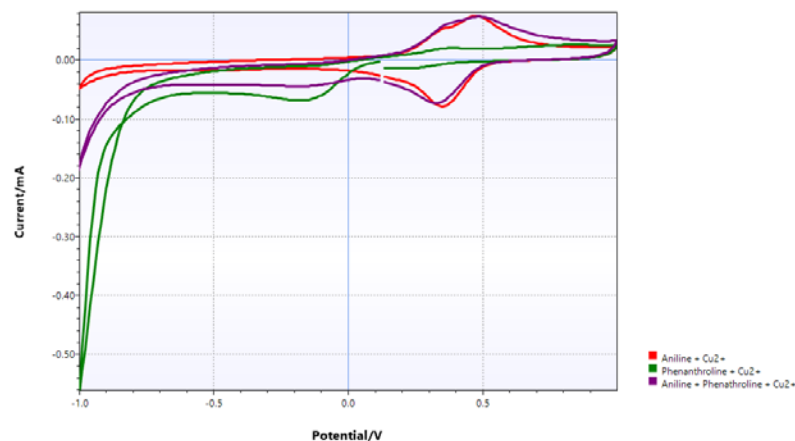


Figure 2 – Cyclic voltammograms of electrochemical deposited polymers in 0.05M sulfuric acid with 5 mM hydrogen peroxide; scan rate of 0.1 V/s

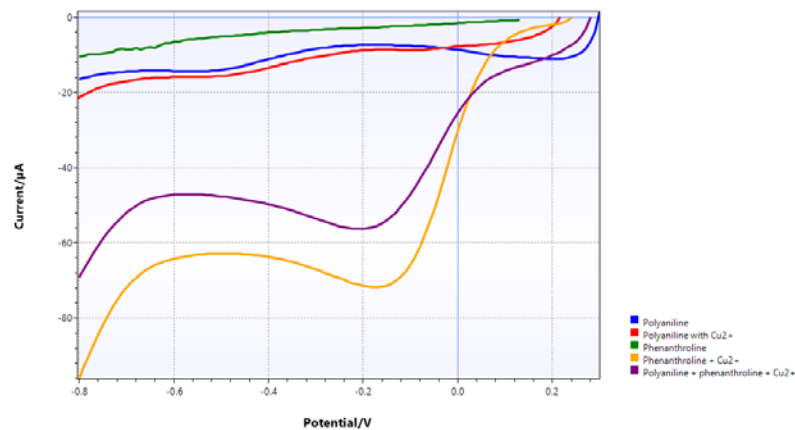


Figure 3 – Linear sweep voltammograms of electrochemical deposited polymers in 0.05M sulfuric acid with 5 mM hydrogen peroxide; scan rate of 0.1 V/s

Linear sweep voltammetry was carried out by accurately adding 0.1M hydrogen peroxide solution to 0.05M sulfuric acid solution to establish a calibration graph (Fig.4). A calibration graph was constructed from the reduction current at a potential of 0.2 V (Fig.5).

Conclusion

The modification of a PANI electrode with a copper complex containing phenanthroline led to an improvement in the electrochemical properties of the electrode. The modified electrode exhibited a higher electroactive surface area, lower charge transfer resistance, and higher capacitance compared to the bare PANI electrode. The modified electrode also exhibited a higher sensitivity for the detection of dopamine, indicating its potential for use in electroanalytical techniques.

The study demonstrates the potential of using modified PANI electrodes for electroanalytical applications. Future work could investigate the modification of PANI electrodes with other metal complexes and their electroanalytical properties.

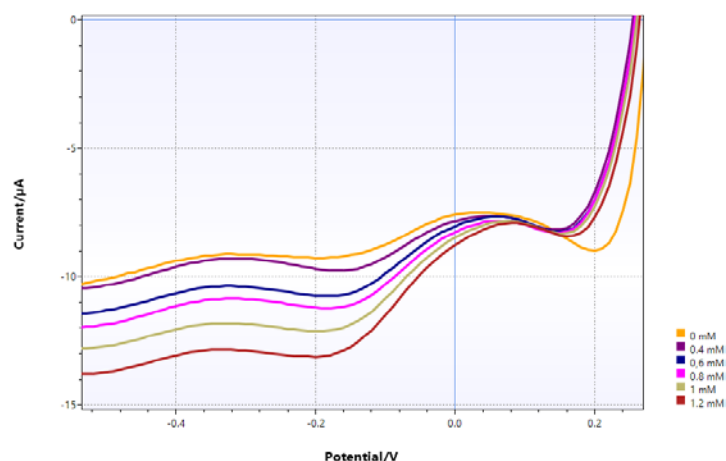


Figure 4 – Linear sweep voltammograms of electrochemical deposited Polyaniline + phenanthroline + Cu^{2+} ions in 0.05M sulfuric acid with various concentration of hydrogen peroxide; scan rate of 0.1 V/s

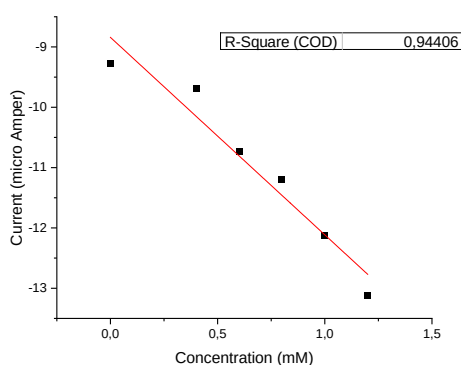


Figure 5 – Calibration cure for Linear sweep voltammograms.

Acknowledgment

This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP14872241)

References

1. Huang Jiaxing [et al.] Nanostructured Polyaniline Sensors [Journal] // Chemistry - A European Journal. - [s.l.] : Wiley-VCH Verlag, 4 2004. - 6 : Vol. 10. - pp. 1314-1319. - 09476539.
2. Roy, Abani Kumar [et al.] Molecularly imprinted polyaniline film for ascorbic acid detection. [Journal] // Journal of molecular recognition 2011. - Vol. 4. - pp. 700-706.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЁРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$ И НАНОАЛМАЗОВ

Стебницкий И.А.^{1,2}, Матейшина Ю.Г.^{1,2}, Уваров Н.Ф.^{1,2,3}

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

³Новосибирский государственный технический университет,

Научный руководитель: Матейшина Ю.Г.

email: i.stebnitskii@g.nsu.ru

В последнее время наблюдается значительный интерес к электрохимическим устройствам таким, как аккумуляторы, топливные элементы и суперконденсаторы, в рамках развития распределенной энергетики. Одной из основных составляющих электрохимических устройств является электролит, от которого зависят характеристики и безопасность устройства. В связи с этим создание новых типов электролитов и поиск методик улучшения существующих являются актуальной задачей.

В качестве перспективного класса твердых электролитов рассматриваются органические соли замещенного аммония благодаря их пластическим механическим свойствам и высоким потенциалам электрохимического разложения. Их высоко-температурные фазы характеризуются относительно высокими значениями ионной проводимости ($\sigma = 1,8 \times 10^{-5}$ См/см при $T = 200$ °С для $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ [1]), однако недостаточными для применения в устройствах.

Существует несколько подходов для улучшения транспортных свойств ионных солей. Первый подход – гомогенное допирование гетеровалентными ионными с целью увеличения концентрации точечных дефектов, однако в случае органических солей возникает ряд трудностей. Так, возникают проблемы при синтезе соединений с многозарядными ионами из-за сложности упаковки частиц. Также из-за различий в радиусах ионов область гомогенности может оказаться довольно малой, чтобы достичь существенного улучшения транспортных свойств.

Другой подход повышения ионной проводимости ионных солей заключается в гетерогенном допировании высокодисперсными оксидами (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2), при этом используемая добавка должна быть термически стабильна и химически устойчива: не реагировать с солью и материалами электродов [2]. Улучшение транспортных свойств в композиционных электролитах объясняется образованием слоя соли, обогащенного дефектами, вблизи контакта фаз. Недавно было показано, что в качестве добавки можно использовать не только оксиды, но и наноразмерные алмазы (наноалмазы, НА). Так, введение наноалмазов в $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ позволяет повысить значения ионной проводимости на 2 порядка величины по сравнению с чистой солью [1].

Наноразмерные алмазы отличаются высокой термической, химической и электрохимической стабильностью, добавление наноалмазов может положительно сказаться на механических свойствах электролитов, также они довольно дешёвые, поскольку являются тоннажным промышленным продуктом. Все перечисленные аспекты позволяют понять перспективы использования НА в качестве гетерогенной добавки.

В данной работе были синтезированы твёрдые композиционные электролиты $(1-x)(\text{H-C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4-x\text{C}_{\text{НА}}$ в широком диапазоне концентраций ($0 \leq x \leq 0,99$). Физико-химические свойства электролитов изучались комплексом методов: дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовым анализом, импедансной спектроскопией. Результаты исследований более подробно обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-13-00302.

Литература

1. Alekseev, D.V., Mateyshina, Yu.G., Uvarov, N.F., Effect of Nanodiamond Additives on the Ionic Conductivity of the $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ Organic Salt, Russ. J. Electrochem., 2022, Vol. 58, No. 7, p. 594–599.
2. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.

IMPROVING THE TECHNOLOGY OF EXTRACTING ZINC FROM INDUSTRIAL ZINC WASTE

Amantaiuly K., Zhusupova A.

*Al- Farabi Kazakh National University, Al- Farabi av. 71, Almaty, Kazakhstan
e-mail: amantaiuly.kanat@gmail.com*

Introduction

The increasing demand for metals in the world has necessitated intensive research on extraction of metals from low-grade ores. Extraction of zinc can be carried out by hydrometallurgical or pyrometallurgical methods. Leaching is the first step in the hydrometallurgical pathway, and the kinetics of leaching are critical to the economic extraction of the metal [1]. Zinc is a very important metal that is widely used in the production of everyday products. The zinc market, especially the zinc processing market, has grown significantly in recent years. For these reasons, zinc should be considered a very attractive commodity with a good potential market [2]. Zinc is found in many wastes and secondary raw materials, which can be considered as mines with high concentration of zinc, which are easy to use. However, only a fraction of these materials are recycled, and most are landfilled after previous stabilization processes [3].

The purpose of this work is to separate zinc from zinc smelting slags using ammonium chloride and restore its metallic values using the hydrometallurgical method. The stoichiometric ratio (solid slag: liquid ratio), ammonium chloride concentration, temperature, time, and number of circulation parameters affecting the leaching efficiency were studied.

Experimental

The composition of the initial sample and the obtained results were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The chemical composition of zinc hydroxide precipitate, lead chloride crystals and cemented deposits was analyzed by X-ray fluorescence (XRF) method. The results of semi-quantitative analysis of samples with several elements are shown in Table 1. The main chemical elements shown in the corresponding sample are Zn, Pb, Cd, Cu and O, the amount of other elements in the sample is relatively small.

Table 1

Sample chemical composition

Zn	Pb	Cd	Mn	Cu	Ca
17.83%	2.83%	9.96%	0.04%	6.58%	0.39%

Leaching experiments were carried out in three-necked flasks (total volume 2000 mL) equipped with a mercury thermometer and a condenser device. The leaching temperature varied within ± 0.5 degrees. A magnetic stirrer was used to mix ore particles and solution. The particle size distribution in the experiments was 45 – 61 μm , except for the particle size experiments. Leaching temperature in experiments ($T = 30, 50, 60, 70, 80, 90\text{ }^{\circ}\text{C}$). The concentration of NH_4Cl ($C = 2, 3, 4, 5, 6, \text{mol/l}$) was. Typically 5 g of solid was added to 1000 mL of NH_4Cl solution. Five milliliters of the suspension was withdrawn at a predetermined time through the sampling vessel and rapidly filtered. Atomic absorption spectrometry was used to analyze the zinc concentration in the solution.

Results and discussion

Ammonium chloride was used as the leaching agent in the initial and follow-up tests. In all types of research tests, the initial leaching agent concentration was varied while other parameters were kept constant: leaching time (120 min), leaching temperature (80°C), L/S ratio (23:1), and agitation speed (300 rpm). Graph 1 shows the relationship between zinc leaching efficiency and leaching agent concentration under these conditions. The results show that the metal leaching efficiency improved significantly when the concentration of ammonium chloride NH_4Cl increased from 2 mol/l to 6 mol/l. However, it can be seen that the metal formation rate has a constant value after the leaching efficiency of zinc is 5 mol/l.

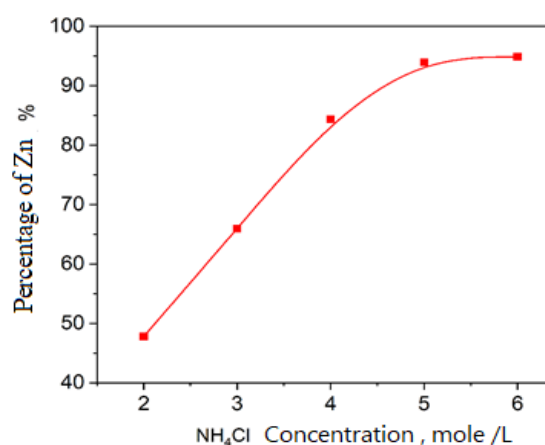


Figure 1 – Effect of leaching agent concentration on zinc release rate

Effect of leaching time

Since the metal yield can be improved by increasing the leaching time, changes in leaching duration from 10 minutes to 180 minutes were considered to investigate the effect of time on zinc leaching efficiency. Specifically, the leaching time ranged from 10 to 180 minutes and the leaching temperature was 70°C . Also, the values of leaching agent concentration, S/W ratio, and stirring speed

were kept at 5 mol/L, 5:1, and 300 rpm, respectively. Graph 2 shows the variation of zinc leaching efficiency depending on the leaching time. It can be seen that the leaching efficiency of zinc increases with increasing leaching time. However, the zinc leaching efficiency increased rapidly only until the leaching time reached 120 min, after which the efficiency changes were relatively small.

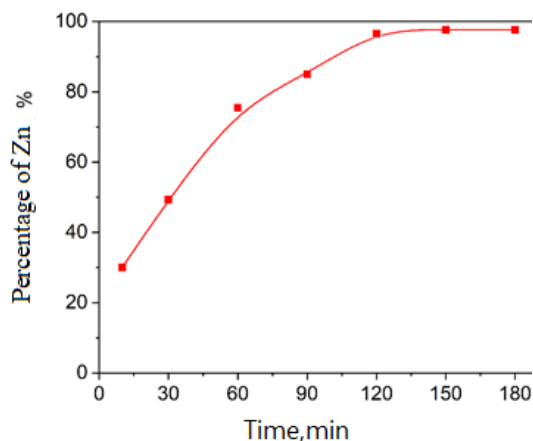


Figure 2– Effect of leaching time on zinc release rate

Effect of leaching temperature

In the leaching tests, we varied the leaching temperature from 30 °C to 90 °C and took the concentration range as 5 mol/L, leaving the leaching time, S/W ratio, and stirring speed constant at 120 min, 5:1, and 300 rpm, respectively. The effect of temperature on zinc leaching efficiency is shown in graph 3. It can be seen that the zinc leaching efficiency initially increases with increasing temperature and after 80°C there is no significant change in metal yield. It is clear that the reaction temperature did not significantly affect the leaching efficiency of zinc.

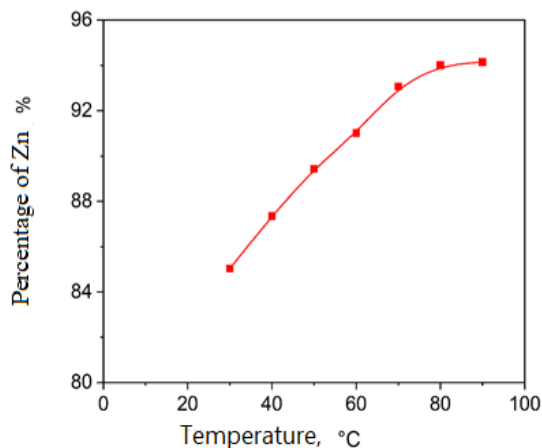


Figure 3 – Effect of leaching temperature on zinc release rate

Conclusion

The yield of zinc is obtained according to the following parameters, namely, reaction time ($t = 120$ minutes), reaction temperature ($T = 80$ °C), liquid/solid ratio ($W/V = 5:1$ g/l), stirring speed ($R = 300$ rpm) and the concentration of ammonium chloride ($C = 5$ mol/l) was found to be 93.17 %.

References

1. Abdel-Aal E.A, 2000. Kinetics of sulfuric acid leaching of low grade zinc silicate ore. Hydrometallurgy 55 (3), P. 247–254.
2. Espiari S., Rashchi, Sadrnezhad SK, 2006. Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. Hydrometallurgy 82 (1–2), P. 54–62.
3. Zunkel A.D: "Recovering Zinc and Lead from Electric Arc Furnace Dust: a Technology Status Report". Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Eds DL Stewart Jr., JC Daley, RL Stephens, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, October 22–25, 2000, P. 227–236.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ В МНОГОСЕКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Зажигалов С.В.^{1,2}, Елышев А.В.², Загоруйко А. Н.^{1,2}

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

²Тюменский государственный университет, Тюмень
zazhigal@catalysis.ru

Проблема очистки отходящих газов промышленных предприятий от примесей летучих органических соединений (ЛОС) занимает важное место в области защиты окружающей среды. Для газов с невысокими концентрациями примесей целесообразно применение процессов термического и каталитического окисления ЛОС кислородом до безвредных продуктов – углекислого газа и паров воды. Однако для обезвреживания газов с содержанием ЛОС ниже 1 г/м^3 данные процессы не способны работать в автотермичном режиме и требуют энергозатрат на разогрев слоя. В такой ситуации по экономическим и экологическим показателям эффективными являются адсорбционно-каталитические процессы (АКП). В таких процессах примеси изначально адсорбируются в слое адсорбента-катализатора при низкой температуре, и затем слой регенерируется за счет нагрева подаваемой смеси, происходит окисление накопленных ЛОС, после чего слой возвращается в исходное состояние и снова готов для проведения стадии адсорбции. К достоинствам данного процесса можно отнести отказ от постоянного нагрева подаваемых газов и возможность перерабатывать газы с содержанием ЛОС в широком диапазоне концентраций. К недостаткам можно отнести паразитный нагрев подводящего газохода при разогреве реактора от внешнего нагревателя, частичную десорбцию ЛОС во время нагрева катализатора (при этом концентрация ЛОС на выходе может значительно превышать входную концентрацию) и возможность выброса в отходящий газоход газа с высокой температурой ($300\text{--}500$ °C) [1]. Одной из возможностей снизить энергопотребление процесса является расположение инициатора регенерации непосредственно во входной части слоя. По теоретическим оценкам данная модификация позволяет снизить удельное энергопотребление на 2–3 порядка [2]. Снижение пиковых концентраций и температур в выходящих потоках может быть получено за счет применения

секционированной системы [2]. Очищаемая смесь подается во все параллельные секции одновременно, а регенерация проводится поочередно. Таким образом, поток регенируемой секции на выходе разбавляется с потоками, выходящими из остальных секций. Такая система может быть реализована как в отдельных реакторных корпусах, так и в одном корпусе с разделением секций перегородками. В первом случае регенируемая секция оказывает косвенное влияние на остальные, т.к. имеет большее гидравлическое сопротивление за счет более высокой температуры в момент регенерации. Во втором же случае секции имеют тепловой контакт, и регенируемая секция несёт тепловые потери, в то время как остальные секции нагреваются, что оказывает непосредственное влияние на происходящие физико-химические процессы.

В данной работе представлена математическая модель секционированного АКП в одном реакторном корпусе. Моделирование выполнено в коммерческом ПО ComsolMultiphysics с использованием трехмерной геометрии и дополнительной размерности по радиусу зерна адсорбента-катализатора. В модели учтено изменение поля скоростей и давления, массо- и теплоперенос, происходящие химические превращения внутри зерна адсорбента-катализатора. В качестве модельного ЛОС был выбран толуол и использована ранее описанная схема его превращений [3], состоящая из обратимой физической адсорбции толуола на внутренней поверхности зерна, перехода сорбированной формы в прочносвязанную хемосорбированную форму и окисление хемосорбированного соединения до углекислого газа и воды.

Проведены расчеты в одном реакторном корпусе с 1, 2 и 5 секциями. Каждая их секций имела собственный нагревательный элемент, смесь, содержащая толуол (100 ppmv) подавалась непрерывно в реактор, регенерация в секциях проводилась поочередно. На рисунке показаны концентрация толуола в выходящем потоке и температура выходящего потока для различного количества секций. Можно видеть, что пиковая концентрация и температура снижается с ростом числа секций, причем более, чем пропорционально их числу. Это связано с более высоким гидравлическим сопротивлением в регенируемой секции и, как следствие, меньшим объемом газа, проходящим через неё. Такая непропорциональность является причиной более высокой интегральной степени очистки АКП в системах с большим количеством секций.

Материал, из которого изготовлена перегородка между секциями, очевидно, оказывает большое влияние на протекание АКП в многосекционных системах. Поэтому также проведены расчеты для различных материалов, построены зависимости основных показателей процесса от материала перегородки.

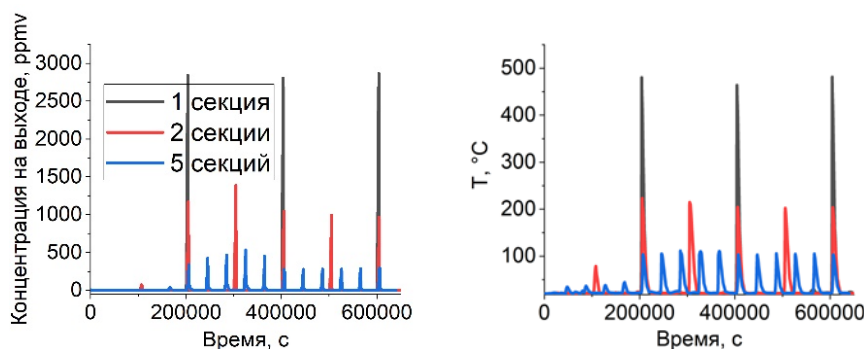


Рисунок – Концентрация толуола и температура выходного потока для различного количества секций в зависимости от длительности АКП

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390010-7) и Тюменского государственного университета (№ FEWZ-2023-0006).

Литература

1. S.V. Zazhigalov, N.A. Chumakova, A.N. Zagoruiko. Modeling of the multidispersed adsorption-catalytic system for removing organic impurities from waste gases. Chem. Eng. Sci. 76, 81 (2012).
2. Зажигалов С.В., Микенин П.Е., Лопатин С.А., Баранов Д.В., Писарев Д.А., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. Усовершенствованный адсорбционно-каталитический процесс для очистки отходящих газов от примесей летучих органических соединений. Катализ в промышленности. 2016. №3. С.38-48.
3. Качуровский Ю.А. Глубокое окисление примесей ароматических углеводородов в воздухе на оксидном алюмомеднохромовом катализаторе ИКТ-12-8 и разработка узла дожигания в нестационарном режиме. Диссертация на соискание уч. степени кандидата химических наук: 02.00.15. Академия наук СССР, Сибирское отделение ордена трудового красного знамени, Институт катализа. Новосибирск. 1988. 155 с.

ПЕРЕРАБОТКА ОКСИДА УГЛЕРОДА НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА

**Русейкина А.В.¹, Султанов Б.Ф.¹, Данилова И.Н.¹, Самойлова И.И.¹,
Григорьев М.В.¹, Куликова М.В.², Иванцов М.И.², Елышев А.В.¹**

¹Тюменский государственный университет

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук
b.f.sultanov@utmn.ru

Исчерпание доступных источников энергии в настоящее время является самой сложной проблемой, стоящей перед миром. Метан, который составляет большую часть природного газа, обладает значительным потенциалом для использования в промышленных условиях из-за его высокой теплоты сгорания (55.70 кДж/г) и в будущем станет основным источником энергии, заменив уголь и нефть [1].

Для реакции метанирования СО требуются высокоселективные каталитические системы для достижения улучшенной селективности по CH₄ и увеличения конверсии СО [2]



Для метанирования оксидов углерода используются классические никелевые катализаторы, нанесенные на оксидную подложку. Промотирование никелевых катализаторов лантаноидами улучшает структуру катализатора и усиливает его основные центры, оказывая при этом ингибирующее действие на коксообразование [3].

В работе исследованы каталитические характеристики катализаторов на основе никеля и соединений лантана для процесса метанирования СО (табл. 1). Образец № 1 готовился пропиткой оксида лантана раствором нитрата никеля (из расчета на 20 % Ni к La₂O₃), с последующей сушкой до постоянной массы при 110°C и термолизом при 850 °С в течение 8 ч. Образцы № 2 и № 3 готовились растворением La₂O₃ и Ni(NO₃)₂×6H₂O (из расчета на 20 % Ni) и La₂O₃: Ni(NO₃)₂×6H₂O соответственно, в концентрированной HNO₃ при нагревании. Поэтапное повышение температуры приводило к удалению азеотропа HNO₃×3H₂O при 80°C, совместной кристаллизации кристаллогидратов, деструкции азотнокислых солей и оксонитратов при 850°C в течение 8 ч. Данные порошковой рентгеновской дифракции собирали при комнатной

температуре с помощью порошкового дифрактометра ДРОН 7 (Cu-K α излучение, графитовый монохроматор) в области углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Образцы готовили путем растирания с добавлением октана в агатовой ступке. Фазовый состав образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Фазовый состав катализаторов до процесса метанирования

Образец №	Фазовый состав	масс. %
1	LaNiO ₃	18.23
	NiO	2.18
	La ₂ NiO ₄	57.15
	La(OH) ₃	22.44
2	LaNiO ₃	31.45
	NiO	5.30
	La ₂ NiO ₄	27.82
	La(OH) ₃	35.43
3	LaNiO ₃	56.49
	NiO	12.21
	La ₂ NiO ₄	16.54
	La(OH) ₃	14.76

В образцах наблюдается увеличение содержания NiO (2.18%→5.30%→12.2 %) и LaNiO₃ (18.23%→31.45%→56.49%) и уменьшение содержания La₂NiO₄ (57.15%→27.82%→16.54%). Образцы были протестированы в реакции метанирования (соотношение CO:H₂ = 1:3) при $T = 270-390^\circ\text{C}$, атм. давление (табл. 2).

Таблица 2

Результаты метанирования

T, °C	Конверсия CO, моль%			Селективность CH ₄ , моль%			Выход CH ₄ , моль %		
	Образец			Образец			Образец		
	№1	№2	№1	№1	№1	№3	№1	№1	№3
270	1.66	2.36	3.33	65.90	70.88	70.18	1.09	1.67	2.34
290	7.52	5.51	6.86	68.41	74.34	72.30	5.14	4.10	4.96
310	3.37	8.12	10.84	67.37	70.09	67.22	2.27	5.69	7.29
330	4.04	9.05	10.76	62.68	65.80	61.19	2.53	5.95	6.58
350	4.59	11.32	15.01	68.61	67.94	64.86	3.15	7.69	9.74
370	5.63	11.83	19.64	74.30	72.73	67.95	4.18	8.60	13.35
390	4.23	11.22	35.38	79.42	76.79	74.82	3.36	8.62	26.47

Наибольшую конверсию CO и выход CH₄ показал образец № 3. Согласно рентгенофазовому анализу в процессе метанирования в этом образце происходит полное восстановление NiO до Ni (фазовый состав 20.54% La₂O₃, 35.53% Ni, 43.93% La(OH)₃), а сложные гетерометаллические халькогениды разрушаются на более простые. В образцах № 1, 2 происходит лишь частичное восстановление никельсодержащих соединений до Ni на 2.4% и 2.7%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области в рамках проекта Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

Литература

1. Hatta A.H. A short review on informetric analysis and recent progress on contribution of ceria in Ni-based catalysts for enhanced catalytic CO methanation / A.H. Hatta, A.A. Jalil, N.S. Hassan, M.Y.S. Hamid, W. Nabgan, M. Alhassan, M.B. Bahari, C.K. Cheng, S.H. Zein, M.L. Firmansyah // Powder Technology. 2023. C. 118246.
2. González-Castaño M. In-situ DRIFTS steady-state study of CO₂ and CO methanation over Ni-promoted catalysts / M. González-Castaño, J. González-Arias, L.F. Bobadilla, E. Ruíz-López, J.A. Odriozola, H. Arellano-García // Fuel. 2023. T. 338. C. 127241.
3. Dahdah E. Effect of La promotion on Ni/Mg-Al hydrotalcite derived catalysts for glycerol steam reforming/ E. Dahdah, J. Estephane, C. Gennequin, A. Aboukaïs, S. Aouad, E. Abi-Aad // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. T. 8. № 5. C. 104228.

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕШАННОГО СУЛЬФИДА ZnIn

Тулетбеков Е.Д., Дауренбек М.А.

НАО «Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати», Тараз, Казахстан
E-mail: mdaurenbek@mail.ru

Современный научно-технический прогресс остро нуждается в создании новых материалов, отвечающих запросам самых разнообразных отраслей науки и техники. В связи с этим важное значение приобретают материалы, полученные на основе комплексных соединений сульфидов, обладающих интересными оптическими, электрическими, фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами.

Целью данного исследования является синтез, элементный анализ смешанного сульфидного соединения, изучение микроструктуры и морфологии этого материала.

Экспериментальная часть

Образцы получены методом химического осаждения из водных сред. Этот метод перспективен так как относительно дешев, прост, удобен, не требует сложного оборудования. Предпринята попытка выделить смешанный сульфид ZnIn по нижеприведённой методике.

В данной работе использовалась тиомочевина CH₄N₂S, а также кристаллические соли металлов: азотнокислый индий 4.5-й водный In(NO₃)₃·4,5H₂O и хлорид цинка ZnCl₂. Исходные растворы готовились на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709-72.

Осаждение указанного сульфида проводили по следующей методике: к 100 см³ 0,1М раствора нитрата индия добавлялся 0,1М раствор хлорида цинка объёмом 100 см³. В полученную смесь растворов вносился аммиак до pH = 9. Затем добавлялся 1,75М раствор тиомочевины объёмом 50 см³. Полученная взвесь нагревалась до 90-100°C и кипятилась в течение нескольких часов. По окончании синтеза полученный осадок жёлтого цвета отфильтровывался, промывался несколько раз дистиллированной водой и сушился при комнатной температуре в течение 24 часов.

Для изучения поверхности и элементного состава образцов использовался энергодисперсионный спектрометр Quantax 70, позволяющий проводить рентгеновское картирование, элементный анализ по линии и мультиэлементный анализ в точке.

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии, где зафиксирована микроструктура полученного смешанного сульфида ZnIn при различном увеличении.

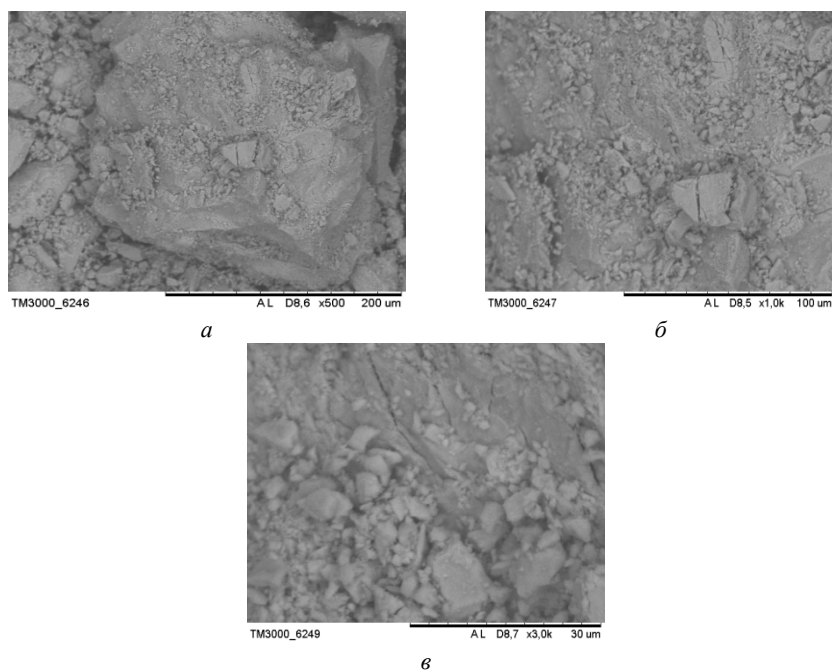


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии поверхности образца смешанного сульфида ZnIn при различном увеличении: *a* – $\times 500$; *б* – $1,0\kappa$; *в* – $3,0\kappa$

Определён элементный качественный и количественный состав микроструктуры образца, изображённого на рисунке 1 *б*. Мультиэлементный анализ в точке проводили в разных областях поверхности образца, в круге. Результаты представлены на рисунке 2. В таблице приведён мультиэлементный анализ в точке.

Таблица

Результаты количественного элементного анализа образца

№	El AN	Series	Unn C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Point №1 / Point №2 / Point №3						
1	O	K-series	12,59 / 17,39 / 10,29	14,76 / 19,41 / 11,67	41,37 / 50,41 / 34,08	2,5 / 2,7 / 2,2
2	In	L-series	38,82 / 42,79 / 40,33	45,50 / 47,76 / 45,73	17,77 / 17,29 / 18,60	1,2 / 1,3 / 1,2
3	S	K-series	16,28 / 15,51 / 20,07	19,08 / 17,31 / 22,75	26,68 / 22,44 / 33,15	0,6 / 0,6 / 0,7
4	Zn	K-series	17,63 / 13,91 / 17,50	20,66 / 15,52 / 19,84	14,17 / 9,86 / 14,17	0,6 / 0,5 / 0,6
Total			85,32 / 89,61 / 88,19	100,0 / 100,0 / 100,0	100,0 / 100,0 / 100,0	

На рисунке 3 приведены электронные микрофотографии поверхности образца по линии при увеличении $\times 1000$; *a* – область распределения элементов на поверхности образца; *б* – данные линейного распределения элементов.

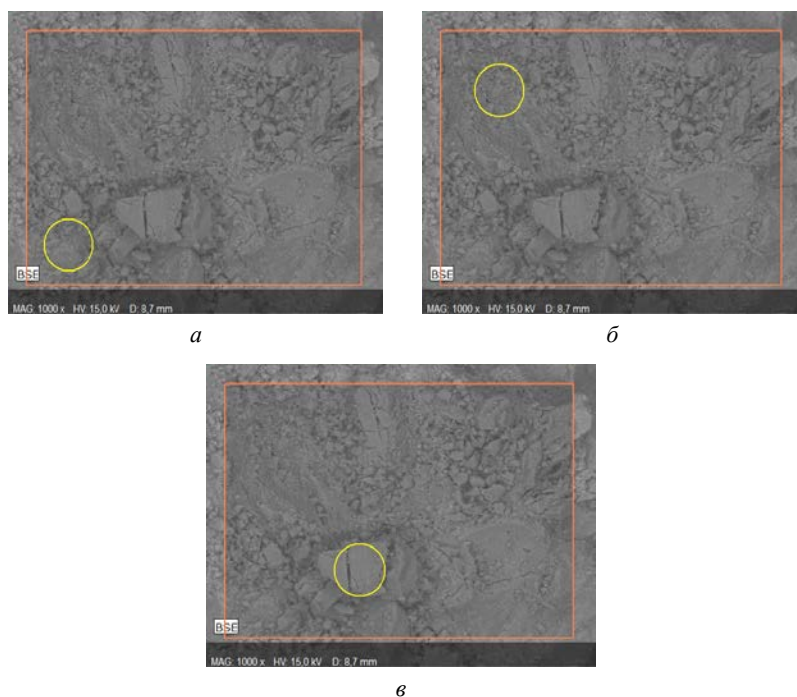


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении $\times 1000$: *a* – в 1-ой точке; *б* – во 2-ой точке; *в* – в 3-ей точке

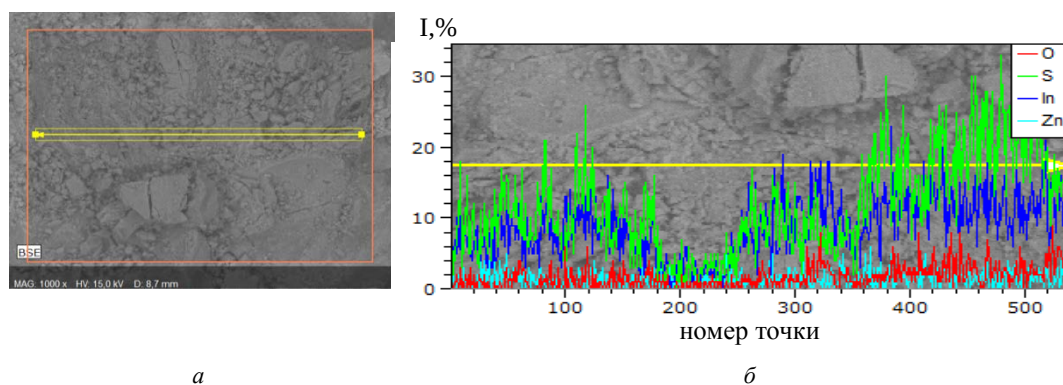


Рисунок 3 – Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении $\times 1000$: *a* – область распределения элементов на поверхности образца; *б* – данные линейного распределения элементов

На рисунке 4 представлены электронная микрофотография элементов образца и спектр распределения элементов в образце.

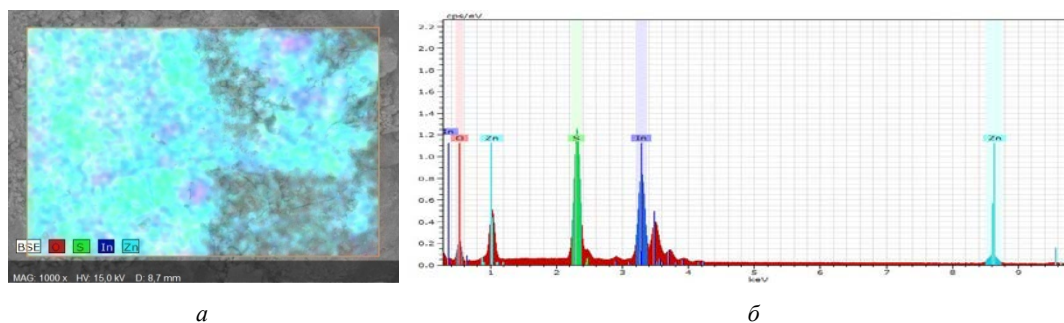


Рисунок 4 – Электронные микрофотографии при увеличении $\times 1000$;
а - элементов в образце; б - спектр распределения элементов образца

Результаты

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа данный образец вероятнее всего представляет смесь оксида цинка и сульфида индия, (примерно 50% оксида цинка и 50% сульфида индия).

Заключение

Для практического использования синтезированного материала требуется дополнительное исследование его физико – химических свойств.

Литература

1. Fang F, Chen L, Chen YB, Wu LM. Synthesis and Photocatalysis of ZnIn_2S_4 Nano/Micropeony // Journal of Physical Chemistry C. –2010. –V. 114. – P. 2393–2397.
2. Chen ZX, Li DZ, Zhang WJ, Chen C, Li WJ, Sun M, He YH, Fu XZ. Low-Temperature and Template-Free Synthesis of ZnIn_2S_4 Microspheres // Inorganic Chemistry. –2008. –V. 47. – P. 9766–9772.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА НИКЕЛЬ-ЦЕОЛИТ-БЕНТОНИТ ДЛЯ КАСКАДНОГО СИНТЕЗА МЕНТОЛА ИЗ ЦИТРАЛЯ

Корешкова Д.А.^{1,2}, Симакова И.Л.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, simakova@catalysis.ru

²Новосибирский государственный технический университет, 24.korshkova.diana.02@mail.ru

Ментол - ценный циклический спирт, являющийся анестетиком, используемым в составе ряда традиционных анальгетиков. Кроме фармакологических он обладает пищевыми и специфическими вкусовыми свойствами, что находит широкое применение в пищевой, парфюмерной и косметической отраслях промышленности. Известные методы получения ментола выделением из мятного эфирного масла недостаточны по объему производства, а многостадийные препаративные методы органического синтеза приводят к образованию большого количества побочных продуктов, требующих утилизации. Вместе с тем одним из

перспективных методов синтеза циклического ментола может быть каталитический one-pot (каскадный) синтез из ациклического цитраля, получаемого из отходов пищевой и целлюлозно-бумажной промышленности. Можно надеяться, что такой тандем, как применение катализатора, обеспечивающего более высокую селективность процесса, и вовлечение цитральсодержащих промышленных отходов в качестве источника сырья, станут одним из эффективных инструментов для решения экологических проблем.

При осуществлении каскадного синтеза происходит гидрирование цитраля до цитронеллаля, циклизация полученного соединения в изопулегол и гидрирование до ментола. Такой сложный процесс требует разработки эффективного композитного катализатора, который бы обладал кислотными центрами для циклизации и металлическими центрами для гидрирования двойных связей C=C.

Проведенный анализ научной литературы показал, что катализаторы на основе Ni, нанесенного на цеолит, проявляют высокую активность в синтезе цитраля в ментол, а также обеспечивают высокий выход требуемого продукта [1-5].

Целью данной работы было исследование «one-pot» превращения цитраля в ментол в присутствии 11% Ni композита на основе цеолита, а также изучение влияния добавки минеральной глины бентонит состава $(Al_2(OH)_2 \cdot nH_2O)$ на его активность и селективность по ментолам.

Гидрирование цитраля проводили в автоклаве: 70°C, 10 атмH₂, 150 мг катализатора, 0,086 М раствор цитраля в циклогексане. Количественный анализ продуктов осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Идентифицирование продуктов реакции осуществлялось методом газовой хроматографии-масс-спектрологии (ГХ-МС). В качестве носителей были выбраны четыре типа цеолитов с различной микротекстурой и модулем, но обладающих необходимой бифункциональностью: ZSM-5, Beta-38, USY, Y. Их текстурные и кислотные свойства были исследованы методами адсорбции азота и температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃) (Таблица1). Общий объем пор ($V_{пор}$) был рассчитан методом функционала электронной плотности (DFT), а удельная поверхность композитов ($S_{вет}$) – методом Брунауэра-Эммета-Теллера для мезопористых веществ. Показано, что образцы Ni/H-Beta-38 и Ni/H-ZSM-5 отличаются наибольшей кислотностью, что может быть связано с большей доступностью кислотных центров. По данным рентгенофазового анализа (РФА) при нанесении Ni структура носителя сохраняется.

Таблица 1

Текстурные и кислотные свойства цеолитов и связующего вещества

Образец	Текстурные свойства		Кислотные свойства	
	$S_{вет}$	$V_{пор}$	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Кислотность
	м ² /г	см ³ /г		ммоль, NH ₃ ·г ⁻¹
H-ZSM-5	230	0,21	250	0,27
H-Beta-38	589	0,31	38	0,53
H-USY	650	0,46	30	0,74
H-Y	550	0,45	5	-
Бентонит	172	0,25	250	-

Каталитические эксперименты показали, что наибольший выход ментола достигается на катализаторе Ni/Beta-38 (Таблица 2). По-видимому, кислотность образца на основе алюмосиликата Beta с модулем 38 является оптимальной для проведения синтеза ментола. Дальнейшие эксперименты проводили в присутствии Ni/H-Beta-38.

Таблица 1

Распределение продуктов гидрирования цитраля в ментол (масс.%) на никелевых катализаторах нанесенных на цеолиты

Носитель Продукт	H-ZSM-5	H-Beta-38	H-USY	H-Y
Цитронеллаль	0%	26%	30%	4%
Изопулегол	28%	18%	18%	4%
Ментол	0%	4%	1%	0%
Цитраль	67%	20%	2%	84%
Ментены	5%	31%	49%	8%

Катализатор был модифицирован минеральной глиной – бентонитом – неорганического связующего, необходимого для приготовления катализатора в виде экструдатов и перехода в дальнейшем в проточный реактор. Для изучения влияния связующего бентонита была проведена серия опытов, которые показали, что введение мезопористого материала не снижает каталитическую активность композита, но при этом обеспечивает необходимые кислотные, текстурные и механические свойства.

Для сравнения были проведены эксперименты по гидрированию цитраля в ментол в присутствии никелевого катализатора нанесенного на бентонит. Согласно данным ГЖХ анализа, основными продуктами реакции являются цитронеллаль, цитронеллол, гераниол, нерол и фарнезены, изопулеголы и ментолы отсутствуют. По-видимому, кислотности бентонита недостаточно для осуществления циклизации цитронеллала в изопулегол, вследствие чего реакция идет по иному направлению - гидрированию до цитронеллала и цитронеллола. Конверсия цис- и транс-изомеров цитраля при этом достаточно высокая и составляет 98,4% и 77,8%, соответственно (Рисунок).

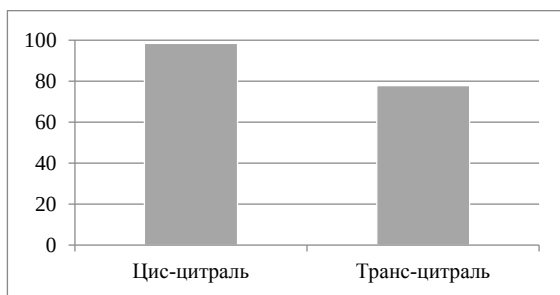


Рисунок – Конверсия изомеров цитраля в ходе реакции на катализаторе 11% Ni/бентонит

В результате проведенных исследований разработан каталитический композит состава [никель/мезопористый цеолит H-Beta-38 (70%) - бентонит (30%)], обеспечивающий эффективное проведение каскадного синтеза ментола из возобновляемого цитраля. Показано, что введение связующего бентонита не снижает активности порошкового Ni/H-Beta-38,

обеспечивая высокую селективность по ментолам и необходимую механическую прочность экструдатов для осуществления непрерывного синтеза ментола в проточном режиме.

Литература

1. Trasarti, A.F.; Marchi, A.J.; Apesteguía, C.R. Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral // *J. Catal.* – 2007. – Vol. 247. – P. 155–165.
2. Deliy I.V., Danilova I.G., Simakova I.L., Zaccheria F., Ravasio N., Psaro R. Tuning Selectivity through the Support in the Hydrogenation of Citral over Copper Catalysts // *Catalysis of Organic Reactions: 22nd Conference, Chem. Ind. - Boca Raton, Florida, 2009.* – Vol. 123. – P. 87-92.
3. Simakova I., Mäki-Arvela P., Martínez-Klimov M., Muller J., Vajglova Z., Peurla M., Eränen K., Murzin D.Y. Continuous Synthesis of Menthol from Citronellal and Citral over Ni-Beta-Zeolite-Sepiolite Composite Catalyst // *Applied Catalysis A: General.* – 2022. – Vol. 636. P. 118586.
4. Simakova I.L., Vajglová Z., Mäki-Arvela P., Eränen K., Hupa L., Peurla M., Mäkilä E.M., Wärnå J., Murzin D.Y. Citral-to-Menthol Transformations in a Continuous Reactor over Ni/Mesoporous Aluminosilicate Extrudates Containing a Sepiolite Clay Binder // *Organic Process Research & Development.* – 2022. – Vol. 26, N 2. – P. 387-403
5. Simakova I.L., Vajglová Z., Martínez-Klimov M., Eränen K., Peurla M., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu., One-Pot Synthesis of Menthol from Citral over Ni/H-β-38 Extrudates Containing Bentonite Clay Binder in Batch and Continuous Reactors// *Organic Process Research and Development: General.* – 2023. – Vol. 27. – P. 295-310.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И ВИСМУТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВИСМУТИСТОГО СВИНЦА

©Даминов А.С.¹, Юхин Ю.М.², Спирин К.Э.¹

¹ООО «Завод редких металлов», Новосибирская обл., Россия
630559, Новосибирская обл., р.п. Кольцово, Векторное шоссе, 24; E-mail: info@cesium.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Соединения свинца и висмута широко используются в различных областях современной техники. Исходным сырьем для их получения являются чистые металлы: свинец марки С2 (не менее 99% Pb) и висмут марки Ви1 (не менее 98% Bi).

При производстве свинца по схеме: агломерация – шахтная плавка – рафинирование висмут концентрируется в свинце. В процессе рафинирования черного свинца на стадии выделения из него висмута получают полупродукт – висмутистый свинец, который является основным продуктом при получении висмута. В процессе пирометаллургической переработки черного свинца получают свинцово-висмутовый сплав, содержащий 8–15% висмута [1]. Висмутистый свинец получают также при пирометаллургической переработке медных, вольфрам-молибденовых и оловянных концентратов [2,3].

Висмутистый свинец перерабатывают обычно электролизом в кремнефтористоводородном электролите (способ Беттса), содержащем 40–45 г/л свинца, 90–100 г/л кремнефтористоводородной кислоты с добавкой столярного клея с получением висмутовых шламов, содержащих 85–90% висмута, 1–5% свинца и черного свинца. Процесс электролиза продолжителен (6–7 суток), а полученные продукты требуют дальнейшего рафинирования от меди, серебра, цинка, сурьмы, теллура и других металлов. Недостатками данного способа являются относительно низкая степень разделения висмута и свинца, а также токсичность свинец-содержащего кремнефтористоводородного электролита (H_2SiF_6 , PbSiF_6) [2]. В работе [4]

показана возможность переработки порошкообразных дроссов, содержащих 12–17% Bi, путем их переплавки под слоем электролита $\text{PbCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ с получением свинцово-висмутового сплава, содержащего 55–65% висмута.

Известен способ электрохимического рафинирования свинца от висмута с использованием в качестве электролита расплавленного едкого натра. При этом висмут, извлекаемый из рафинируемого металла, накапливают в электролите в виде взвеси, а при регенерации электролита выщелачиванием в воде получают концентрат, содержащий до 95,3% висмута [5].

Общими недостатками всех перечисленных способов является необходимость использования сложного аппаратного оформления процесса электролиза, использование агрессивных растворов, расплавов солей и щелочей, а также получение свинца и висмута в виде черновых металлов, что требует дальнейшей сложной очистки их от примесных металлов.

В работе [6] показана целесообразность получения азотнокислого свинца и чернового висмута из полупродуктов свинцового производства, минуя стадию получения чистых металлов. Переработку висмутистого свинца, содержащего 83,8 % свинца и 15,8 % висмута осуществляли выщелачиванием свинца раствором азотной кислоты с концентрацией 4,0 моль/л в присутствии карбамида, для удаления оксидов азота, из расчета 125 г карбамида на 1,0 кг сплава. В результате получен азотнокислый свинец квалификации «хч» и металлический висмут в виде порошка марки Ви 1, содержащего 98,9 % висмута и 1,08 % свинца. Степень извлечения свинца в соль составила 80 – 85 %.

В настоящей работе приведены результаты укрупненных лабораторных испытаний гидрометаллургической переработки висмутистого свинца с получением соединений свинца и висмута высокой чистоты.

Растворение свинцово-висмутистого сплава осуществляли в растворе азотной кислоты с концентрацией 4,1–4,3 моль/л. При концентрации азотной кислоты в растворе менее 4,1 моль/л осадок с наряду с висмутом содержит не менее 1,4 % свинца, а при концентрации азотной кислоты в растворе более 4,3 моль/л висмут переходит в раствор полностью, но при этом концентрация кислоты в растворе составляет более 0,7 моль/л, что требует повышенного расхода карбоната свинца при его корректировке.

Добавление карбоната свинца в свинецсодержащий раствор до его pH 2,0 – 3,0 позволяет практически полностью (до 0,011 г/л) осадить висмут и повысить концентрацию свинца в растворе.

Укрупненные лабораторные испытания проводили следующим образом: в реактор из нержавеющей стали емкостью 20 л заливали 10,0 л азотной кислоты с концентрацией 4,2 моль/л и добавленными в нее 150 г карбамида. Нагревали раствор до 60 °С, добавляли к нему при перемешивании 3,0 кг свинцово-висмутистого сплава марки ССВ6 ТУ 1725-205-00194429-2016 АО «Уралэлектромедь» в виде гранул, содержащего (в %): 92,0 - свинца; 7,9 - висмута; 0,00043 - цинка; 0,001 - железа; 0,0003 - меди; 0,00096 - серебра; 0,00005 - кадмия и проводили выщелачивание свинца в течение 4 ч при 70–75 °С. К полученному раствору, содержащему 230,0 г/л свинца, 19,75 г/л висмута и 0,56 моль/л азотной кислоты, добавляли при перемешивании 277 г карбоната свинца со стадии переработки маточного раствора до установления pH раствора 2,0–3,0 и перемешивали раствор 1 ч при 60 °С. Висмутсодержащий осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 1,0 л дистиллированной воды нагретой до 60 °С и направляли промывной раствор, содержащий 24,8 г/л свинца и 0,015 г/л висмута на стадию растворения сплава.

Свинецсодержащий раствор (10 л), содержащий 260,7 г/л свинца и 0,003 г/л висмута упаривали до объема 740 мл при pH 2,0–2,3, которое создавали добавлением раствора азотной кислоты. Свинец азотнокислый отфильтровывали и сушили при 80 °С. Получено 4,125 кг свинца азотнокислого (нитрата) с массовой долей основного вещества не менее 99,5%,

массовой долей нерастворимых в воде веществ не более 0,005% и хлоридов не более 0,0005%, с содержанием примесных металлов (в %): железа – 0,0002; меди – 0,0001; магния – 0,0006; суммы калия и натрия – менее 0,004; кальция – 0,0008; висмута – 0,0005; серебра – 0,0001, что соответствует требованиям ГОСТ 4236-77 для квалификации «хч». Прямое извлечение свинца в продукт из свинцово-висмутистого сплава составляет 97,8%.

Маточный раствор в количестве 740 мл, содержащий 290 г/л свинца и 0,003 г/л висмута разбавляли в 4 раза дистиллированной водой, добавляли к раствору при перемешивании и 22 °С углеаммонийную соль до pH раствора 7–8 и перемешивали раствор в течение 1 ч. Осадок карбоната свинца отфильтровывали и сушили при 100 °С. Получено 277 г карбоната свинца и его направляли на стадию корректировки свинецсодержащего раствора. Маточный раствор содержит при этом 0,001 г/л свинца и менее 0,001 г/л висмута.

Висмутсодержащий осадок в количестве 330 г с содержанием висмута 71,7% и свинца – 0,11% обрабатывали при перемешивании раствором, содержащим 750 мл азотной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л при температуре 60–70 °С в течение 2 ч. Раствор фильтровали и 700 мл раствора, содержащего 338 г/л висмута и 75 г/л азотной кислоты, разбавляли в два раза дистиллированной водой. Очистку висмута от примесных металлов осуществляли путем добавления к раствору при перемешивании раствора карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/л до pH раствора 0,9 при температуре 55 °С.

Маточный раствор в количестве 2,1 л с концентрацией висмута 4,8 г/л отделяли от осадка декантацией. Осадок промывали однократно 1,0 л раствора азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и двукратно дистиллированной водой при температуре 60 °С, переносили осадок на противень из нержавеющей стали и сушили при температуре 100 °С в течение 4 ч. Полученный висмут нитрат основной в количестве 312 г содержал (в %): окись висмута – 81,30,1; свинец – 0,0008; цинк – < 0,00004; железо – 0,0005; сурьма – < 0,00005; медь – 0,0001; серебро – 0,0004; мышьяк – < 0,00005; кадмий – < 0,000001; теллур – < 0,000005; кальций – 0,0003; магний – 0,0004; натрий – 0,0008; хлориды – < 0,003, что соответствует требованиям ТУ 2624-272-05785359-99 для квалификации «хч».

Прямое извлечение висмута в продукт из свинцово-висмутистого сплава с получением висмута нитрата основного квалификации «хч» составляет 94,5%.

Маточные и промывные растворы объединяли и осаждали висмут из раствора практически полностью при pH 7 добавлением углеаммонийных солей. Раствор, содержащий 0,0004 г/л висмута и 0,001 свинца, отделяли от осадка фильтрацией и направляли осадок на стадию растворения висмутистого свинца.

Литература

1. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
2. Польшанский И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. - Алма-Ата: Наука, 1989. – 316 с.
3. Дьяков В.Е. Производство висмута и сурьмы из оловянного сырья. М.: БИБЛИО-ГЛОБУС, 2020. – 164 с.
4. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г., Беленький Б.С. и др. Электролитическое разделение висмутистого свинца в расплавах // Цветная металлургия. 1996, № 24. С. 19–23.
5. Пат. РФ № 2254389 МПК С 22 13/06. Способ электрохимического рафинирования свинца от висмута. Чекушин В.С., Бакшеев С.П., Олейникова Н.В. – Заявлено 06.11.2003; Опубл. 20.06.2005. Бюл. №17.
6. Такежанов С.Т., Куанышева К.З., Пашков Г.Л., Куленов А.С., Гусева Е.А. Гидрометаллургическое разделение свинца и висмута // Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН Каз ССР. Т. 53, 1978. – С. 76–83.

MODIFICATION OF KAOLIN AS A CARRIER OF DRUGS

Zhumadilova Y.S., Ospanova A.K., Bekissanova Zh.B.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

Research supervisor: professor Ospanova A.K.

E-mail: zhumadilovayana28@gmail.com

Currently, there is a practical need to search for new methods of obtaining composite materials from natural substances to create promising dressing products with a wide range of antibacterial, antiviral, and anti-inflammatory properties [1]. Among natural minerals, clay minerals are the most common. Due to their good physicochemical properties, clay materials can serve as carriers for medicinal substances. They have low abrasiveness and are chemically inert, making them good components for pharmaceutical preparations [2].

In this work, a composite material based on the environmentally safe clay mineral - kaolin was obtained. Natural kaolin was prepared as follows: the clay mineral was washed in water, the water was separated by sedimentation, and then the samples were dried at 110°C. After that, kaolinite samples were prepared by manual grinding in a porcelain mortar with subsequent sieving to obtain a particle size fraction of < 0.025 mm.

Next, an alkali modification of kaolin was carried out to improve the physicochemical properties of the material and activation the active center of kaolin [3]. A 6 g portion of kaolin was added to a NaOH solution with different concentrations of 1M and 2M at a temperature of 80°C. The modification was carried out for 6 and 8 hours to study the effect of the contact time of samples with the alkali solution. After filtration, the samples were washed with distilled water to a neutral pH of 7 and then calcined in a muffle furnace at 500°C. Natural and modified kaolin were impregnated with antibacterial agents: chlorhexidine and triclosan. Kaolin impregnation was carried out for 5 hours with a concentration of antiseptics of C=0.05%. After filtration, the samples were dried at 110°C.

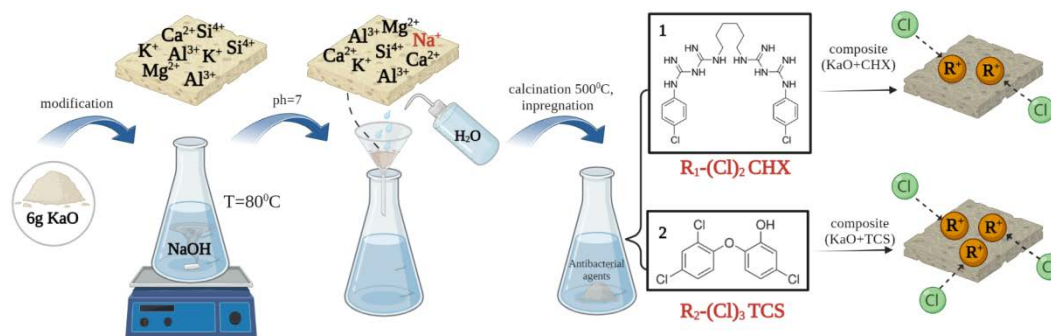


Figure 1 – Process of modification of kaolin with the introduction of an antibacterial agent

The natural and modified kaolin samples were analyzed using various physicochemical analysis methods: SEM, SEM EDX, FTIR, and BET. Alkaline modification acts gently on kaolin, and structural changes are likely to be present, as indicated by the results of SEM images, as shown in Figure 2.

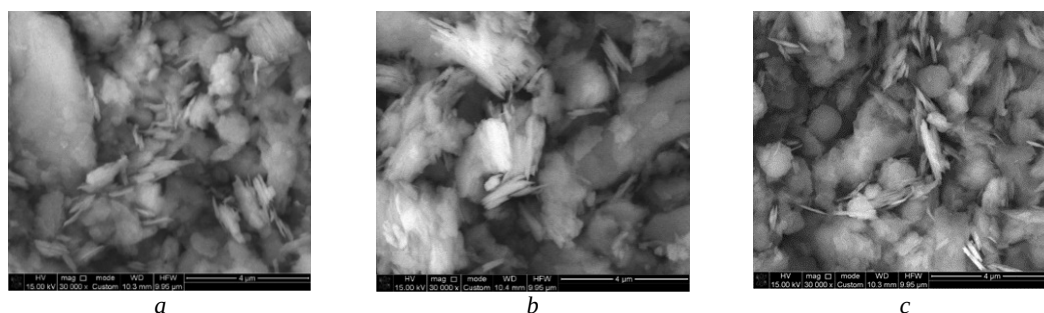


Figure 2 – SEM images of natural (a), alkali-modified kaolin with 1M concentration (b), and alkali-modified kaolin with 2M concentration (c)

In terms of structure, it is noticeable that with an increase in modification time and concentration, the relief slightly decreases and new protrusions and indentations appear. On the surface of the particles, as shown in Fig (c), a new structural feature can be observed, such as a reduction in the initial layered structure and the appearance of a spherical structure. This can be explained by the fact that higher concentrations and exposure times can influence changes in the crystalline lattice structure of kaolin and lead to changes in the interplanar distance and angle between the planes of kaolin particles. These results suggest the possibility of using modified kaolin as a carrier for drugs.

For drug carrier platforms, the main requirement is a high specific surface area. The surface characteristics of the modified samples were investigated, and the results are presented in Table.

Specific surface area results of modified kaolin samples at different NaOH concentrations

Sample (KaO+NaOH)		Specific surface area, m ² /g	
Time		6h	8h
1M	Uncalcined	16.71	19.77
	Calcined	18.43	20.11
2M	Uncalcined	19.15	32.27
	Calcined	20.24	25.08

In literature, authors [4] classified clay materials according to pore sizes, where the specific surface area of macropores is 0.5-2.0 m²/g, and mesopores range from 10 to 500 m²/g. Natural kaolin belongs to mesoporous materials, since its $S_{ud} = 16.56 \text{ m}^2/\text{g}$. The results of the study of the specific surface area of unmodified modified kaolin showed that activation by alkaline treatment and subsequent calcination increased the specific surface area, especially for KaO+2M NaOH 8h.

The antibacterial efficacy evaluation of bactericidal agents was carried out by the disk diffusion method. According to the results of the antibacterial activity (Table 5) of composites based on kaolin, it was established that all tested samples were ineffective against gram-negative *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027. The growth inhibition zones against the test strain were $6.0 \pm 0.00 \text{ mm}$, which corresponds to the cylinder diameter. The time-dependent and concentration-dependent effects were observed for samples with 1M KaO+triclosan. Sample 1M 8h KaO+triclosan was more effective than sample 1M 6h KaO+triclosan. Samples with 2M 6h KaO+ triclosan were also more effective than samples with 1M KaO+triclosan, which suggests that increasing certain components in the composite composition promotes better antibiotic diffusion.

In conclusion, it should be noted that layered kaolin as a carrier of antibacterial agents shows more favorable results with the antibacterial agent - triclosan than with chlorhexidine. The obtained results determine the prospects for the use of the obtained composites in medicine and veterinary medicine, for example, as antibacterial systems.

This work was supported by the Project GF MES RK "Setting conditions for antibacterial application coatings on the surface of suture and biomedical materials", IRN AP09260629. 2021-2023.

References

1. Lin J., Jiao G., Kermanshahi-Pour A. Algal Polysaccharides-Based Hydrogels: Extraction, Synthesis, Characterization, and Applications // *Marine Drugs*. 2022. T. 20. № 5.
2. Massaro M., Marina Colletti., Carmelo Giuseppe., Lazzara, Giuseppe., Riela, Serena . The use of some clay minerals as natural resources for drug carrier applications // *J. of Functional Biomaterials*. 2018. T. 9. № 4.
3. Peng H., Vaughan J., Vogrin J. The effect of thermal activation of kaolinite on its dissolution and re-precipitation as zeolites in alkaline aluminate solution // *Applied Clay Science*. 2018. (157).
4. Wypych F., Freitas R. A. de Clay minerals: Classification, structure, and properties 2022.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА-ОКИСЛЕНИЯ МИСКАНТУСА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИМЫХ Mo-V-P ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Черенков И.А., Медведева Т.Б., Лукьянов И.А., Тимофеева М.Н.,
Громов Н.В., Пармон В.Н.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
email: gromov@catalysis.ru*

Решение задач ресурсосберегающей и экологически чистой энергетики является перспективным направлением современных исследований. Высокая актуальность работ в этой области связана с необходимостью использования в настоящее время невозобновляемых ресурсов, переработка которых оказывает существенное негативное воздействие на окружающую среду. Одним из перспективных направлений исследований в области экологически чистой энергетики является развитие способов запасаения энергии в химически связанном состоянии, т.е. использовать вещества-доноры. Наиболее перспективным веществом-носителем H_2 представляется муравьиная кислота (МК), содержание водорода в которой достигает 53 г/л. Высокая перспективность муравьиной кислоты для развития экологически ориентированных энергетических технологий связана с возможностью ее получения из растительного сырья, в том числе отходов сельского хозяйства, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, а также специализированных энергетических культур.

Одной из перспективных технологий получения МК является процесс, получивший название "OxFA", и основанный на гидролизе-окислении биомассы или ее компонентов в присутствии гетерополикислотных бифункциональных катализаторов (ГПК). Однако, насколько нам известно, данные о переработке недревесного сырья в МК, например мискантуса, в литературе отсутствуют.

В связи с этим целью данной работы является исследование возможности проведения процесса гидролиза-окисления мискантуса в муравьиную кислоту в присутствии растворимых Mo-V-P ГПК катализаторов.

В качестве субстрата был использован мискантус Сибирский, представляющий собой недревесное морозоустойчивое растение с высоким содержанием целлюлозы в составе (Институт цитологии и генетики СО РАН). Перед проведением испытаний мискантус предварительно подвергался механической активации в планетарной мельнице (Pulverisette Fritsch, Германия) в течение 30 мин.

Растворимые ГПК каталитические системы состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ (где $x=1, 2, 3, 4, 5, 8$) были синтезированы путём кипячения H_3PO_4 и предварительно механоактивированной смеси оксидов MoO_3 и V_2O_5 . Состав катализаторов был подтвержден методом ИК спектроскопии.

Эксперименты проводили в автоклаве высокого давления (AutoclaveEngineers, США) при давлении воздушной среды в интервале от 5 до 50 атм и при постоянном перемешивании (1000 об/мин). Температура реакции варьировалась в диапазоне от 130 до 180°C. Реакционные растворы анализировали методом ВЭЖХ (ShimadzuProminenceLC-20, RezexROA-OrganicAcidH+ column (Phenomenex, 300 mm×5.0 mm, Япония)). Содержание общего органического углерода в реакционных растворах проводилось на анализаторе углерода (AnalytikJenamultiN/C 2100S, Германия).

Кислотность исходных растворов определялась на рН-метре (Анион-4100, Россия).

На первом этапе работ были проведены эксперименты по оптимизации условий процесса гидролиза-окисления мискантуса в МК в присутствии катализатора ГПК-1. В ходе работы варьировались следующие параметры процесса: температура (130-180°C), концентрация ванадия в растворе (2-80 ммоль/л) и давление воздушной среды (5-50 атм). рН реакционных растворов контролировался и во всех экспериментах составил 1,5. В оптимизированных условиях удалось достичь выхода МК, равного 59 мас.% ($[суб]=10$ г/л, $[V]=40$ ммоль/л, $T=180^\circ C$, $P_{возд}=20$ атм, $pH=1,5$).

В подобранных условиях проведено испытание серии катализаторов ГПК-х (где $x=1,2,3, = 4,5,8$) для изучения влияния состава катализатора на его удельную каталитическую активность. Изучение влияния содержания V в структуре ГПК проводилось при фиксации значения рН, равном 1,5, для исключения влияния кислотности катализатора на стадию гидролиза сырья. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладает катализатор с 3 атомами V в структуре гетерополианиона (ГПК-3). В присутствии данного катализатора достигается как наибольший выход МК (68 мас.%), так и наибольшая скорость реакции ($2,89 \times 10^{-5}$ моль/(л·с)).

Изучение влияния кислотности раствора катализатора на выход МК изучали без фиксации рН при одинаковой загрузке ванадия в реакционную среду. Показано, что с увеличением значения рН раствора катализатора уменьшаются выходы целевого продукта. Однако, в присутствии наиболее «кислого» катализатора ГПК-1 ($pH=0.4$) наблюдаются существенное снижение выходов МК.

Таким образом, показана возможность получения МК из мискантуса Сибирского в присутствии растворимых ГПК катализаторов с высокими выходами МК до 50-68 мас.%. Подобраны оптимальные условия проведения реакции: начальная концентрация субстрата 10 г/л, $[V]=40$ ммоль/л, $T=180^\circ C$, $P_{возд}=20$ атм, $pH=1.5$. Изучение влияния структуры гетерополианиона на процесс и кислотности катализатора позволило выявить оптимальный состав каталитической системы для проведения процесса – наибольшей эффективностью обладает катализатор ГПК-2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных научных исследований (пр. 17-73-30032).

ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЬНЫХ MgO , Al_2O_3 И ИХ СМЕШАННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОВ

Шивцов Д.М.^{1,2}, Степаненко С.А.², Ильина Е.В.², Коскин А.П.², Бедило А.Ф.²

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук им. Г. К. Борескова

Научный руководитель: Ильина Е.В.

danil@catalysis.ru

Повсеместное использование ископаемых и других углеродсодержащих топлив привело к значительному увеличению содержания парниковых газов в атмосфере. Это стало причиной изменения климата, что стимулирует человечество перейти на альтернативные источники энергии, не наносящие вред окружающей среде. Сегодня водород рассматривается в качестве экологически чистого и возобновляемого топлива. Он обладает самой высокой гравиметрической плотностью энергии ($143 \text{ МДж} \times \text{кг}^{-1}$, что в 3 раза выше, чем у бензина), а единственным продуктом сгорания является вода. Однако объёмная энергетическая плотность водорода очень низка ($0.0108 \text{ МДж} \times \text{л}^{-1}$, что в 3000 раз меньше, чем у бензина).

В последнее десятилетие активно исследуется возможность использования жидких органических носителей водорода для хранения H_2 в химически связанном состоянии, которые представляют собой жидкости или низкоплавкие твердые вещества, легко поддающиеся гидрированию и дегидрированию в присутствии катализатора [1]. Их использование обеспечивает высокую весовую и объёмную плотность хранения водорода, а также низкий риск, связанный со взрывоопасностью, и малыми капиталовложениями, поскольку для их транспортировки можно использовать существующую инфраструктуру.

Для азотсодержащих циклических молекул характерны более низкие энтальпии выделения водорода, и, следовательно, реакция протекает при относительно небольших температурах ($140\text{--}250^\circ\text{C}$), что способствует высокой селективности процесса [2]. Кроме того, гетероциклические молекулы менее летучи, а значит, они не будут входить в состав H_2 при его извлечении. Наиболее эффективными катализаторами при дегидрировании N-гетероциклических соединений являются Pd-содержащие системы [1,3].

Важным аспектом при выборе эффективного катализатора дегидрирования N-гетероциклов является выбор носителя. Для получения дисперсных металлических систем одним из наиболее перспективных подходов является использование аэрогелевого метода синтеза, позволяющего получать материалы с высокой площадью поверхности и развитой пористой структурой [4]. Природа носителя также может напрямую влиять на путь протекания реакции. Было замечено, что Ru/MgO проявлял более высокую активность при гидрировании 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, чем Ru/P4VPu , благодаря сильным основным функциональным группам на поверхности MgO [5].

В данной работе исследованы палладиевые катализаторы на основе однокомпонентных и смешанных аэрогелей MgAlO_x для дегидрирования азотсодержащих гетероциклов. Для синтеза аэрогелевого оксида магния использовали свежеприготовленный метоксид магния. С целью получения оксида алюминия изопропоксид алюминия растворяли в смеси метанола и толуола. При синтезе смешанных оксидных аэрогелей ($\text{Mg:Al} = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4$) сначала получали свежий метоксид магния, а на втором этапе в реакционную смесь добавляли изопропоксид алюминия и толуол. Все смеси подвергались гидролизу стехиометрическим количеством воды. По истечению 16 часов гели высушивали в автоклаве в сверхкритических

условиях. Полученные гидроксиды были прокалены в муфельной печи для получения оксидных систем.

Для нанесения активного компонента на поверхность носителя применяли метод адсорбционного нанесения. Носитель диспергировали в этиловом спирте, добавляли ЭДТА и раствор H_2PdCl_4 , перемешивали в течение часа. Затем смесь фильтровали, сушили и прокаливали в муфельной печи. Палладий восстанавливали в проточном реакторе в токе водорода. После синтеза $Pd/MgAlO_x$ исследовали в каталитическом дегидрировании пергидрофеназина. Синтезированные катализаторы были исследованы набором физико-химических методов анализа: низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, РФА, ПЭМ, РФЭС, ЭПР с использованием спиновых зондов, хемосорбция CO . Значения удельной поверхности аэрогельных носителей составляли 220-600 m^2/g . Средний размер частиц металлического палладия на оксиде магния составлял 10 нм, на оксиде алюминия 6 нм, на смешанной системе 4 нм.

Каталитическая активность палладийсодержащих систем исследовалась в реакции дегидрирования пергидрофеназина. С использованием газовой хроматографии оценивался состав реакционной смеси. На основании полученных данных предложены схема и механизмы реакции дегидрирования пергидрофеназина (рис.). Использование смешанной оксидной системы позволяет инициировать извлечение водорода из центрального кольца, несмотря на стерические затруднения. Это позволяет реакции протекать быстрее и более полно [6].

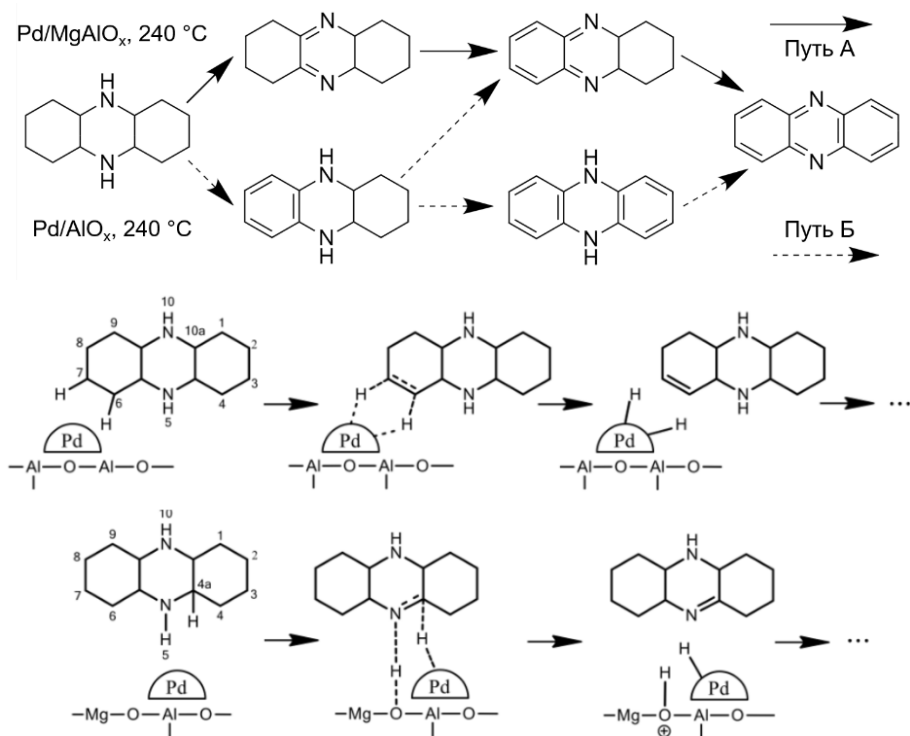


Рисунок – Различные пути и механизмы реакции дегидрирования пергидрофеназина в зависимости от типа используемого носителя

Палладийсодержащие катализаторы на основе аэрогельных смешанных систем с соотношением Mg:Al = 2:1, 1:1 и 1:2 обеспечивали выход по водороду 74-83% за 45 минут реакции и высокую селективность процесса (>99.5%). В ходе выполнения работы установлено, что аэрогельная структура носителя обеспечивает улучшенные характеристики пористой структуры, а добавка MgO способствует образованию основных центров, принимающих участие в реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Литература

1. Aakko-Saksa, P.T., Cook, C., Kiviaho, J., Repo, T., Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion. *Journal of Power Sources* 2018, 396, 803-823.
2. Zhu, Q.-L., Xu, Q., Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage. *Energy & Environmental Science* 2015, 8 (2), 478-512.
3. He, T., Pei, Q., Chen, P., Liquid organic hydrogen carriers. *Journal of Energy Chemistry* 2015, 24 (5), 587-594.
4. Ilyina, E.V., Bedilo, A.F., Veselov, G.B., Gerus, Y.Y., Shuvarakova, E.I., Stoyanovskii, V.O., Vedyagin, A.A., Comparative Study of Pd-Mayenite Catalysts Prepared via Aerogel Approaches. *Gels* 2022, 8 (12).
5. Fang, M., Sánchez-Delgado, R.A., Ruthenium nanoparticles supported on magnesium oxide: A versatile and recyclable dual-site catalyst for hydrogenation of mono- and poly-cyclic arenes, N-heteroaromatics, and S-heteroaromatics. *Journal of Catalysis* 2014, 311, 357-368.
6. Shitsov, D.M., Koskin, A.P., Stepanenko, S.A., Ilyina, E.V., Ayupov, A.B., Bedilo, A.F., Yakovlev, V.A., Hydrogen production by N-heterocycle dehydrogenation over Pd supported on aerogel-prepared Mg-Al oxides. *Catalysts* 2023, 13 (2).

ПРОЦЕСС ХЕМОСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ВОДОРОД И СЕРУ С СУПЕРАДИАБАТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ ХЕМОСОРБЕНТА

Загоруйко А.Н.¹, Микенин П.¹, Попов М.В.²

¹Институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия

²ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Санкт-Петербург, Россия
zagor@catalysis.ru

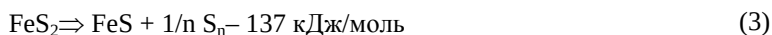
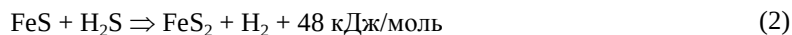
Разложение сероводорода на элементы по реакции



в настоящее время рассматривается как перспективный вариант получения водорода для нужд экологически чистой энергетики и производств экологически чистых топлив с одно-временным решением проблемы утилизации высокотоксичного H_2S . Однако, эта реакция имеет существенные равновесные ограничения, которые требуют для ее реализации сверх-высоких температур (более 1000 °C).

Работа посвящена разработке технологии разложения сероводорода на элементы с применением хемосорбционно-каталитического подхода [1], который включает в себя стадии хемосорбции H_2S на сульфидах переходных металлов (Fe, Co, Ni) с образованием поли-

сульфидов и водорода с периодической регенерацией хемосорбента при повышенной температуре с образованием серы:



Ранее в работе [2] было показано, что реакция (2) хорошо обусловлена в области низких температур, а реакция (3) при высоких температурах. Эксперименты [3] показали, что разделение этих стадий общей реакции в пространстве и времени дает возможность получать выход водорода и серы заметно выше формального равновесного предела для реакции (1). Моделирование технологической схемы [4] показало возможность достижения практического полного разложения H_2S на водород и серу при умеренных температурах (не более 600-650 °С) в двухреакторной схеме с реверсом потока. Существенным недостатком технологии явилось необходимость нагрева регенерирующего газа на стадии регенерации хемосорбента до высокой температуры (~600 °С), что приводило к высокой энергоемкости процесса, а также к потенциальным техническим сложностям при работе переключающих клапанов и других элементов схемы при такой температуре.

Для решения этой проблемы был предложен вариант описанного процесса, в котором регенерация хемосорбента производится с использованием кислорода. Исходно хемосорбент в этом процессе загружается в реактор в виде гранул оксида железа. Перед пуском слой сорбента прогревается в токе воздуха до ~300-400 °С, после чего в слой подают кислый газ, содержащий сероводород. Кислый газ подается с естественной температурой (например, 20-60 °С) без подогрева. В слое происходит реакция сульфидирования FeO :



В лобовом слое сорбента протекает два противонаправленных тепловых процесса: охлаждение нагретого сорбента при теплообмене с холодным потоком кислого газа и нагрев сорбента за счет тепловыделения протекающей на нем реакции (4). В результате температура сорбента на входе в слой снижается, но в более далекой от входа области слоя она начинает расти, что приводит к образованию в слое тепловой волны, медленно движущейся в направлении фильтрации кислого газа (рисунок).

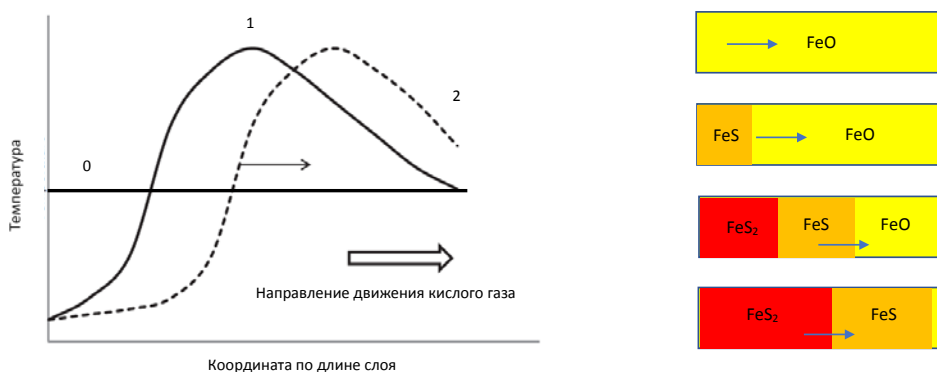


Рисунок – Профиль температур вдоль оси слоя сорбента-катализатора в пусковом режиме (слева) и распределение соединений Fe по длине слоя сорбента в различные моменты цикла (справа).
Направление фильтрации кислого газа через слой показано стрелками.

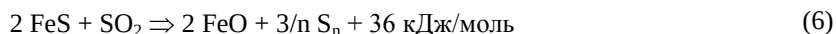
По мере накопления сульфида железа во входной части слоя, в этой части слоя начинается протекать реакция (2) с образованием водорода, которая также участвует в формировании тепловой волны. Важно, что такая тепловая волна обладает свойством суперadiaбатичности, то есть разность между максимальной температурой в ней и входной температурой газа может заметно превышать адиабатический разогрев протекающих реакций.

На рисунке 1 справа схематично показано распределение различных соединений железа по длине слоя в различные моменты времени. В начале цикла весь слой состоит из оксида железа, потом в нем возникает волна распространения FeS, затем следующая за ней волна распространения FeS₂. Все эти волны движутся сонаправленно направлению фильтрации кислого газа. Зона расположения FeO на выходе позволяет полностью поглощать весь сероводород, не прореагировавший с FeS в предшествующих частях слоя, что обеспечивает его полную конверсию. В итоге выходящий из слоя газ не содержит сероводорода, зато содержит водород и инертные компоненты кислого газа (пары воды, углекислый газ, углеводороды).

Для регенерации хемосорбента прекращают подачу кислого газа и начинают подачу в слой воздуха, причем направление подачи воздуха противоположно направлению подачи кислого газа. При этом во входной части слоя со стороны подачи воздуха протекает реакция окисления сульфида железа кислородом:

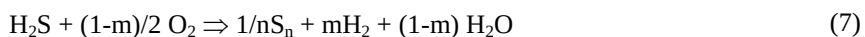


Как и в предыдущем случае, в слое происходит движение суперadiaбатической тепловой волны, однако, на этот раз она движется в обратном направлении, спутно направлению подачи воздуха в слой. За счет высокого теплового эффекта реакции (5) максимальная температура в такой волне может достигать 600-700 °С, что достаточно для эффективного разложения FeS₂ по реакции (3). Динамика движения тепловых и концентрационных волн в цикле регенерации схематично представлена на рисунке 2. При этом в центральной части слоя, помимо термического разложения дисульфида железа, может также протекать взаимодействие FeS с SO₂:



Эта реакция хорошо термодинамически обусловлена при низких и умеренных температурах, она позволяет минимизировать концентрации SO₂ на выходе слоя при регенерации.

Суммарное превращение в процессе описывается схемой:



Общий тепловой эффект процесса по уравнению (7) зависит от величины m. Суммарный нулевой тепловой эффект достигается при $m \approx 0.85$, то есть энергонеитральность процесса обеспечивается при выходе водорода на превращенный сероводород 85 %. При $m < 0.85$ выход водорода становится ниже, но при этом обеспечивается энергоизбыточность процесса. Наоборот, при $m > 0.85$ теоретически можно достигать выхода водорода выше 85 % за счет дополнительных энергозатрат.

Перенос энергии с энергоизбыточной стадии хемосорбции на энергодефицитную стадию регенерации производится за счет регенеративного теплообмена, то есть за счет накопления/расходования тепла в слое хемосорбента. Подвод внешней тепловой энергии требуется только при предварительном нагреве слоев сорбента во время пусковых процедур.

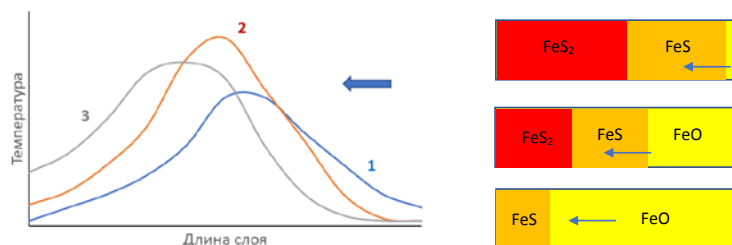


Рисунок 2 – Распределение температуры и содержания соединений Fe по длине слоя сорбента в различные моменты цикла окислительной регенерации. Направление фильтрации воздуха через слой показано стрелками.

Проведенные экспериментальные исследования подтвердили работоспособность предложенной технологической концепции. Предложенный процесс отличается низкой энергоемкостью, он не нуждается в постоянном использовании топливного газа и других внешних энергоресурсов (энергия требуется только на стартовый нагрев), а также использования иных ценных технологических ресурсов (технического азота) для регенерации хемосорбента.

Литература

1. Патент США №2979384, 1961.
2. A. Zagoruiko, *Catalysis Today*, V. 329, 2019, pp.171-176.
3. Zagoruiko A., Mikenin P. *Catalysis Today*, 378, 2021, pp.176-188.
4. Zagoruiko A., Mikenin P. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2022. V. 181. 109169:1-15.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ БЕТУЛИН-L-ГИСТИДИН-АРАБИНОГАЛАКТАН

Скурыдина Е.С.¹, Кузнецова С.А.¹, Мызь С.А.², Шахтштейнер Т.П.²

¹Институт химии и химической технологии СО РАН,
ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, e-mail: zenav@mail.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, e-mail: shah@solid.nsc.ru

Бетулин, тритерпеновый спирт ряда лупана, обладает широким спектром биологической активности [1]. Однако плохая растворимость бетулина в воде, составляющая $1,9 \times 10^{-3}$ мг/мл [2], ограничивает его использование в медицине.

Одним из перспективных методов, применяющихся в последнее время для улучшения растворения фармакологически активных веществ наряду с получением новых кристаллических форм - со-кристаллов, является получение со-аморфных систем, содержащих аморфные лекарственные вещества (ЛВ) вместе с со-формерами, стабилизирующими ЛВ в аморфном состоянии. В качестве со-формеров могут выступать аминокислоты, сахара, органические кислоты и др. [3]. Добавление третьего компонента в бинарную систему улучшает физико-химические свойства ЛВ и вносит вклад в его стабильность в аморфном состоянии. В качестве третьего компонента, как правило, используют полимеры. Добавление полимерного компонента к двойной со-аморфной системе приводит к ускоренному растворению ЛВ и образова-

нию пересыщенных растворов на более длительный период благодаря «парашютному» эффекту [4].

Одним из часто используемых со-формеров является L-гистидин. L-гистидин водорастворимая гетероциклической α -аминокислота, которая применяется при лечении ревматоидных артритов, язв и анемии, обладает антиоксидантными свойствами и т.д. [5].

Арабиногалактан (АГ) – водорастворимый природный полисахарид, содержащийся в ядровой древесине лиственницы сибирской, имеет низкую токсичность, обладает иммуномодулирующими и пребиотическими свойствами и может быть использован в качестве третьего компонента.

Целью данной работы является исследование возможности использования L-гистидина для получения тройной системы с бетулином и арабиногалактаном методом механоактивации.

В качестве исходных веществ использовали бетулин и АГ, полученные в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск), и L-гистидин (Panreac, Испания). Молекулярные структуры бетулина, L-гистидина и арабиногалактана представлены на рисунке 1.

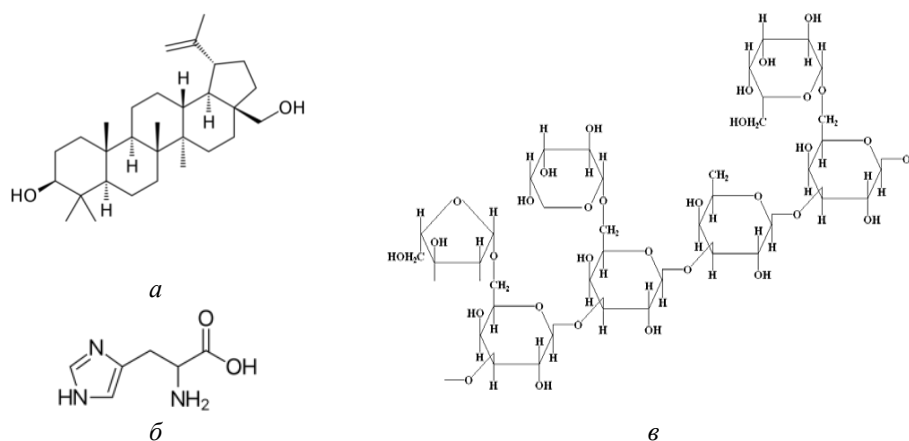


Рисунок 1– Молекулярные структуры бетулина (а),L-гистидина (б) и арабиногалактана (в)

Для получения композитов методом механической активации (МА) смесь бетулина с L-гистидином в молярном соотношении 1:1 измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 7 Premiumline с использованием размольных стаканов (объем 80 мл) и шаров из диоксида циркония (диаметр – 10 мм). Скорость размола – 800 об/мин. Первый цикл помола проводили в течение 5 минут, затем к смеси двух веществ добавляли диоксан в количестве 0,1 мл. Полученную пасту измельчали еще в течение 10 минут. Затем в смесь вносили арабиногалактан, и измельчение продолжали еще в течение 15 минут.

Идентификацию кристаллических фаз проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3. ИК-спектры снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) в области длин волн 400–4000 cm^{-1} .

На дифрактограммах (рис. 2) видно, что интенсивность рефлексов бетулина и L-гистидина значительно снижается, и большинство из них исчезает, что, по-видимому, связано с разупорядочением кристаллической структуры веществ и их встраиванием в структуру полимера с образованием аморфного композита.

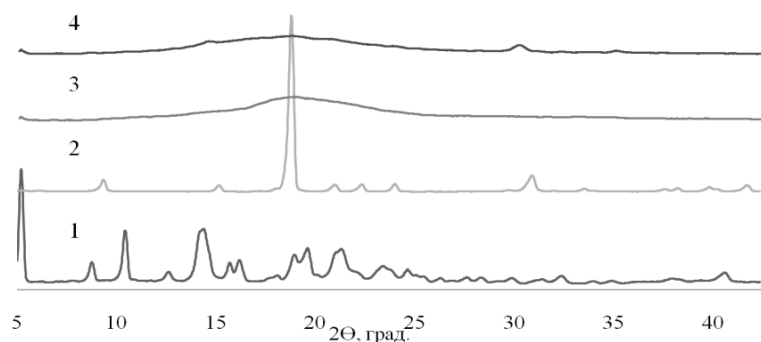


Рисунок 2 – Дифрактограммы исходных бетулина (1), L-гистидина (2), арабиногалактана (3) и механоактивированной в мельнице смеси бетулин-L-гистидин-АГ (4)

В ИК-спектрах (рис. 3) механически активированной смеси бетулин-L-гистидин-АГ наблюдаются изменения в области валентных колебаний гидроксильных групп ($3200-3500\text{ см}^{-1}$).

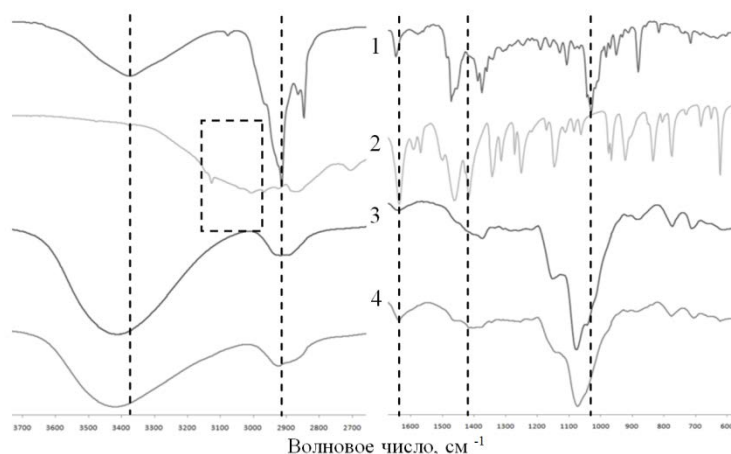


Рисунок 3 – ИК-спектры исходных бетулина (1), L-гистидина (2), АГ (3) и механически активированной в мельнице смеси бетулин-L-гистидин-АГ (4)

Зафиксированы изменения в виде исчезновения полос поглощения, характерных для NH_2 -группы (L-гистидин) в области $3000-3150\text{ см}^{-1}$ и для С-О группы в молекуле бетулина (1030 см^{-1}). При этом полосы поглощения при $1416, 1635\text{ см}^{-1}$, соответствующие COOH группе молекулы L-гистидина, проявляются также и в тройной смеси с бетулином и АГ. Данные изменения в ИК-спектре тройной системы свидетельствуют о взаимодействии бетулина и L-гистидина с АГ с образованием водородных связей между гидроксильными группами бетулина и арабиногалактана, а также между NH_2 -группой L-гистидина и OH -группами природного полимера.

Таким образом, показана возможность получения механокомпози́тов в тройной системе: бетулин-L-гистидин-АГ. При механической активации тройной системы происходит встраивание молекул бетулина и L-гистидина в структуру полимера. В дальнейшем планируется

исследование физико-химических свойств и стабильности полученных систем, а также их фармакологических свойств.

Ожидается, что, благодаря синергизму действия входящих компонентов, полученный композит будет проявлять лучшие противовоспалительные свойства, чем отдельные составляющие, и может быть использован для лечения гастритов, ревматоидных артритов и других заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 121031500180-8) и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект 121032500064-8).

Литература

1. Amiri S., Dastghaib S., Ahmadi M., et al. Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects. *Biotechnology Advances*. 2020. Vol. 38. Art. 107409.
2. Михайленко М.А., Шахтштейндер Т.П., Дребущак В.А., Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Болдырев В.В. Влияние механической обработки на свойства бетулина, диацетата бетулина и их смеси с водорастворимыми полимерами // *Химия природных соединений*. 2011. Т. 2. С. 211-214.
3. Liu J., Grohgan H., Löbmann K., Rades T., Hempel N.J. Co-amorphous drug formulations in numbers: Recent advances in co-amorphous drug formulations with focus on co-formability, molar ratio, preparation methods, physical stability, in vitro and in vivo performance, and new formulation strategies // *Pharmaceutics*. 2021. V. 13(3). P. 389.
4. Pacult J., Rams-Baron M., Chmiel K., et al. How can we improve the physical stability of co-amorphous system containing flutamide and bicalutamide? The case of ternary amorphous solid dispersions // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2019. V. 136. Art. 104947.
5. Wade A.M., Tucker H.N. Antioxidant characteristics of L-histidine // *Journal of Nutritional Biochemistry*. 1998. V. 9(6). P. 308-315.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 2-HYDROXY-3[3(4)-METHYL-CYCLOHEXEN-3-YL-ISOPROPYL]-5-ARYLKYLACETOPHENONE

Gurbanli U.R.¹, Hasanov A.A.¹, Rasulov Ch.K.², Haydarli G.Z.², Naghiyeva M.V.²

¹*Azerbaijan State Oil and Industry University, Azadliq ave., Baku, Azerbaijan, AZ 1020*

²*Institute of Petrochemical Processes named after Acad. Yu.G. Mamedaliev NAS of Azerbaijan, Khodzhalı ave., Baku, Azerbaijan Republic, AZ 1025
E-mail:gurbanli.ulviyya@mail.ru*

The results of arylalkylation of phenol with components of the 130–190 °C the liquid fraction of pyrolysis products (LFPP) in the presence of a modified zeolite-containing catalyst KN-30M are presented. In order to find the optimal conditions that ensure the maximum yield of p-arylalkylphenols, the effects of temperature, reaction time, molar ratio of the initial components, the amount of catalyst per yield of the target product, and the selectivity of the process have been studied. It was found that at a reaction temperature of 120 °C, a duration of 6 h, a molar ratio of phenol to LFPP of 1:3, and an amount of catalyst of 10 %, the yield of p-arylalkylphenol per taken phenol is 81.2 %, and the selectivity is 94.7 % for the target product. Chromatographic studies of LFPP before and after the reaction of arylalkylation of phenol showed that the unsaturated hydrocarbons styrene, α -methylstyrene, vinyltoluene, indene mainly enter into the reaction, while the concentration of styrene of FZhPP after the reaction decreases from 32.18 to 3.27 % α -methylstyrene from 5.96 to 1.15 %, vinyltoluene from 7.37 to 1.86 %, indene from 4.28 to 0.80 %. The obtaining p-

arylalkyl-phenol is consist of 95.4 % p- α -methylbenzylphenol. The reaction of p-arylalkylphenol with acetic acid (AA) in the presence of nanosized ZnCl_2 was synthesized 2-hydroxy-5-arylalkylaceto-phenone. As a result of the research, the optimal conditions for the acylation reaction were found: temperature 140 °C, reaction time 40 minutes, molar ratio of p-arylalkylphenol to acetic acid 1:2. Under the conditions found, the yield of the target product was 66.7 % of theory for the taken p-arylalkylphenol. The synthesized compound can be used as an inhibitor that increases the antioxidant stability of polystyrene used under conditions of exposure to both thermal and solar radiation.

References

1. Jiang T.S., Cheng J.L., Liu W.P., Fu L., Zhou X., Zhao Q., Yin H. Sulfuric acid functional zirconium (or aluminum) incorporated mesoporous MCM-48 solid acid catalysts for alkylation of phenol with tert-butyl alcohol. *J. Solid State Chem.* 2014. V. 218. P. 71-80. doi: 10.1016/j.jssc.2014.06.021.
2. Naghiyeva M.V. Synthesis of ethyl esters of 4 (4-hydroxyphenyl) - and 4'-methyl-4 (4-hydroxyphenyl) -cyclo-hexanecarboxylic acids and their aminomethylated derivatives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya.* 2020. V. 63. No. 4. P. 22-27 (in Russian). doi: 10.6060 / ivkkt.20206304.6096.
3. Agamaliyev Z.Z., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Nazarov I.G., Rzayeva N.Sh., Naghiyeva M.V. Synthesis of sterically hindered methylcycloalkylphenols and some features of their aminomethylation reaction with aminoethylnonylimidazoline. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya.* 2019. V. 62. No. 2. P. 17-24 (in Russian). doi: 10.6060/ ivkkt.20196202.5786.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ NaNO_2 - $x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$)

Шивцов Д.М.^{1,2}, Ильина Е.В.², Уваров Н.Ф.^{1,3,4}, Матейшина Ю.Г.^{3,4}

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

³Новосибирский государственный университет

⁴Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

e-mail: YuliaM@solid.nsc.ru

Разработка новых типов твердых электролитов для среднетемпературных электрохимических устройств-это актуальная задача ионики твердого тела. Для твердых электролитов характерно высокая механическая прочность, термическая стабильность, однако в то же время достаточно низкое значение ионной проводимости [1]. Переход к композиционным твердым электролитам типа «ионная соль-оксидная добавка» позволяет влиять на характеристики электролитов, варьируя состав и концентрацию инертной оксидной добавки. В качестве ионной соли предпочтительно использование солей щелочных металлов, что связано с их возможным практическим применением. В настоящее время внимание исследователей сосредоточено на поиске альтернативы литиевым электролитам, к которым относятся натриевые или калиевые электролиты. Например, NaNO_2 термически стабилен до 271 °C, что позволяет рассматривать его как потенциальную ионную соль в твердом композиционном электролите.

К оксидным добавкам предъявляются следующие требования: большая удельная поверхность, химическая и термическая устойчивость. Перенос ионов в таких системах происходит через межфазные границы [1]. Традиционно в качестве добавок используются такие нанокристаллические оксиды как MgO , SiO_2 , Al_2O_3 и др. Например, введение SiO_2

(средний диаметр пор ≈ 7 нм) в NaNO_2 приводит к увеличению значений проводимости в ~ 194 раза (до $\sigma = 7 \times 10^{-4}$ См/см при $T = 455$ К [2]).

В настоящей работе предлагается исследовать влияние оксидной добавки Al_2O_3 с различной удельной поверхностью на транспортные свойства NaNO_2 . Оксидные добавки синтезировались по аэрогельной технологии, использование которой позволяет получать нанокристаллические образцы, характеризующиеся развитой удельной поверхностью и пористой структурой [3]. Синтез композитов $(1-x)\text{NaNO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 200-440$ м²/г, $0 < x < 1$) в широком интервале концентраций проводили методом пропитки из предварительно активированного оксида алюминия при 500 °С. Затем исходные реагенты, взятые в стехиометрических соотношениях, тщательно перемешивались в агатовой ступке с последующим прогревом при 250 °С в течение 30 минут, операцию повторяли несколько раз.

Полученные композиты были исследованы комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ДСК и спектроскопия электрохимического импеданса). Для изучения транспортных свойств прессовали таблетки из композитов с двумя серебряными электродами. Электропроводность измеряли по двухэлектродной схемой в вакууме (5×10^{-2} мм рт.ст.) в диапазоне температур $35-225$ °С. Показано, что проводимость композитов во всей исследованной области составов ($0 < x < 1$) имеет ионный характер. С помощью гетерогенного допирования удается повысить значение проводимости до четырех порядков по сравнению с исходной солью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 121032500065-5; государственного задания ИК СО РАН, проект № 121011390054-1.

Литература

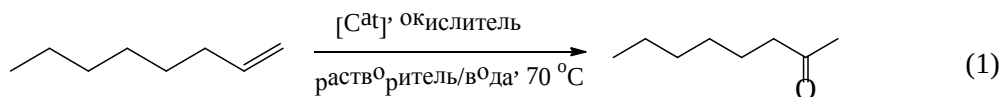
1. Уваров Н.Ф., Композиционные твердые электролиты. Издательство СО РАН, Россия, 2008, с. 258.
2. Korotkov L., Dvornikov V., Vlasenko M., Korotkova T., Naberezhnov A., Rysiakiewicz-Pasek E., *Ferroelectr.* 444 (2013) 100-106.
3. Ilyina E., Mishakov I., Vedyagin A., Cherepanova S., Nadeev A., Bedilo A., Klabunde K., *Micropor. Mesopor. Mater.* 160 (2012) 32-40.

ОКИСЛЕНИЕ ОКТЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЙ-ПОЛИМЕР

Тимуркызы А., Смагулова И.А., Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: azhartimurkyzy@gmail.com*

В настоящей работе нами проведены синтез и характеристика комплексов металл-полимер на основе на основе хлорида палладия(II), поливинилпирролидона (ПВП) и полиэтиленгликоля (ПЭГ). Комплексы были охарактеризованы методами кондуктометрического и потенциометрического титрования. Полученные полимер-металлические комплексы $\text{Pd(II)}\text{-ПВП}$ и $\text{Pd(II)}\text{-ПЭГ}$ были протестированы в качестве катализаторов в окислении октена-1 неорганическими окислителями (периодатом калия KIO_4 , броматом натрия NaBrO_3 , пероксодисульфатами натрия и калия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) в ДМСО и ДМФА в мягких условиях (70 °С, $P_{\text{N}_2} = 1$ атм) [1]. Конечные продукты анализировали газохроматографическим и масс-спектрометрическими методами.



Условия реакции и конверсия жидкофазного окисления октена-1 окислителями в водно-органических растворах в присутствии $\text{Pd}(\text{ПЭГ})_4\text{Cl}_2$ приведены в таблице. Выход октанона-1 (или н-гексилметилкетона) был установлен газохроматографическим методом анализа и составил 62-81 %, что ниже по сравнению с выходами в присутствии комплекс $\text{Pd}(\text{II})$ -ПВ.

Таблица

Окисление октена-1 по Вакер процессу в присутствии в растворах ДМСО- H_2O ^а

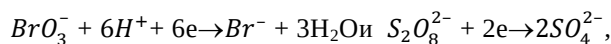
Опыт	Окислитель	Конверсия, %	Выход октанона-2, % ^б
Катализатор - $\text{Pd}(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2$			
1	NaBrO_3	97	97
2	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	98	98
Катализатор - $\text{Pd}(\text{ПЭГ})_4\text{Cl}_2$			
3	NaBrO_3	81	81
4	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	62	62

Примечание – а) условия реакции: октен-1 (1 ммоль), $\text{Pd}(\text{ПЭГ})_4\text{Cl}_2$ (0.057 ммоль), окислитель (3 ммоль), растворитель/вода (4:1, 10 мл), 120 мин, 70°C , $P_{\text{N}_2} = 1$ атм; б) выходы продуктов были определены методом ГХ анализа.

Выход конечного продукта определяли масс- и газохроматографическим методом. Конверсия октена-1 составила 62-98 %. Конечным продуктом реакции является октанон-2 (или н-гексилметилкетон). Были изучены стабильность катализатора и его состав после использования.

Наличие на масс-спектре чистого октанона-2 и октанона-2, выделенного из реакционного раствора, идентичных интенсивных пиков с m/z : 41, 43, 58, 85, 129, подтверждает образование октанона-2.

Согласно известным значениям окислительно-восстановительных потенциалов в качестве окислителей были выбраны NaBrO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Окисление $\text{Pd}(0)$ и восстановление BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ термодинамически разрешены, они протекают довольно легко и характеризуются отрицательными значениями ΔG° для этих процессов –88 и –197 кДж соответственно. Учитывая пере-ходы



следует отметить, что редокс-потенциал для окислителя $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2,010 В) выше, чем для NaBrO_3 (1,440 В) [2]. Рассчитанные значения свободной энергии свидетельствуют о том, что восстановление $\text{Pd}(\text{II})$ октеном-1 разрешено термодинамически.

Были проведены опыты по изучению стабильности катализатора и результаты приведены на рисунке 1. Было замечено, что каталитическая активность PdCl_2 снижается значительно, тогда как в этой системе показано, что $\text{Pd}(\text{ПВП})_3\text{Cl}_2$ можно использовать по меньшей мере пять раз.

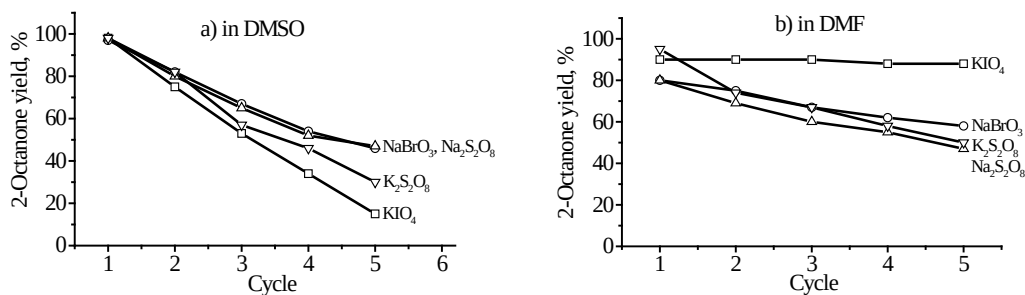


Рисунок 1– Опыты на стабильность каталитических систем Pd(ПВП)₃Cl₂-Сокат в ДМСО (а) и ДМФА (б)

Различия в ИК-спектрах ПВП и в комплексе ПВП-PdCl₂ в результате донорно-акцепторного взаимодействия между атомом Ов полимерном лиганде ПВП и ионами металлов - комплексообразователей [3]. ИК-спектр свежего комплекса ПВП-PdCl₂ до опыта и после него приведены на рисунке 2. ИК-спектры содержат полосы с 3402 см⁻¹, характерные для ПВП. Карбонильная группа в комплексе ПВП-PdCl₂ характеризуется пиком при 1646 см⁻¹. После эксперимента он слегка смещается до 1652 см⁻¹ в комплексе ПВП-PdCl₂. ИК-спектр используемого катализатора ПВП-PdCl₂ содержит полосу при 808,81 см⁻¹, характерную для BrO₃⁻ аниона.

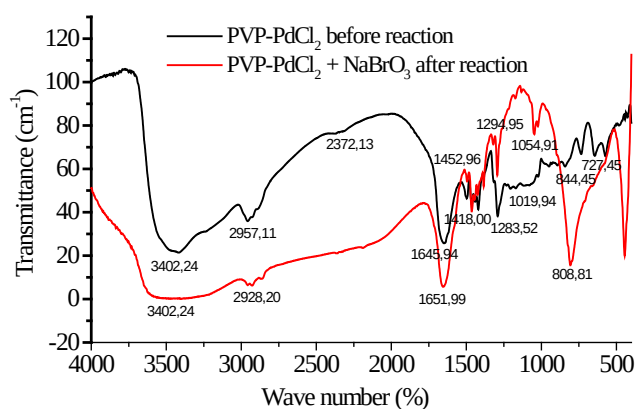


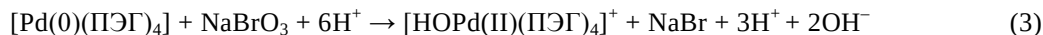
Рисунок 2– ИК спектры свежего и использованного катализатора

Процессы протекают по окислительно-восстановительному механизму и состоят из двух ключевых этапов, аналогичному в присутствии системы Pd(II)(ПВП) [4]: восстановление Pd(II)(ПЭГ) октенем-1 до Pd(0)(ПЭГ) с образованием октанона-2 и окисление Pd(0)(ПЭГ) до Pd(II)(ПЭГ) окислителем. В гипотетических уравнениях реакции окисления (уравнения 2-4) монозвено ПЭГ обозначает один связанный с полимерами пирролидоновый лиганд, координированный с палладием.

Активация



Окисление броматом, протонирование



Диссоциация одного ПЭГ лиганда



Таким образом, синтезированные комплексы металл-полимер изучены методами потенциометрии, кондуктометрии, масс- и ИК-спектроскопией. Они были протестированы в реакции окисления октена-1 в анаэробных условиях.

Литература

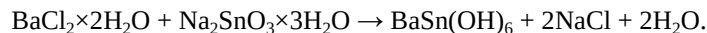
1. Акбаева Д.Н., Бакирова Б.С., Кадиркулова Г.А., Зитцман Х. Изучение каталитических свойств комплекса палладий-поливинилпирролидон в реакции окисления октена-1 // Сборник тезисов III международной Российско-Казахстанской школы-конференции «Химические технологии функциональных материалов». – Новосибирск, 2017. – С. 35-38.
2. Моисеев И.И. π -комплексы в жидкофазном окислении олефинов. – М.: Наука, 1970. – 242 с.
3. Moharram M.A., Khafagi M.G. Application of FTIR spectroscopy for structural characterization of ternary poly(acrylic acid)–metal–poly(vinylpyrrolidone) complexes // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – Vol. 105, № 4. – P.1888-1893.
- Akbayeva D.N., Bakirova B.S., Seilkhanova G.A., Sitzmann H. Oxidation of octene-1 in the presence of palladium-polyvinylpyrrolidone complex // Bull. Chem. Reac. Eng. Cat. – 2018. – Vol. 3. № 13. – P. 560-572.

СИНТЕЗ СТАННАТА БАРИЯ BaSnO_3 ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА BaSn(OH)_6

Логинов А.В., Апарнев А.И.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
loginov@corp.nstu.ru

Наряду с известными оксидными материалами на основе SnO_2 , модифицированные оксидами металлов ($\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ и др.), обладающие широким спектром функциональных свойств, станнат бария также широко применяется в качестве анодных материалов для Li-ионных батарей, электродных материалов для суперконденсаторов, сенсоров, катализаторов, сегнетоэлектрических и сверхпроводящих материалов [1, 2]. Синтез данных материалов проводят керамическим, механохимическим или гидролитическим способами. В данной работе показана возможность получения монофазного станната бария путём термического разложения двойного гидроксида бария–олова, который был синтезирован по реакции:



По данным рентгенофазового анализа в результате реакции образуется смешанный гидроксид, порошковая дифрактограмма которого соответствует фазе гидроксостанната бария BaSn(OH)_6 с кубической элементарной решеткой (параметр $a = 0,7761 \text{ \AA}$).

Показано, что в результате термической обработки двойного гидроксида $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ при 600 °С образуется станнат бария BaSnO_3 , который имеет кубическую симметрию и относится к типу перовскита с параметром решетки $a=4,114 \text{ \AA}$.

Термолиз порошка $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при $T_{\text{max}} = 265 \text{ °C}$ и потерей массы ~15 %, что количественно согласуется с теоретическим значением (15,1%) для реакции:



Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (FSUN–2023–0008).

Литература

1. Yasser H., Rodriguez-Paez, J.E., Gutierrez R.M. Structural and optical study of perovskite nanoparticles MSnO_3 (M = Ba, Zn, Ca) obtained by a wet chemical route // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 266. 124557.
2. Loginov A.V., Mateyshina Y.G., Aparnev A.I., Uvarov N.F. Synthesis of $\text{BaSnO}_3/\text{SnO}_2$ nanocomposites as heterogeneous additive for composite solid electrolytes // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 1660–1664.

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МИСКАНТУСА В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИМЫХ И ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Черепанова К.С.^{1,2}, Медведева Т.Б.¹, Жужгов А.В.¹, Громов Н.В.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

²*Новосибирский государственный технический университет
e-mail: gromov@catalysis.ru*

Стремительное истощение ископаемых углеводородов стимулирует развитие интереса к переработке альтернативных источников сырья. Наиболее перспективным видом альтернативных источников получения ценных продуктов является растительная биомасса, для которой характерен высокий ежегодный прирост и возобновляемость. Из растительного сырья или его компонентов можно получить широкий ряд ценных химических продуктов, такие как многоатомные и низшие спирты, органические кислоты, фурановые производные. 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) является фурановым производным и его относят к молекулами-платформами для получения биотоплив и октан-повышающих добавок. 5-ГМФ можно получать путем каталитического гидролиза-дегидратации растительных отходов (например, солома и шелуха овса, жом сахарных и жмых масленичных культур) или «энергетической культуры» – мискантуса, которая произрастает на бросовых полях непригодных для земледелия.

Данная работа направлена на исследование превращения целлюлозы, выделенной из мискантуса, в 5-ГМФ в присутствии растворимых и твердых кислотных катализаторов.

В работе были приготовлены твердые кислотные катализаторы (9 образцов) на основе диоксида циркония ZrO_2 -СВЧ, приготовленные методом СВЧ-обработки предшественника нитрата циркония (IV) (AcrosOrganics). При синтезе ZrO_2 -СВЧ варьировались следующие параметры: мощность излучения, время и температура обработки. В работе также использовались растворимые каталитические системы, такие как минеральные (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) и органические (HCOOH , CH_3COOH) кислоты. Системы на основе диоксида циркония исследо-

ваны комплексом физико-химических методов (низкотемпературной адсорбцией N_2 , РФА, рН суспензии). Удельная площадь поверхности образцов находилась в диапазоне 13-178 м²/г. Методом РФА показано, что образцы ZrO_2 -СВЧ-1(2/3/4/6) имеют кристаллическую структуру, представленную моноклинной и тетрагональной фазами, а остальные образцы ZrO_2 -СВЧ имеют рентгеноаморфную структуру. Параметр поверхностной кислотности оценен по значению рН суспензии. Значения рН суспензии для катализаторов ZrO_2 -СВЧ составили 1,9-6,6.

В ходе проведенной работы определен количественный состав компонентов мискантуса. Содержание основных компонентов, целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина составило 49, 28 и 20 мас.% соответственно. Также обнаружены минеральные и смолистые соединения в количестве 6 и 0,8 мас.% соответственно. Предварительная обработка субстрата включала в себя промывку мискантуса от сорных примесей и активацию в планетарной мельнице 10-30 минут (образцы Ми-0(30)). С целью удаления лигнина из субстрата была проведена окислительная делигнификация образцов Ми-0(30). Методика адаптирована под недревесное сырье путем оптимизирования параметров: температуры реакции – 100 °С, гидромодуль – 26, содержание катализатора сульфата марганца (II) – 1 мас. %, концентрация H_2O_2 и CH_3COOH – 6 и 25 мас.% соответственно. Так, была получена серия образцов целлюлозосодержащего продукта (ДМи-0(30)), где образец ДМи-10 содержал наименьшее количество лигнина после делигнификации (9 мас. %). После отделения твердого целлюлозного продукта от варочной смеси, раствор исследован методом ВЭЖХ с предварительной дериватизацией 2,4-динитрофенилгидрозином. В варочном растворе определен выход моно-сахаридов, составивший 20 мас. %. Преимущественно гемицеллюлозы в варочном растворе представлены ксилозой.

Образец ДМи-10 был подвергнут дополнительной пероксощелочной отбелке (ДОМи-10). После такой обработки содержание лигнина в образце ДОМи-10 составило 1 мас. %.

Все наработанные образцы нативного мискантуса Ми-0(30) и целлюлозосодержащего продукта ДМи-0(30), ДОМи-10 целлюлозы исследованы методами РФА, ИК-спектроскопии. Согласно полученным данным РФА, индекс кристалличности (ИК) для образцов Ми-0(30) находился в диапазоне 73-76 %. После окислительной делигнификации ИК для образцов ДМи-0(30) увеличивается до 82 %. Показано, что время механической обработки слабо влияет на показатель ИК. ИК-спектры образцов целлюлозных продуктов содержат полосы при 3600-3200, 2900, 1430, 1370, 1320 и 890 см⁻¹, характерные для целлюлозы. В образцах ДМи-10(30) и ДОМи-10 интенсивность полосы в области 1502 см⁻¹, характеризующей валентные колебания $C=C$ ароматических колец и внеплоскостное колебание $C-O$ арильной группы в остаточном лигнине, существенно снижается.

Приготовленные каталитические системы на основе диоксида циркония, а также катализаторы растворимых минеральных (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) и органических ($HCOOH$, CH_3COOH) кислоты были испытаны в процессе гидролиза-дегидратации образцов целлюлозы, выделенных из мискантуса. Наибольшей эффективностью образования 5-ГМФ обладал образец ZrO_2 -СВЧ-9. В присутствии данного катализатора и образца целлюлозы ДОМи-10 удается получить глюкозу и 5-ГМФ с выходами до 5 и 7 мас. % соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№22-23-01012)

Литература

1. Chernyshev V. M., Kravchenko O. A., Ananikov V. P. Conversion of plant biomass to furan derivatives and sustainable access to the new generation of polymers, functional materials and fuels // Russian Chemical Reviews. – 2017. – Т. 86, № 5. – С. 357-387.
2. Cherepanova K.S., Gromov N.V., T.B. M. Environmentally Friendly Hydrolysis-Dehydration of Oat Husk and Its Main Components into 5-Hydroxymethylfurfural and Furfural in the Presence of Solid and Soluble

Acid Catalysts // В сборнике Catalysis: from science to industry : Proceedings of VII International scientific school-conference for young scientists.–ТГУ,2022.– С.97. – 2022.

3. Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Chudina A. I., Kuznetsov B. N. Experimental and Mathematical Optimization of the Peroxide Delignification of Larch Wood in the Presence of MnSO_4 Catalyst // Catalysis in Industry. – 2020. – Т. 12, № 3. – С. 265-272.

4. Пат. 2370532 РФ. МПК С 12 N 1/20. Способ ферментации растительного материала и культивирования бактерий, экстракт ферментированного растительного материала, порошок экстракта ферментированного растительного материала и их применение / Г.И. Сомы. Заявлено 22.09.2004; Опубл. 10.02.2008, Бюл. №29. – 32 с.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ СИНТЕЗОМ, В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ

Костюков А.И., Зайцева Н.А., Нашивочников А.А., Снытников В.Н.

*Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск
ant.kostyukov@mail.ru*

На сегодняшний день значительная часть мирового рынка промышленных катализаторов дегидрирования легких алканов приходится на $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы, что делает актуальным дальнейшее повышение их каталитических характеристик. Одним из таких способов улучшения каталитических свойств является наноструктурирование активного компонента катализатора. Сложность изучения влияния размера на свойства оксидных наноразмерных материалов во многом связана с выбором подходящего метода синтеза для получения катализаторов и носителей, отличающихся лишь размером наночастиц. Нами предлагается использовать метод лазерного испарения для синтеза нанокomпозитных $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов [1, 2]. Благодаря изменяемым условиям синтеза можно получать широкий набор модельных оксидных катализаторов и носителей одинаковой морфологии со схожим фазовым и химическим составом, отличающихся лишь размером наночастиц.

В данной работе метод лазерного синтеза был использован для приготовления нанокomпозитных $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с контролируемым размером частиц от 4.8 до 14.8 нм.

Целью работы являлось установление взаимосвязи между размерами частиц $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов и их каталитическими характеристиками в реакции дегидрирования изобутана.

Нанокomпозитные $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 масс.% Cr) катализаторы с размерами частиц 4.8, 5.8, 9.9, 12.7, 13.7 и 14.8 нм были получены методом лазерного испарения в атмосфере He с использованием CO_2 -лазера согласно [1, 2]. Давление в испарительной камере варьировали от 0.03 до 0.9 атм. для получения нанокomпозитов с различным средним размером частиц. Приготовленные образцы были охарактеризованы РФА, РФЭС, СЭМ, ПЭМВР, ЭСДО, ФЛ-спектроскопией и другими физико-химическими методами.

Морфология $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных при низких давлениях, представлена ограниченными частицами. При этом, катализаторы, полученные при давлениях выше 0.1 атм. в основном представлены слабо агломерированными сферическими частицами. Вследствие особенностей синтеза и различий в теплофизических свойствах отдельных компонентов $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов при лазерном синтезе образуются высокодисперсные частицы Cr_2O_3

на поверхности Al_2O_3 , как показано на рисунке. Полученные значения удельной поверхности образцов лежат в широком диапазоне значений от 111 до 343 $\text{м}^2/\text{г}$.

Методом РФЭС были обнаружены элементы алюминия, хрома и кислорода. В спектре $\text{Cr}2p$ исследованных образцов наблюдается дублет $\text{Cr}2p_{3/2}$ – $\text{Cr}2p_{1/2}$. Энергия связи $\text{Cr}2p_{3/2}$ составляет 577.1-577.3 эВ, что типично для хрома в состоянии Cr^{3+} и соответствует частицам Cr_2O_3 нанесенных на Al_2O_3 . В спектре $\text{Cr}2p$ образцов не наблюдается пиков в районе 580 эВ, что указывает на отсутствие заметной концентрации Cr^{6+} . На основании проведенных исследований было показано, что именно высокодисперсные Cr_2O_3 кластеры отвечают за каталитические характеристики полученных катализаторов.

Активность катализаторов исследовали в реакции дегидрирования изобутана в стационарном слое катализатора в проточном микрореакторе. Активность свежеприготовленных катализаторов определяли при атмосферном давлении и температуре 550 °С. Перед тестированием каталитических свойств свежеприготовленные образцы нагревали в токе азота (16.7 мл/мин) до температуры реакции и выдерживали в атмосфере азота один час для десорбции воды с поверхности катализатора. Затем в качестве сырья в реактор подавали изобутан ($\text{WHSV} = 7.4 \text{ h}^{-1}$) в течение 10 минут. После дегидрирования катализаторы регенерировали от отложений кокса в смеси воздуха и азота с объемным отношением 1:1 (16.7 мл/мин) и температуре реакции. В последующих циклах дегидрирование-регенерация тестирование каталитических свойств образцов проводилось при температурах 560 °С. В экспериментах перед тестированием каталитической активности предварительное восстановление катализаторов не проводилось. Основным продуктом дегидрирования изобутана является изобутен ($i\text{-C}_4\text{H}_8$). Согласно полученным данным на свежеприготовленных образцах при уменьшении удельной поверхности от 343 до 111 $\text{м}^2/\text{г}$, когда средний диаметр частиц увеличивается от 4.8 до 13.7 нм, наблюдается почти двукратное падение конверсии от 30.5 до 16.0 % и уменьшение селективности от 93.1 до 88.5 %. Выходы кокса для данной серии образцов после 10 минут дегидрирования различались мало и составляли 0.3-0.6 мол.%. Согласно полученным данным в серии свежеприготовленных катализаторов отношение содержаний алкенов к алканам в продуктах реакции снижается с 0.41 до 0.18 при увеличении среднего размера частиц от 4.8 до 14.8 нм. Этот факт свидетельствует об уменьшении дегидрирующей способности свежее-приготовленных образцов при увеличении размеров их частиц.

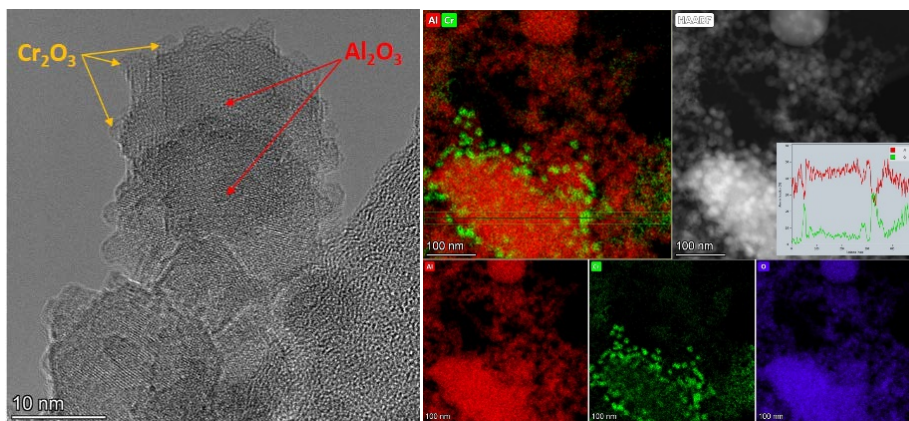


Рисунок – Снимок ПЭМВР и распределение элементов Al, O и Cr в $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе

Методом РФЭС были обнаружены элементы алюминия, хрома и кислорода. В спектре Cr2p исследованных образцов наблюдается дублет Cr2p3/2 – Cr2p1/2. Энергия связи Cr2p3/2 составляет 577.1-577.3 эВ, что типично для хрома в состоянии Cr³⁺ и соответствует частицам Cr₂O₃ нанесенных на Al₂O₃. В спектре Cr2p образцов не наблюдается пиков в районе 580 эВ, что указывает на отсутствие заметной концентрации Cr⁶⁺. На основании проведенных исследований было показано, что именно высокодисперсные Cr₂O₃ кластеры отвечают за каталитические характеристики полученных катализаторов.

После чередования циклов регенерация-дегидрирование (окисление-восстановление) размерный эффект приобретает менее выраженный характер по сравнению со свежеприготовленными катализаторами. Так, при изменении удельной поверхности от 343 до 129 м²/г падение конверсии составляло не более 5-6 %, селективности – 1-2 %. При дальнейшем уменьшении удельной поверхности от 129 до 111 м²/г наблюдался небольшой рост конверсии изобутана. Селективность по продуктам крекинга на свежеприготовленных катализаторах возрастает почти в два раза: с 6.6 до 11.2 мол. %, при уменьшении удельной поверхности образцов от 343 до 120 м²/г. В циклах с регенерацией значение селективности по продуктам крекинга изменяется не значительно.

Результаты исследования стабильности каталитических свойств наноккомпозитных Cr₂O₃-Al₂O₃ катализаторов показали, что по крайней мере в течение 40 циклов дегидрирование-регенерация для образца с минимальным в серии средним размером частиц 4.8 нм степень превращения и выход целевого продукта уменьшились не значительно, селективность по изобутену практически не изменилась.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-19-00429).

Литература

1. Kostyukov A.I., Baronskiy M.G., Larina T.V., Snytnikov V.N., Zaitseva N.A. et al. Laser vaporized CrO_x/Al₂O₃ nanopowders as a catalyst for isobutane dehydrogenation // Materials Characterization. – 2020. – №169. – 110664. – P. 1–14.
2. Kostyukov A.I., Zaitseva N.A., Baronskiy M.G., Nashivochnikov A.A., Snytnikov V.N. Catalytic activity of laser-synthesized CrO_x/Al₂O₃ nanocatalysts with different particle sizes in isobutane dehydrogenation // J. Nanopart. Res. – 2022. – Vol. 24, № 7 (144). – P. 1–13.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Аубакиров Е.А., Исакова Р.А., Наренова С.М.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Устойчивый рост потребления oleфинов требует применение дешевого и доступного сырья для их получения и создание эффективных технологий их производства [1].

Пропилен является одним из самых важных сырьевых материалов в органической синтетической и нефтехимической промышленности. Он является основным продуктом для производства пропиленоксида, изопропилового спирта, акролеина, акрилонитрила, акриловой кислоты, ацетона, полипропилена и т.д. Использование сжиженного нефтяного газа (СНГ) в производстве oleфиновых углеводородов [2] одним из перспективных процессов переработки попутных газов.

Для получения олефинов применяются различные катализаторы. В настоящее время одним из основных направлений в нефтеперерабатывающей промышленности является производство подходящих катализаторов с использованием природных минералов.

Целью работы является создание катализаторов на основе местного сырья (15/85 мас. %): тайжузгенского цеолита и таганского бентонита с добавлением хрома и никеля, а также изучение их физико-химических свойств, каталитической активности, изменения в C_3 - C_4 -углеводородах.

В качестве первичного сырья в баллоне используется сжиженный нефтяной газ состава: пропан 5 %, бутан 15 %, изобутан 80 %. Для получения олефинов в процессе переработки сжиженного нефтяного газа были получены новые катализаторы: 2 % Cr/цеолит + глина, 2 % Ni/цеолит + глина, 2 % Cr-Ni/цеолит + глина.

Первоначальные алюмосиликаты предварительно измельчали и обрабатывали 1М раствором NH_4Cl , для замены кислотной части катализатора активной формой, в колбе с круглым дном с 3-кратной водной ванной в течение 6 часов. Образец сушили до постоянной массы при 100 °С.

Промотор катализатора вводили путем абсорбции водных растворов $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и непрерывно перемешивали до образования массы теста. Промотор состоял из 2 % хрома и никеля на массу катализатора. Катализаторы гранулируют в размерах 2-3 мм.

Образцы изучали с помощью ИК-спектроскопии для определения состава первичного и активированных цеолитов на спектрометре UR-20 400 – 4400 cm^{-1} . В результате анализа в первичном ИК-спектре природных цеолитов в абсорбционных полосах в 2360,81 cm^{-1} и 1031,54 cm^{-1} наблюдались кислотные центры Льюиса, а у активированных в зоне 1056,98 cm^{-1} и 652,80 cm^{-1} .

В результате анализа полос поглощения в спектре катализатора (2 % Cr/цеолит+глина) отмечено, что они наблюдаются в области 1028,14 cm^{-1} и 645,69 cm^{-1} , в 2 % Ni/цеолитно-глинистых катализаторах в области 1007,02 cm^{-1} , 662,03 cm^{-1} и 632,85 cm^{-1} , для катализатора (2 % Cr-Ni/цеолит + глина) – в области 1007,01 cm^{-1} , 670,22 cm^{-1} и 635,75 cm^{-1} .

Каталитические свойства полученных катализаторов изучали при атмосферном давлении в реакторе со стабильным слоем катализатора. Каталитический реактор соединен с газовым счетчиком через реометрию. Условия процесса: давление, температура, объемная подача, длительность сырья контролируются регулярно. Скорость сырой подачи определяли в соответствии с объемом катализатора в реакторе и регулировали с помощью реометра.

Количественный анализ газообразных и жидких углеводородов проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000» с помощью программы обработки результатов «Хроматэк-Аналитик» [2, 10]. Изменения в составе газовой смеси наблюдались при применении катализаторов 2 % Cr/цеолит + глина и 2 % Cr-Ni/цеолит+глина. Наибольшее количество пропилена наблюдается при использовании катализатора 2 % Cr/цеолит + глина. При проведении конверсии были получены и жидкие продукты.

Степень конверсии СНГ и образования продуктов реакции зависит от температуры, которая в случае применения катализатора 2 % Cr / цеолит + глина при изменении температуры от 500 до 600 °С без присутствия водяного пара увеличивается от 8,7 до 61,8 %. В этих условиях наблюдался и высокий выход пропилена (21,5 %).

При степени превращения на катализаторе 2 % Cr-Ni / цеолит + глина, равном 32,5 %, выход пропилена составил 8,4 %. Конверсия при применении катализатора 2 % Ni/цеолит + глина достигает 39,5 %, а выход пропилена - 10,5 %.

Таким образом, были разработаны модифицированные соединениями хрома и никеля катализаторы на основе тайжугзгенского цеолита и таганского бентонита (15,85 мас. %): 2 % Cr/цеолит + глина, 2 % Ni/цеолит + глина, 2 % Cr-Ni/цеолит + глина.

Отмечена относительно высокая активность катализатора 2 % Cr/цеолит + глина в получении пропилена при переработке сжиженного нефтяного газа.

Литература

1. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья // НефтеГазоХимия. 2016. № 2. С. 38-46
2. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Вайсбеккер М.С., Егорова Л.А. Конверсия попутных нефтяных газов C₃-C₄ на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисидами состава Mo-P-Co // Успехи современного естествознания. 2017. № 7. С. 7-11; URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36469> (дата обращения: 04.05.2023).

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ «КЕДР». 20 ЛЕТ НА РЫНКЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ОГНЕЗАЩИТЫ

Рябов С. Н.

Директор ООО «ПО Химцентр», п. Озерный, Новосибирская область

На протяжении 20 лет основным направлением развития объединения является разработка и производство материалов марки «КЕДР» для «пассивной огнезащиты».

В научно-испытательном центре объединения трудятся первоклассные специалисты, исследователи, химики-технологи. Новые химические технологии широко используются для промышленного выпуска огнезащитных материалов для защиты стальных, железобетонных конструкций, инженерных систем.

На сегодня внедрены в производство 9 сырьевых полупродуктов, которые заменили европейское сырьё. Это позволяет нам делать надёжную огнезащиту и конкурировать по ценам. Вся продукция сертифицирована по межгосударственному техническому регламенту ТР ЕАЭС 043/2017.

Мы осуществляем экспорт нашей продукции в Казахстан и Сербию и успешно конкурируем с иностранными производителями.

В докладе даны определения применяемых в мире материалов, общие представления их использования для защиты строительных конструкций. Разобраны особенности нормативной документации для России и Казахстана.

В докладе будет приведён короткий обзор по новым материалам, внедрённым в производство в последнее время.

СОДЕРЖАНИЕ

Уважаемые участники конференции!	5
Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. Негэнтропия и неравновесные фазовые превращения	6
Гафаров Ш.А., Алиева Н.М., Мамедов Е.Е., Гамзаева Г.Н., Алиева А.А., Гасымова Ф.И. Исследование растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислот в метаноле методом ПМР	7
Гаджизаде С.М., Абдуллаева Н.Р., Аббасов В.М. Модификация оксиэтилированных нонилфенолформальдегидных смол циклическими азотсодержащими компонентами	9
Акимжанова Х.Г., Сабитова А.Н., Мусабаяева Б.Х. Химико-экологическая характеристика природной грязи озера Мойылды	10
Коледова Е.С., Тюменцева А.Д., Юхин Ю.М. Основной карбонат висмута – активный компонент противоязвенного лекарственного препарата	13
Алдаберген А.М., Балакаева Г.Т., Алдабергенов М.К., Каленова А.С. Гуматофосфаты натрия и калия	15
Дмитриев А.И., Дмитриева М.С. Функциональные нанопроволоки диамагнитно-разбавленных сверхсильных магнитов $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$	17
Sailau Z.A., Almas N.Z., Toshtay K., Aldongarov A.A. Quantum chemical study of the biofuel purification process using natural deep eutectic solvents	20
Sailau Z.A., Toshtay K. Insight into hydrogenation of sunflower oils at the atomistic level	20
Абдрашилова А.К., Байдулла Д.Р. Каталитические характеристики и оптимизация процесса гидродеароматизации модельного соединения	23
Ортикова С.С. Переработка забалансовой фосфоритной руды на аммофосфат и его физико-химические свойства	24
Хамдамова Ш.Ш., Карабаева М.И. Изучение пористости угольного адсорбента, полученного из шишек сосны	27
Мирсалимова С.Р., Карабаева М.И. Исследование морфологической характеристики биосорбента на основе сосновой шишки	28
Квашин В.И., Дудина Д.В., Ухина А.В., Новоселов А.Н. Взаимодействия в системах Al-Fe и Al-Fe ₆₆ Cr ₁₀ Nb ₅ B ₁₉ и свойства спеченных композитов	31
Filatova N.V., Kosenko N.F., Sidorenko I.N. MAS NMR study of the zhuravliny log kaolin	33
Тожиев Р.Ж., Кадирова Н.Б. Коллоидно-химические свойства полученных мажеобразных и пастообразных моющих средств	36
Gusev A.A., Raevski I.P., Shevchenko N.S. Synthesis methods of lead indium tantalate PbIn _{1/2} Ta _{1/2} O ₃ with perovskite structure	38
Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М., Каирбеков А.Ж., Абилямжинова Д.З. Биологическая доступность гуминовых кислот низкоминерализованных сульфидных грязей	39
Малиновская Т.Д., Жек В.В. Синтез глицин-нитратным методом нанопорошков в системе In-Dy-O	42
Ондар А.А., Дудин Д.В., Григорьева Т.Ф., Ухина А.В., Есиков М.А., Анисимов А.Г., Ляхов Н.З. Сплавы Cu-10 мас.% Al, полученные методами электроискрового и традиционного спекания: особенности структурообразования и свойства	45

<i>Федоров Н.А., Улихин А.С., Уваров Н.Ф.</i> Полимерные твердые электролиты на основе полиуретановых эластомеров	47
<i>Жанбырбаева Л.Д., Смагулова Н.Т., Каирбеков Ж.К.</i> Получение синтетического пека из антраценовой фракции каменноугольной смолы	50
<i>Каирбеков Ж.К., Есеналиева М.З., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М., Каирбеков А.Ж.</i> Совместная гидрогенизация Талдыкольского угля и Киинского сланца	53
<i>Аркаченко В.В., Поваляев П.В., Жаркова М.А.</i> Плазменная переработка технологического асфальта в присутствии металлов	55
<i>Барышева А.С., Шутилов Р.А.</i> Получение трис-ацетилацетоната индия из индия (III) азотнокислого	59
<i>Джафаров Р.П., Расулов Ч.К., Алекперова И.И., Агамалиев З.З., Манафова А.Р.</i> Оптимизация процесса алкилирования фенола циклодимером изопрена в присутствии катализатора КУ-23 на установке непрерывного действия	62
<i>Manabayeva A.M., Tungatarova S.A., Murzin D. Yu.</i> Ni-M-Al catalysts (M = Ce, Mg) of dry reforming of methane	64
<i>Дроздова А.В., Пинаков Д.В.</i> Синтез интеркалированных соединений фторированного графита с бромом	67
<i>Максимович Е.Ю., Овчинникова С.Н., Александрова Т.П.</i> Влияние ионного состава раствора на изолирующие свойства нанопленок алкантиолов на золотом электроде	70
<i>Майорова В.Ю., Синельникова Ю.Е.</i> Синтез углеродных материалов пиролизом меламина-формальдегидных смол с использованием твердого темплата	71
<i>Зеленцов Д.О., Петрова Ю.Ю., Коробкин А.В., Иванова А.А., Черемисин А.Н., Шаненков И.И., Пак А.Я., Матейшина Ю.Г.</i> Влияние анионного поверхностно-активного вещества на стабильность наночастиц в водных растворах	72
<i>Шуптубаева А.Т., Жанбырбаева Л.Д., Смагулова Н.Т., Каирбеков Ж.К.</i> Переработка каменноугольной смолы	76
<i>Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В., Матейшина Ю.Г.</i> Гидрофильные молекулярно-импринтированные фенол-амино-формальдегидные смолы	78
<i>Гайнутдинов И.И., Уваров Н.Ф.</i> Структура и подвижность ионов вблизи контакта фаз $[N(C_4H_9)_4]BF_4 / (110)Al_2O_3$: исследование методом молекулярной динамики	79
<i>Айбасова Ж.К., Смагулова Н.Т., Каирбеков Ж.К.</i> Получение жидкого топлива из каменноугольной смолы	81
<i>Дудина Д.В., Восмерилов С.В., Григорьева Т.Ф., Девяткина Е.Т., Ухина А.В., Маркушин В.В., Ковалева С.А., Ляхов Н.З.</i> In situ синтез карбидов тантала в медной матрице и получение композиционных материалов методом электроискрового спекания	83
<i>Сайдилда Г.Т.</i> Гидропереработка н-алканов и нефтяных фракций на модифицированном алюмооксидном катализаторе $CoO-MoO_3-La_2O_3-P_2O_5-ZSM-MCM-Al_2O_3$	86
<i>Григорьева Т.Ф., Девяткина Е.Т., Ковалева С.А., Ухина А.В., Дудина Д.В., Восмерилов С.В., Жорник В.И., Витязь П.А., Ляхов Н.З.</i> Механохимическое формирование карбида титана в матрице никеля	90
<i>Лавренова Л.Г.</i> Исследование характера спин-кроссовера в комплексах железа(II) с производными 2,6-бис(1Н-имидазол-2-ил) пиридина	92
<i>Непочатов Ю.К., Плетнев П.М., Гудыма Т.С.</i> Пасты для трафаретного и пленочного методов нанесения металлизационных покрытий на корундовую керамику	95
<i>Непочатов Ю.К., Плетнев П.М., Гудыма Т.С.</i> Технология металлизации керамики AlN	97

<i>Никитин К.А., Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А.</i> Влияние модифицирующих добавок на удельную площадь поверхности механохимически синтезированных никелевых катализаторов	101
<i>Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Крутская Т.М., Семенов А.О.</i> Изготовление композиционной керамики на основе карбида бора, модифицированной добавками диборидов титана и циркония	102
<i>Туктин Б.Т., Шоганбек Д.Е.</i> Гидропереработка модельных углеводородов и вакуумного газойля на модифицированных СоМо (W) катализаторах	103
<i>Григорьева Т.Ф., Восмериков С.В., Удалова Т.А., Ухина А.В., Ковалева С.А., Девяткина Е.Т., Витязь П.А., Ляхов Н.З.</i> Влияние условий механической активации на формирование монокарбида ниобия	104
<i>Агишев А.Т., Агишева А.А., Кенесова З.А.</i> Получение гидрогелевых полимерных композиций на основе хитозана	107
<i>Герус Ю.Ю., Ильина Е.В., Бедило А.Ф.</i> Синтез и характеристика наноразмерного алюмината кальция	110
<i>Белобаба А.Г.</i> Извлечение меди из отработанных персульфатных растворов производства печатных плат	113
<i>Копбаева М.П., Тюлюбаев З.М., Леонова Л.А.</i> Использование наномембран в технологии переработки природного урана на предприятиях Казахстана.....	115
<i>Мустакова А., Смағұлова Н.Т.</i> Улучшение эксплуатационных свойств битума	117
<i>Ochilov S., Shakirzyanova G., Esanov R., Matchanov A.</i> Synthesis derivatives of 5-fluorouracil	119
<i>Ваширина В.В., Овчинникова С.Н., Александрова Т.П.</i> Влияние спиртов с разной длиной углеводородного радикала на процессы самоорганизации алкантиолов на поверхности металлов.....	122
<i>Nurlan A., Konuspaev S.R., Abildin T.S.</i> Hydrogenation of benzene to cyclohexane on Rh/C catalysts.....	124
<i>Шевченко Н.С., Гусев А.А.</i> Механохимический синтез системы $Pb_2MgWO_6-Pb_3Fe_2WO_9$ с использованием высокоэнергетической механохимической активации.....	126
<i>Муянов К.Д., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А.</i> Исследование процесса переработки биомассы в кипящем слое катализатора.....	129
<i>Жаксылыкова Д.Р., Джумадилов Т.К.</i> Создание селективных к ионам скандия интерполимерных систем на основе промышленных гидрогелей	130
<i>Краснов Д.А., Толочко Б.П., Жданок А.А., Кортаева З.А., Бердникова Л.К.</i> Исследование влияния добавок марганца на свойства гексаалюминатов бария.....	136
<i>Сасыкова Л.Р., Досумова Б.Т., Илмуратова М.С., Мұқталы Д., Шакиева Т.В., Байжомартов Б., Сасыкова А.Р., Абильдин Т.С.</i> Разработка наноструктурных катализаторов для очистки воды от органических примесей, в том числе фенольных соединений.....	139
<i>Алексеев Д.В., Матейшина Ю.Г., Уваров Н.Ф.</i> Функционализация наноалмазов как способ влияния на транспортные свойства композитов на их основе	142
<i>Алексеев Д.В., Тянь Я., Хуснутдинов В.Р., Уваров Н.Ф.</i> Синтез литиевых твердых электролитов со структурой граната	143
<i>Ахмадулина Ю.А.</i> Модификация фторированных углеродных нанотрубок азотсодержащими группами для применения в газовых сенсорах	144
<i>Висурханова Я.А., Иванова Н.М., Соболева Е.А., Бейсенбекова М.Е.</i> Влияние полиэтиленгликоля на фомирование Fe-Cu-композитов из феррита меди (II).....	145

<i>Глазов Н.А., Загоруйко А.Н.</i> Нестохастическая стохастическая молекулярная реконструкции состава сложных углеводородных смесей	148
<i>Голяшова К.Е., Глазов Н.А., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.</i> Стекловолоконистые катализаторы в процессах очистки газовых выбросов от CO, NO и C ₃ H ₈	150
<i>Макарова С.В., Еремина Н.В., Бородулина И.А., Булина Н.В.</i> Термическая стабильность магний-замещенного гидроксипатита, полученного механохимическим методом	152
<i>Антропова К.А., Черкасова Н.Ю.</i> Влияние технологии спекания на свойства материалов системы Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , содержащих исходные добавки оксидов CaO, CeO ₂ , La ₂ O ₃	156
<i>Ятыгин В.А., Доровских С.И.</i> Получение и физико-химический анализ дикетонатов кобальта(II) для МОСVD.....	158
<i>Амбрасовская Е.П., Ларичкина Н.И.</i> Сравнительная характеристика эффективности защитного экрана почвы при разливе нефти и нефтепродуктов	161
<i>Лопатин С., Елышев А., Загоруйко А.</i> Исследование интенсивности массообмена в структурированных микроволокнистых катализаторах методом гидродинамического моделирования	164
<i>Tashmukhambetova Zh.Kh., Aubakirov Y.A., Sassykova L.R., Zhakirova N.K., Konysbaeva M.O.</i> Processing of polymer carbon-containing waste with molybdenum-containing zeolite hydrogenation catalysts.....	167
<i>Нуртазина Н.Д., Ажигулова Р.Н., Уваров Н.Ф.</i> Выщелачивание халькозина в пероксидсодержащих щелочных растворах глицина	170
<i>Вострикова Ю.О., Жуков С.А., Купрюшкин М.С.</i> Изучение оптимальных условий для получения метансульфониламидофосфат-модифицированных олигонуклеотидов в рамках автоматического твердофазного амидофосфитного синтеза	173
<i>Кутимская Е.К., Тимакова Т.Е., Тимакова Е.В.</i> Синтез глутаратов висмута(III) для медицины	174
<i>Сидоров И.Е., Пономарёва В.Г.</i> Синтез полимерных среднетемпературных электролитов и изучение их физико-химических свойств.....	177
<i>Тимакова Е.В., Афонина Л.И., Дребущак Т.Н.</i> Спектроскопические исследования сукцинатов висмута(III).....	179
<i>Круглова М.С., Тимакова Т.Е., Тимакова Е.В.</i> Синтез и термические превращения малонатов висмута(III)	182
<i>Ельсукова С.Н., Ницакова А.Д., Федосеева Ю.В., Окотруб А.В.</i> Бромированный пористый углеродный материал для изготовления электродов электрохимических суперконденсаторов.....	184
<i>Аршавская П.В.</i> Синтез и изучение ряда твердых растворов в системе двойных комплексных солей [Pt(NH ₃) ₅ Cl][Rh _x Ir _{1-x} (NO ₂) ₆], как перспективных предшественников для получения триметаллических сплавов Pt-Rh-Ir	185
<i>Киселева Н.Н., Уваров Н.Ф.</i> Синтез композитных материалов на основе смеси МХенов	186
<i>Гордина Н.Е., Гуцин А.А., Гусев Г.И., Севергина Е.С.</i> Каталитическая система на основе вермикулита промотированного диоксидом циркония для очистки воды.....	188
<i>Дик Д.В., Гудыма Т.С., Филиппов А.А.</i> Керамика В ₄ C-CrB ₂ , синтезированная с использованием нановолокнистого углерода	190
<i>Kenessova A.K., Rakhym A.B., Zhaksybay B.B., Seilkhanova G.A.</i> Physicochemical study of the effect of NH ₄ Cl modification of zeolite for Na ⁺ and K ⁺ removal from saline water.....	193

<i>Забелина А.И., Афонина Л.И.</i> Осаждение соединений висмута аминокислотой из хлорнокислых растворов.....	196
<i>Бушуева Е.Г., Турло Е.М., Шыырап Е.И.</i> Коррозионностойкость и износостойкость хромоникелевой стали после модифицирования Fe и В	198
<i>Юргин А.Б., Руктуев А.А.</i> Структура и свойства композиционных покрытий на основе высокоэнтропийного сплава, упрочненного частицами карбида хрома	200
<i>Никулина В.С., Крутский Ю.Л., Россохач Е.В.</i> Изучение основных свойств сырого и прокаленного нефтяного кокса	203
<i>Крутских С.С., Зеленина Л.Н., Видулова Е.С.</i> Синтез, строение и термодинамическое исследование летучего комплекса магния с пентафторпропионолацетонатным лигандом	205
<i>Тимакова Т.Е., Тимакова Е.В., Афонина Л.И.</i> Получение β - Bi_2O_3 высокой чистоты термическим разложением тартратов	207
<i>Антонов И.М., Михайленко М.А., Шахтинейдер Т.П., Мызь С.А., Зеликман М.В., Ельцов И.В., Кузнецова С.А., Брызгин А.А.</i> Порошковый сополимер хитозана с акриламидом: электронно-лучевой синтез, структура и свойства	210
<i>Assylbekov Y.B., Kassymkhan K., Tungatarova S.A.</i> Process of catalytic reforming of methanol into Hydrogen-containing fuel mixtures	212
<i>Tyutenov K.S.</i> Catalytic preparation of hydrogen by dehydrogenation of polycyclic organic compounds	215
<i>Dauzhanova D.N., Rakhym A.B., Seilkhanova G.A.</i> A new composite material based on kaolinite clay and polyvinylpyrrolidone as an adsorbent, drug carrier and releaser of diclofenac.....	216
<i>Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф.</i> Темплатный синтез мезопористых углеродных материалов в различных средах.....	219
<i>Роечко Е.А., Поляков Н.Э., Метелева Е.С.</i> Растворимость и мембранная проницаемость твердых дисперсий никлозамида, полученных путем механохимической обработки.....	220
<i>Тлеубекова Ж.М.</i> Разработка состава и технологии получения крема с экстрактом ромашки аптечной (<i>Matricaria recutita</i> L.).....	222
<i>Куц М.Г., Максимова Т.А., Первилов А.В., Пустовалов А.В., Серкова А.Н., Шелепова Е.В., Бауман Ю.И., Мишаков И.В.</i> Синтез углеродных нановолокон на многокомпонентном катализаторе NiFeCrCu, полученном методом электровзрыва проволок	225
<i>Синицына О.А., Уваров Н.Ф., Хуснутдинов В.Р., Зима Т.М.</i> Сравнение методов сольвотермального синтеза и механохимической активации, применяемых для получения наноразмерных частиц LiFePO_4	228
<i>Sailau A.G., Ospanova A.K., Rakhmatullayeva D.T.</i> Obtaining antibacterial coatings on textile products for medical purpose by the method of multilayer assembly	230
<i>Ризницкий А.Е., Шуваракова Е.И., Бедило А.Ф., Милушина А.С.</i> Синтез и исследование сульфатированных Al_2O_3 и майенита	231
<i>Баннов А.Г.</i> Углеродные наноматериалы для газовой сенсорики	234
<i>Стригуновская А.В., Шутилов Р.А.</i> Синтез, анализ и исследование трис-ацетилацетоната скандия	234
<i>Alimbek A.E., Bekissanova Zh.B., Ospanova A.K.</i> Modification of diatomite as a carrier of drugs.....	237
<i>Zhaksylykova G.Zh., Bolatkyzy N., Bulybayev M.Y., Orynassar B.K., Appaz A.N., Beibitbek G.K.</i> Investigation of the activity of catalytic systems based on Ni and Co complexes in hydroalkoxycarbonylation reactions	239

<i>Коковкин В.В.</i> Пастовые электроды в исследовании редокс-свойств неорганических комплексных соединений.....	242
<i>Bekissanova Zh.B., Ospanova A.K.</i> Synthesis and characterization of composites based on natural adsorbents and silver nanoparticles.....	243
<i>Нагиева М.В., Расулов Ч.К., Велибекова Э.Р.</i> Циклоалкилирование фенола в присутствии гетерогенных катализаторов.....	244
<i>Рустамов С.Т., Расулов Ч.К., Ризаева Л.Ф.</i> Некоторые особенности реакции алкилирования фенола с тримером пропилена в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора	247
<i>Шатинова М.И., Джафарова У.Ш.</i> Аминсодержащие соединения пропаргилового ряда в качестве присадок к смазочным маслам.....	248
<i>Seidulayeva A.A., Ospanova A.K., Rakhmatullayeva D.T.</i> Development conditions for the obtaining of antibacterial films on the surface of surgical threads.....	250
<i>Шатинова М.И., Гараева А.Р., Мамедова Г.М., Нагиева Ш.Ф., Гаджиева Л.Й.</i> Синтез функциональных производных 3-алкил(арил)-5-аминометилизоксазола	251
<i>Дробяз Е.А., Андрюшкина В.Е.</i> Формирование коррозионностойких покрытий с использованием технологии высокоскоростной наплавки	252
<i>Таласбаева Н.С., Байжуманова Т.С., Xanthopoulou G.G., Тунгатарова С.А.</i> Каталитическое окисление метана в синтез-газ.....	255
<i>Расулов Ч.К., Шахмурадов С.Т., Маммедова А.М., Гейдарли Г.З., Мовсумова А.Х.</i> Взаимодействие пара-хлорфенола с циклодимерами изопрена в присутствии цеолитсодержащего катализатора.....	258
<i>Низовский А.И., Бельская О.Б., Шмаков А.Н., Куликов А.В., Бухтияров В.И.</i> Материал для производства водорода из воды на основе активированного алюминия. Получение, утилизация продуктов реакции.....	260
<i>Жылқыбек М., Байжуманова Т.С., Сасс А.С., Тунгатарова С.А., Xanthopoulou G.G.</i> Закономерности стабилизации фазы активного компонента оксидных катализаторов вглубоком окислении метана	263
<i>Баранов Д.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.</i> Исследование сравнительной кинетики глубокого окисления летучих органических соединений на платиновых стекловолоконистых катализаторах	267
<i>Перебейнос А.А., Гуровский В.В., Яценко Д.А., Мищенко Т.И., Громов Н.В.</i> Разработка композиционных материалов на основе оксидов $MeFe_2O_4$ ($Me - Cu, Mn, Mg, Co$) и целлюлозы для глубокого каталитического пероксидного окисления фенола в водной среде.....	269
<i>Знаменицкова С.Е., Новгородцева О.Н., Бушуева Е.Г.</i> Композиционные покрытия на основе никеля, полученные из сульфатно-хлоридного электролита	271
<i>Коваленко И.С., Новгородцева О.Н., Бушуева Е.Г.</i> Никельсодержащие композиционные покрытия, полученные из сульфатного электролита	272
<i>Гладышева Д.И., Новгородцева О.Н., Бушуева Е.А.</i> Исследование коррозионной стойкости титановых сплавов в фосфатно-солевых растворах	274
<i>Turysbekova T., Kubekova S., Dalbanbay A.</i> A polyaniline electrode modified with a copper-phenanthroline complex.....	275
<i>Стебницкий И.А., Матейшина Ю. Г., Уваров Н.Ф.</i> Синтез и исследование физико-химических свойств твердых композиционных электролитов на основе $(C_4H_9)_3CH_3NBF_4$ и наноалмазов	279

<i>Amantaiuly K., Zhusupova A.</i> Improving the technology of extracting zinc from industrial zinc waste.....	280
<i>Зажигалов С.В., Елышев А.В., Загоруйко А.Н.</i> Изучение адсорбционно-каталитического процесса для очистки газов в многосекционных системах методом математического моделирования	283
<i>Русейкина А.В., Султанов Б.Ф., Данилова И.Н., Самойлова И.И., Григорьев М.В., Куликова М.В., Иванцов М.И., Елышев А.В.</i> Переработка оксида углерода на каталитических системах на основе никеля и соединений лантана	285
<i>Тултбеков Е.Д., Дауренбек М.А.</i> Об исследовании физико-химических свойств смешанного сульфида ZnIn.....	287
<i>Корешкова Д.А., Симакова И.Л.</i> Разработка композитного катализатора никель-цеолит-бентонит для каскадного синтеза ментола из цитраля	290
<i>Даминов А.С., Юхин Ю.М., Спирин К.Э.</i> Гидрометаллургическое разделение свинца и висмута при переработке висмутистого свинца.....	293
<i>Zhumadilova Y.S., Ospanova A.K., Bekissanova Zh.B.</i> Modification of kaolin as a carrier of drugs.....	296
<i>Черенков И.А., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Тимофеева М.Н., Громов Н.В., Пармон В.Н.</i> Исследование процесса гидролиза-окисления мискантуса в муравьиную кислоту в присутствии растворимых Mo-V-P гетерополикислотных катализаторов	298
<i>Шивцов Д.М., Степаненко С.А., Ильина Е.В., Коскин А.П., Бедило А.Ф.</i> Палладий-содержащие катализаторы на основе аэрогельных MgO, Al ₂ O ₃ и их смешанных систем для реакций дегидрирования азотсодержащих циклов	300
<i>Загоруйко А.Н., Микенин П., Попов М.В.</i> Процесс хемосорбционно-каталитического разложения серводорода на водород и серу с суперадиабатической окислительной регенерацией хемосорбента	302
<i>Скурыдина Е.С., Кузнецова С.А., Мызь С.А., Шахтинейдер Т.П.</i> Получение механо-композитов в тройной системе бетулин-L-гистидин-арабиногалактан	305
<i>Gurbanli U.R., Hasanov A.A., Rasulov Ch.K., Haydarli G.Z., Naghiyeva M.V.</i> Synthesis and properties of 2-hydroxy-3[3(4)-methyl-cyclohexen-3-YL-isopropyl]-5-arylkylaceto-phenone	308
<i>Шивцов Д.М., Ильина Е.В., Уваров Н.Ф., Матейшина Ю.Г.</i> Исследование транспортных свойств композитов NaNO ₂ -xAl ₂ O ₃ (0 < x < 1)	309
<i>Тимуркызы А., Смагулова И.А., Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н.</i> Окисление октена-1 в присутствии комплексов палладий-полимер.....	310
<i>Логинов А.В., Апарнев А.И.</i> Синтез станната бария BaSnO ₃ термическим разложением двойного гидроксида BaSn(OH) ₆	313
<i>Черепанова К.С., Медведева Т.Б., Жужгов А.В., Громов Н.В.</i> Гидролитическое превращение целлюлозы мискантуса в ценные химические соединения в присутствии растворимых и твердых кислотных катализаторов	314
<i>Костюков А.И., Зайцева Н.А., Нашивочников А.А., Снытников В.Н.</i> Каталитические свойства нанокомпозитных St ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ катализаторов, полученных лазерным синтезом, в реакции дегидрирования изобутана в зависимости от размера наночастиц.....	316
<i>Аубакиров Е.А., Исакова Р.А., Наренова С.М.</i> Катализаторы переработки углеводородного сырья на основе природных минералов	318
<i>Рябов С.Н.</i> Огнезащитные материалы «Кедр». 20 лет на рынке профессиональной огнезащиты	320

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Материалы IX Международной Российско-Казахстанской
научно-практической конференции**

г. Новосибирск, 25-27 мая 2023 г.

Ответственный редактор *А.И. Апарнев*

Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 17.05.2023. Формат 70 × 100 1/16. Бумага офсетная. Тираж 100 экз.
Уч.-изд. л. 26,44. Печ. л. 20,5. Изд. № 122. Заказ № 159. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20