



**МАТЕРИАЛЫ X МЕЖДУНАРОДНОЙ
РОССИЙСКО-КАЗАХСТАНСКОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»,
ПОСВЯЩЕННОЙ 90-ЛЕТИЮ ОБРАЗОВАНИЯ
КАЗАХСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО
УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ**

Алматы, Казахстан, 25–26 апреля, 2024 г.



НАО КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ
ФАКУЛЬТЕТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, КАТАЛИЗА И НЕФТЕХИМИИ

МАТЕРИАЛЫ X МЕЖДУНАРОДНОЙ РОССИЙСКО-КАЗАХСТАНСКОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»,
ПОСВЯЩЕННОЙ 90-ЛЕТИЮ ОБРАЗОВАНИЯ
КАЗАХСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ
Алматы, Казахстан, 25–26 апреля, 2024 г.

Алматы
Қазақ университеті
2024

УДК 66

ББК 35

М 34

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель Оргкомитета

Туймебаев Ж.К. – д.фил.н., проф., Председатель Правления- Ректор НАО «КазНУ им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан

Заместители председателя Оргкомитета

Галеева А.К. – к.х.н., асс. проф., декан факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аубакиров Е.А. – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии, катализа и нефтехимии КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Уваров Н.Ф. – д.х.н., профессор кафедры химии и химической технологии Новосибирского государственного технического университета, Новосибирск, Россия

Члены Оргкомитета

Батаев А.А. – д.т.н., проф., ректор НГТУ, Новосибирск, Россия

Отто А.И. – к.т.н., проректор НГТУ, Новосибирск, Россия

Ляхов Н.З. – академик РАН, советник РАН, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

Немудрый А.П. – д.х.н., член-корр. РАН, директор ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

Баннов А.Г. – д.х.н., проф., Новосибирск, Россия

Крутский Ю.Л. – д.х.н., проф., Новосибирск, Россия

Загоруйко А.Н. – д.т.н., в.н.с., ФИЦ ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

Апарнев А.И. – к.х.н., доц. зав. кафедрой ХХТ НГТУ, Новосибирск, Россия

Abbas Qamar – PhD, асс. проф., Технический университет, Грац, Австрия

Оспанова А.К. – д.х.н., проф., КазНУ им. аль-Фараби, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Тунгатарова С.А. – д.х.н., проф., ИТКЭ им. Д.В. Сокольского, КазНУ им. аль-Фараби, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Акбаева Д.Н. – д.х.н., доц., КазНУ им. аль-Фараби, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Ташмухамбетова Ж.Х. – к.х.н., доц., КазНУ им. аль-Фараби, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Сасыкова Л.Р. – к.х.н., проф., КазНУ им. аль-Фараби, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Тоштай К. – PhD, и.о. асс. проф., КазНУ им. аль-Фараби, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Бәкірова Б.С. – PhD, ст. препод., КазНУ им. аль-Фараби, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Локальный комитет

Смагулова Н.Т. – к.х.н., доц., КазНУ им. аль-Фараби, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Жаксылыкова Г.Ж. – к.х.н., доц., кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Жусупова А.К. – к.х.н., доц., кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Усипбекова Е.Ж. – PhD, и.о. доц., кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Алишева Ж.Н. – PhD, и.о. доц., кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

Супиева Ж.А. – PhD, и.о. доц., кафедра физической химии, катализа и нефтехимии, Алматы, Казахстан

М 34 Материалы X международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов», посвященной 90-летию образования Казахского национального университета имени аль-Фараби Алматы, Казахстан, 25-26 апреля, 2024 г. – Алматы: Қазақ университеті, 2024. – 233 с.

ISBN 978-601-04-6697-5

Сборник содержит материалы X-Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов», состоявшейся очно на факультете химии и химической технологии КазНУ им.аль-Фараби и в режиме онлайн в Алматы 25 – 26 апреля, 2024 г. Работа конференции была приурочена к 90-летию образования КазНУ им.аль-Фараби. На конференции были заслушаны пленарные и секционные доклады ученых, профессорско-преподавательского состава, докторантов, магистрантов вузов и исследователей в области катализа, физической химии, нефтехимии, материаловедения из Казахстана, России, Узбекистана, Марокко. Тематически доклады были разделены на 2 секции: Секция 1. Научные основы получения функциональных материалов. Разработка процессов синтеза, модификации и изготовления функциональных материалов. Секция 2. Каталитические процессы в нефтехимии, нефтепереработке и переработке органических материалов. Большое число презентаций было также представлено на Стендовой секции конференции. Сборник может быть полезен магистрантам, бакалаврам и докторантам химических специальностей вузов, а также ученым и специалистам в области нефтепереработки и нефтехимии, катализа, физической химии, материаловедения, нефтегазового дела, органической химии, химической технологии органических и неорганических веществ.

ISBN 978-601-04-6697-5

© КазНУ имени аль-Фараби, 2024

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИЦИЙ

Акбаров Х.И., Каттаев Н.Т.

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека
akbarov_kh@rambler.ru

Разработка и исследование наноматериалов является актуальной проблемой современного материаловедения. Качественный прорыв в направлении создания новых функциональных материалов с управляемыми свойствами связан с развитием методов синтеза наноматериалов. Наиболее интересным и перспективным подходом к созданию функциональных наноматериалов является золь-гель технология. Известно, что основу классического золь-гель процесса составляют реакции гидролиза, оляции и оксоляции прекурсоров в растворах с последующими стадиями появления новой фазы и образования геля или осадка. Лидером мирового рынка наноматериалов являются золь-гель процессы нанодисперсного кремнезема и в наиболее законченном виде данный процесс реализуется в золь-гель технологиях его производства. В последние годы, помимо классических схем, разработаны различные варианты золь-гель процессов, позволяющие получать разнообразные материалы, что достигается проведением процесса в присутствии темплатов и стабилизаторов, в качестве которых применяются поверхностно-активные вещества. Установлено, что нанокпозиционный материал возможно получить в виде монолита, пленки или волокна. Структурно-морфологические характеристики нанокпозиционного материала можно регулировать как соотношением фаз, так и добавлением темплатов в процессе синтеза. Среди нанокпозиционных материалов следует выделить «гибридные» сетчатые нанокпозиции. В гибридном нанокпозиционном материале помимо того, что одна из фаз имеет нанометровый размер, присутствует также химическое взаимодействие между функциональными группами фаз. На кафедре физической химии Национального университета Узбекистана на основе золь-гель технологий синтезированы и изучены физико-химические и термодинамические свойства гибридных композиционных наноматериалов диацетатцеллюлоза (ДАЦ)-кремнезем, хитозан-кремнезем и полиакрилонитрил (ПАН)-кремнезем (рис.1). Золь-гель методом синтезирован амфифильный кремнезем, получены его композиции с эфирами целлюлозы и изучены физико-химические и термодинамические свойства [1].

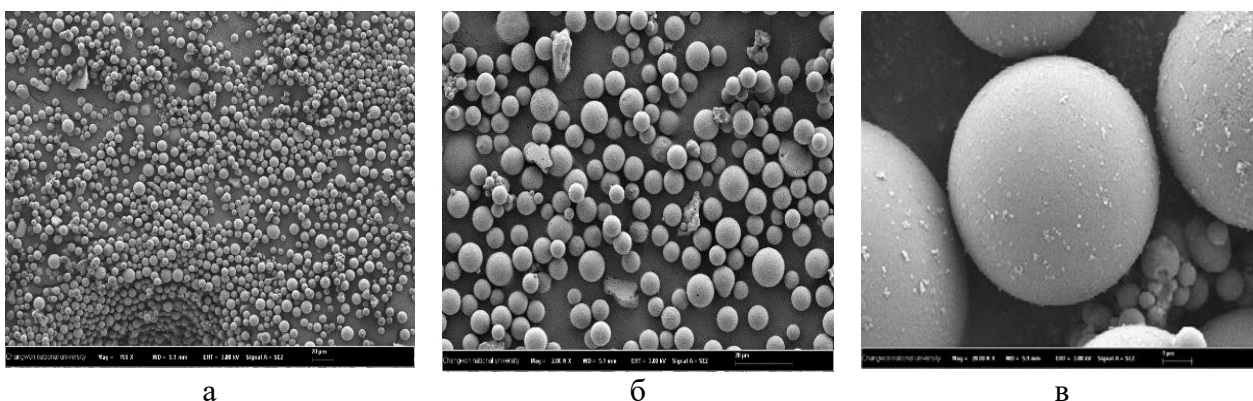


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии гранулированного ПАН-кремнеземного композита при соотношении ПАН: кремнезем 1:2 в присутствии глицерина (синтез методом микрокапсулирования) (увеличение - $\times 700$ (а), $\times 2000$ (б), $\times 10\,000$ (в) и $\times 20\,000$)

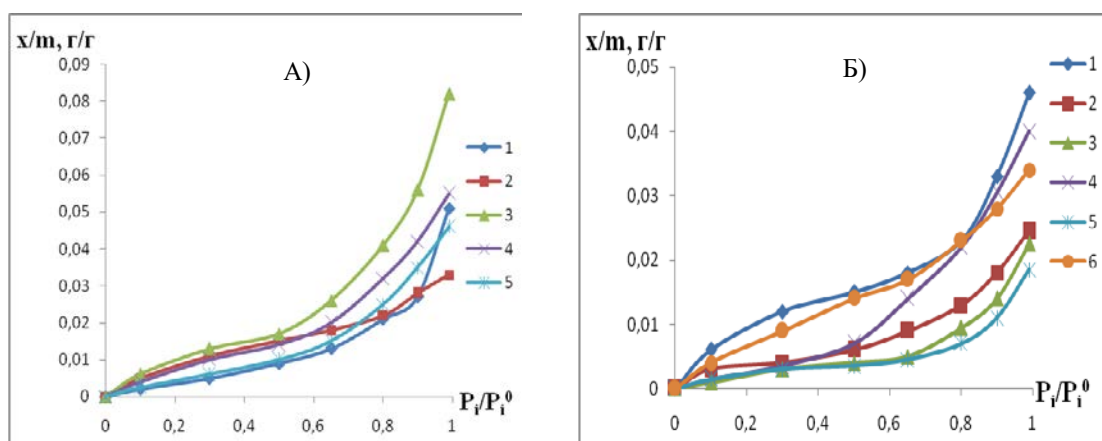


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды исходными образцами, механическими смесями (а) и наноконпозициями (б) при 298К: ДАЦ (1); кремнезем (2); ДАЦ-кремнезем (3-6).

Несовместимость неорганических и органических компонентов является основной проблемой при создании гибридных наноконпозиционных материалов. Поэтому является важным проведение термодинамических исследований, выявление степени совместимости таких материалов и нахождение способов улучшения взаиморастворимости компонентов (рис. 2). В табл.1 приведены результаты расчета средней свободной энергии смешения в системе полимер-растворитель и значения энергии Гиббса для образцов ДАЦ, кремнезем, их смесей и наноконпозиций ДАЦ-кремнезем. Из таблицы видно, что механические смеси лучше взаимодействуют с растворителем, чем между собой. Для наноконпозиций отрицательные значения средней свободной энергии смешения и энергии Гиббса с растворителем принимают менее отрицательные значения, что свидетельствует об образовании более совместимой системы по сравнению с механическими смесями.

Таблица 1. Значения средней свободной энергии смешения полимер-растворитель и энергии Гиббса для исходных образцов ДАЦ, кремнезем, их смесей и наноконпозиций, рассчитанные по изотермам сорбции паров воды

№	Образцы	$-\Delta g_{\max}^m$, Дж/г		$-\Delta G_i$, Дж/г	
		механ. смеси	наноконпозиции	механ. смеси	наноконпозиции
1	ДАЦ (порошок)	2,89	–	3,10	–
2	Кремнезем (порошок)	4,73	–	4,95	–
3	ДАЦ-кремнезем 40:60	6,67	6,45	7,40	6,60
4	ДАЦ-кремнезем 40:60+ЛК	–	4,87	–	5,10
5	ДАЦ-кремнезем 50:50	5,02	2,44	5,30	2,50
6	ДАЦ-кремнезем 50:50+ЛК	–	2,87	–	3,00
7	ДАЦ-кремнезем 60:40	3,57	1,40	3,75	1,50
8	ДАЦ-кремнезем 60:40+ЛК	–	3,78	–	3,90

В настоящее время изучение сорбции находится на пороге нового этапа развития, который можно охарактеризовать как этап визуализации молекул. Имеются основания ожидать, что на этом этапе будет преодолен разрыв между макроскопическим и молекулярным описаниями сорбции. К началу данного этапа созданы условия для экспериментального изучения всех элементарных процессов, протекающих на поверхности и в объеме сорбирующих тел.

Для исследования изотерм и дифференциальных теплот адсорбции воды и бензола гибридными наноконпозиционными полимер-кремнеземными материалами использована

прецизионная адсорбционно-калориметрическая установка, которая даёт полную информацию о: мольных термодинамических характеристиках; физической, химической и кристаллохимической природе поверхности адсорбента; механизме и термокинетике адсорбции; конформации и состоянии адсорбата в матрице адсорбента.

Резкий подъем изотермы указывает на гидрофильные центры адсорбции, на которых наблюдается мгновенная адсорбция, а также на однородность имеющихся в нанокompозите микропор. Адсорбция первой молекулы воды замедлена. Время установления адсорбционного равновесия доходит до 4,5 часов. Далее равновесие устанавливается за 1,5 часа.

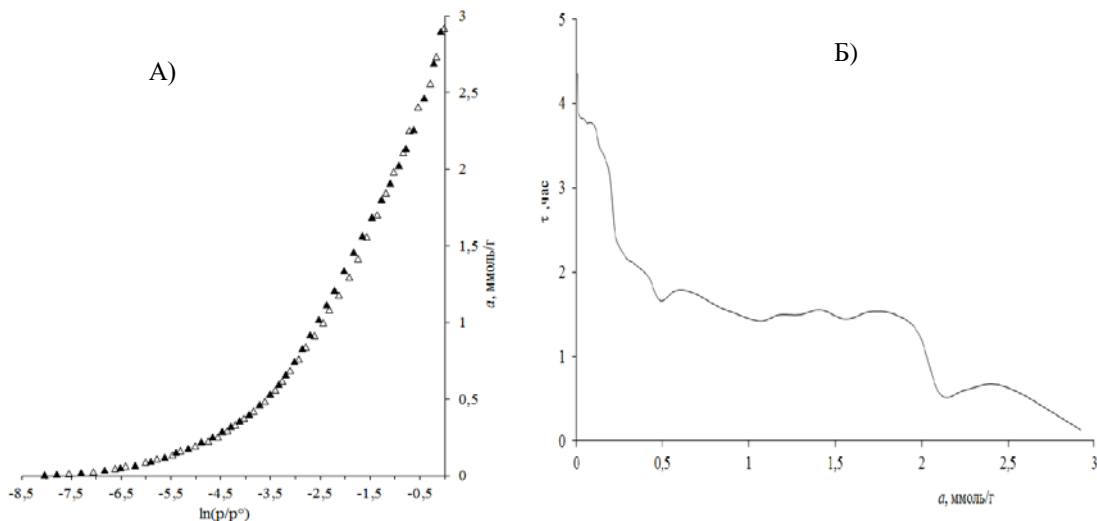


Рис. 3. Изотерма адсорбции воды и время установления адсорбционного равновесия в диацетатцеллюлоза-кремнеземных гибридных нанокompозиционных материалах при температуре 303 К (черные точки – рассчитаны с помощью теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)).

Из рис. 4 видно, что у данной системы очень сильная энергетика. Кривая теплоты адсорбции воды на ДАЦ-кремнеземном материале имеет ступенчатый вид, что указывает на наличие гидрофильных центров, количество которых 0,52 ммоль/г, на которых вода адсорбируется с очень высокой теплотой, равной 120 кДж/моль. Далее идет формирование n-мерных $(H_2O)_n$ /Ц кластеров, где $n=1-4$.

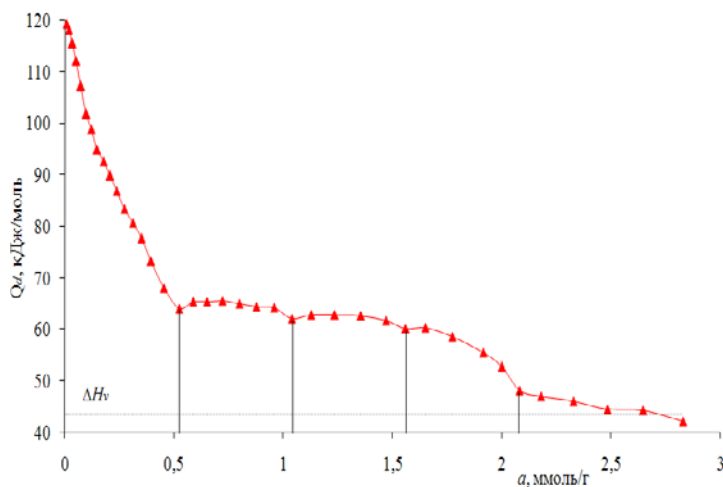


Рис. 4. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в диацетатцеллюлоза-кремнеземных гибридных нанокompозиционных материалах

Кривая дифференциальной мольной энтропии показывает (рис.5), что состояние воды на поверхности льдоподобное. Мольная интегральная энтропия воды, адсорбированная на

поверхности, равна $-70,3$ Дж/моль.К. Это указывает на то, что подвижность молекул адсорбированной воды сильно заторможена. Отметим, что подвижность молекул воды во льду около -30 Дж/моль.К.

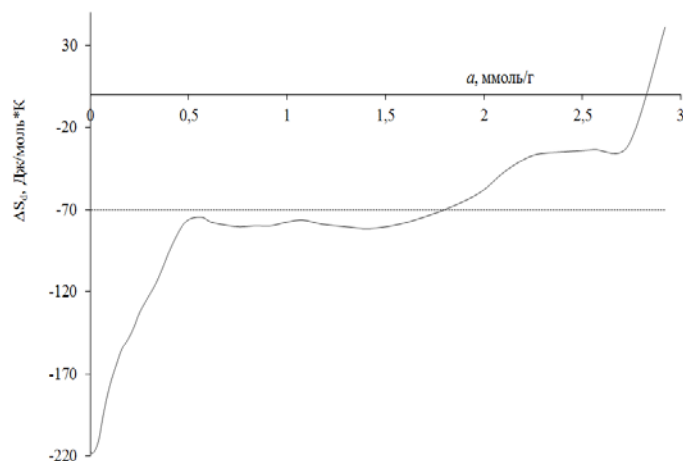


Рис. 5. Энтропия адсорбции воды в ДАЦ-кремнеземных гибридных нанокмпозиционных материалах при 303 К (Горизонтальная штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. Энтропия жидкой воды принята равной нулю).

Среди новых наноматериалов особое место занимают графитоподобные нитриды углерода ($g-C_3N_x$), которые являются самыми перспективными объектами квантового материаловедения [2]. Они являются полупроводниковыми полимерами, имеющими слоистую структуру, расстояние между слоями равен $0,33$ нм, значение ширины запрещенной зоны $2,7$ эВ, поверхность богат электронами. Лучи света в таких материалах способны образовать электронно-дырочную пару (экситон), мобильность которой близок мобильности традиционного органического полупроводника, но время рекомбинации значительно высока. Самым значительным открытием является то, что в таких материалах транспорт зарядов осуществляется перпендикулярно графитоподобным слоям одномерно. По этой причине обычные органические полупроводники не могут конкурировать нитридам углерода. Напротив, пользуясь их одномерным полупроводниковым свойством можно создать органические оптоэлектронные компоненты принципиально нового типа. Выращивание таких полимеров на основе графена представляется особо важным: может быть получена комбинация перпендикулярной слоям нитридов углерода проводимости с плоскостной проводимостью графена.

Синтез полимерных полупроводниковых нитридов углерода, активирующих реакцию выделения водорода под воздействием видимого света (HER), экономически целесообразно, они нетоксичны, обладают химической и термической стабильностью, биологической совместимостью, водонепроницаемостью, электронные устройства из них могут функционировать при очень высоких (до 500°C) температурах. На сегодняшний день для органической электроники не представляется возможным применение таких условий. Нитриды углерода эффективны и как химические и электрохимические катализаторы. Самым важным является то, что нитридам углерода не требуется регенерации и они проявляют эффективность при многократном использовании.

Фотокаталитическое HER происходит на границе образца и воды, поэтому фотокаталитическая активность зависит от размеров и формы, наноструктуры и дефектов образца. Кроме того, желаемого результата можно добиться, оптимизируя такие факторы, как уменьшение ширины запрещенной зоны, изменение морфологии, удельной поверхности образца, регулирование пористости с помощью темплатов, переходом от объемного материала к наноструктуре (квантовым точкам, нановолокнам и нанолитам).

Нитриды углерода эффективны и как химические и электрохимические катализаторы. В настоящее время проводятся научно-исследовательские работы по оптимизации условий

синтеза, функционализации и сужению ширины запрещенной зоны, повышению термической стабилизации и фотокаталитических свойств полупроводниковых графитовых фотокатализаторов нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_x$ и разработке новых композитов на их основе для применения в реакциях, индуцированных видимым светом. В связи с этим структурный дизайн и исследование физико-химических свойств фотокатализаторов на основе наноразмерных графитоподобных $g\text{-C}_3\text{N}_x$, $g\text{-C}_2\text{N}_x$ и их композитов является актуальным.

На кафедре физической химии особое внимание уделяется новым научным направлениям, таким как синтез квантовых точек на основе металлов и полимеров и разработка научных основ создания различных полупроводников, наноразмерных электронных средств, чипов, датчиков, солнечных элементов, фотолюминесцентных повышающих частоту и синтез углеродных квантовых точек. Синтезированы красные углеродные квантовые точки и их композиции TiO_2 , которые на порядок ускоряют выделение водорода при фоторазложении воды, а также в 20 раз ускоряют процесс деструкции метиленового синего [3,4].

Синтез новых конъюгированных полиэлектролитов на основе производных политиофена и создание оптически активных (с несколькими флуорофорными центрами) мультифункциональных нанокompозитов «конъюгированный полимер-квантовая точка» и применение их в качестве оптических мишеней (тест-систем) для молекул ДНК в медицине и пищевой промышленности. Синтез молекулярно-импринтированного кремнезема с участием CdTe квантовых точек с целью получения биосенсоров. В направлении альтернативной энергетики осуществляется синтез двойных перовскитов и создание экологически чистых солнечных элементов и других электронных средств, удерживающих энергию. В области водородной энергетики проводятся исследования по созданию трехмерных, самонесущих, двухфункциональных катализаторов NiMP ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$) и изучению каталитического механизма выделения водорода при электролизе воды. Ведутся исследования по созданию высокоэффективных литий-полимерных аккумуляторов на основе полианилина. Синтез полимерных систем для электроники на основе полипиррола с высокой электропроводимостью и исключительными физико-химическими и физико-механическими свойствами. Синтез полимеров с аминными свойствами на основе производных N -винилимидазола и создание эффективных хемосенсоров CO_2 . Синтез и физико-химические свойства нанобъектов на основе пористого оксида никеля, чувствительных метану. Синтезированы ряд ионных жидкостей и показана их эффективность как экологически чистого «зеленого» ингибитора коррозии металлов [5].

Список литературы

1. Yarkulov A., Umarov B., Rakhmatkarieva F., Kattaev N., Berdimurodov E., Akbarov Kh. Diacetate cellulose-silicon bionanocomposite adsorbent for recovery of heavy metal ions and benzene vapours: An experimental and theoretical investigation. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022, 12(3), pp. 2862–2880.
2. Bakhromova I.A., Kattaev N.T., Akbarov Kh.I., Sidrasulieva G.B. Oxygen doped graphitic carbon nitride photocatalysts: physical-chemical and photocatalytic properties. *Eur. Chem. Bull.* 2023,12(3), 1794-1804.
3. Li Yu, Khojiev S., Hojiyeva G., Tursunkulov O., Dan C. Red Emissive Up-conversion Carbon Quantum Dots Modifying TiO_2 for Enhanced Photocatalytic Performance. *ACS Applied Nano Materials*, 2023. DOI: 10.1021/acsnm.3c02012.
4. Berdimurodov, E., Verma, D. K., Kholikov, A., Akbarov, K., & Guo, L. The recent development of carbon dots as powerful green corrosion inhibitors: A prospective review. *Journal of Molecular Liquids*, (2021). 118124.
5. Berdimurodov E., Kholikov A., Akbarov Kh. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors. Book Chapter. *Eco-Friendly Corrosion Inhibitors: Principles, Designing and Applications*, 2022, P. 331–390.

ADVANCEMENTS IN GREEN PROPELLANTS AND CATALYSTS: A SUSTAINABLE SHIFT FROM CONVENTIONAL HYDRAZINE PROPELLANTS

Amrousse R.

UCD, University of Chouaib Doukkali, Faculty of Sciences, 24000 El Jadida, Morocco

Abstract:

The development and adoption of green propellants represent a significant stride towards achieving sustainability and safety in propulsion systems. This paper explores the importance of transitioning from conventional hydrazine-based propellants to environmentally benign alternatives such as hydroxylammonium nitrate (HAN), ammonium dinitramide (ADN), hydrogen peroxide (H_2O_2), and water propulsion. Additionally, it highlights the pivotal role of improved catalysts in enhancing the efficiency and reliability of these propellants.

The environmental and health hazards associated with hydrazine, including its toxicity and carcinogenic properties, underscore the urgency of finding safer alternatives. Green propellants offer reduced toxicity, lower handling risks, and decreased environmental impact throughout their lifecycle. Furthermore, these alternatives align with international regulations aimed at minimizing hazardous substances in aerospace applications.

HAN-based propellants exhibit promising characteristics such as high performance, low toxicity, and compatibility with existing infrastructure, making them an attractive option for various propulsion systems. ADN, with its higher density impulse and lower freezing point, presents another viable alternative. H_2O_2 and water propulsion systems offer advantages in terms of simplicity, storability, and environmental friendliness, especially for in-situ resource utilization (ISRU) missions. The most developed green systems were reviewed and summarized.

Moreover, advancements in catalyst technology play a crucial role in optimizing the performance and reliability of green propellants. Catalysts facilitate propellant decomposition, combustion, and thrust generation while minimizing side reactions and combustion instability. Novel catalyst formulations and manufacturing techniques contribute to enhanced combustion efficiency, reduced catalyst bed degradation, and prolonged operational lifetimes.

The transition to green propellants and improved catalysts not only mitigates environmental risks but also enhances mission flexibility, affordability, and overall mission success. Collaborative efforts among governments, research institutions, and industry stakeholders are essential to accelerate the adoption of these technologies and realize a sustainable future for space exploration and satellite operations.

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИМПЛАНТАХ

Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан
balzhan.savdenbekova@gmail.com

В практической медицине, в частности в травматологии, серьезной проблемой является после операционные инфекционные заражения. Это связано с образованием биопленки, состоящей из многослойных микроколоний бактерий, которые проявляют гораздо более высокую устойчивость при лечении антибактериальными препаратами, чем в планктонном состоянии, и удалить их с поверхности очень сложно. Это приводит к психологическим травмам пациента, потери трудоспособности и высокие финансовые затраты. Поэтому защита имплантатов от воздействия бактерий с целью продления срока службы является чрезвычайно актуальной задачей современной медицины.

Для защиты имплантата на поверхности медицинского изделия были разработана условия получения антибактериальных покрытий. Покрытия наносились на подготовленные поверхности имплантируемых изделий методом многослойной сборки, известным как Layer-by-Layer. Этот метод предполагает чередование слоев полиэлектролитов. В частности, в качестве полианиона использовалась полиакриловая кислота, а в качестве поликатиона – низкомолекулярный хитозан. Включение антибактериального препарата хлоргексидина (ХГ) в пленку проводилось двумя способами: 1) прямое осаждение молекул ХГ, путем ассоциации с одним из полиэлектролитов, принимая его в качестве одного из многослойных компонентов; 2) погружение предварительно собранных пленок в раствор антисептика.

Физико-химическими методами были проанализированы характеристики полученного покрытия. С помощью SEM-EDX были определены топографические изображения и элементный состав покрытий с антибактериальным средством. Морфологические свойства и среднеквадратичная шероховатость (R_q) покрытия были определены с помощью полуконтактного режима атомно-силового микроскопа. Антибактериальная активность растворов полиэлектролитов и диглюконата хлоргексидина была определена лунным методом. Эффективность покрытия в отношении тест-штаммов *E. coli* ATCC 8739 и *S. aureus* ATCC 6538-R была изучена диско-диффузионным методом. После 24-часового воздействия на покрытия тестируемых штаммов было обнаружено, что покрытия проявляли антибактериальную активность в отношении выбранных бактерий. Пролонгирующие свойства антибактериальных покрытий изучались по характеру выделения ХГ из покрытия. Образцы были также протестированы на цитотоксичность *in vitro*. Покрытие проявило значительную биосовместимость и, следовательно, обладает потенциалом для дальнейшего использования в биомедицине.

Работа выполнена в рамках проекта ИРН AP19577150 «Исследование пролонгирующих свойств и цитотоксичности антибактериальных пленок для имплантируемых изделий на основе природных полисахаридов, содержащих хлоргексидин и наночастицы серебра»

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ АНОДА ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

Асқарұлы Қ.^{1,2}, Азат С^{1.}, Серікбол А.А.²

¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева

²Алматинский Университет энергетики и связи им. Г. Даукеева

k.askaruly@gmail.com

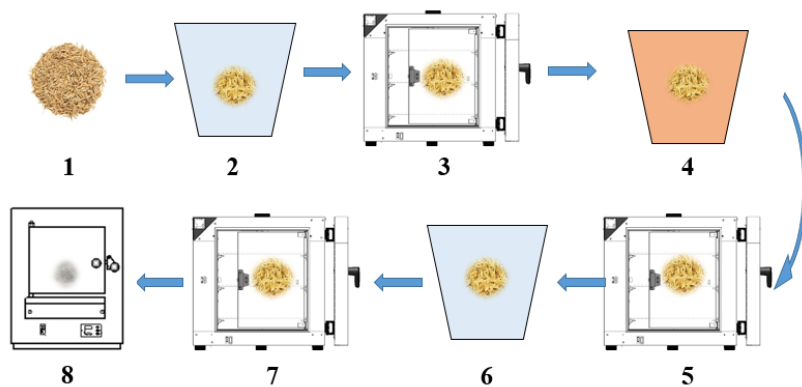
В настоящее время батареи на основе лития (Li) являются наиболее важными системами хранения, доступными на рынке. В то же время они все еще находятся на стадии активной разработки. В недавнем времени значительные исследовательские усилия были направлены на разработку литий-ионных батарей (ЛИБ) с целью использования их в качестве источников энергии для тяговых систем транспортных средств и стационарных устройств [1]. Эти усилия привели к обнадеживающим результатам как в области применения ЛИБ для транспортных средств, так и для стационарных систем. Они также были определены как источники питания для электромобилей и стационарного сбора энергии, однако современные ЛИБ не могут удовлетворить потребности электромобилей и широкого спектра энергосбережения. Так как теоретическая емкость графита, часто используемого в коммерческих анодах в ЛИБ, составляет $372 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, что недостаточно для ЛИБ следующего поколения. Одной из основных проблем графитовых анодов в ЛИБ является ограниченная скорость, особенно для процесса литирования, т. е. заряда полного элемента, и связанный с этим риск металлического литиевого покрытия на поверхности электрода, что может привести к короткому замыканию или быстрому старению и ускоренному увяданию ячейки [2].

В последнее время все больше усилий прилагается к решению вышеизложенных проблем и побуждению анодных материалов на основе оксида кремния к практическому применению в ЛИБ, так как он имеет высокое содержание в земной коре, низкий разрядный потенциал и высокую первоначальную необратимую и обратимую емкость, составляющую $1961 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Так в некоторые коммерческие ЛИБ добавляют оксиды кремния с графитом (обычно менее 10%) для увеличения емкости [3].

Таким образом, разработка новых дешевых и эффективных анодных материалов для ЛИБ является актуальной проблемой.

Рисовая шелуха, богатая диоксидом кремния, представляет потенциальный источник этого вещества для применения в литий-ионных батареях, где диоксид кремния может использоваться в анодах. Его включение может увеличить емкость батареи, улучшить устойчивость циклов и уменьшить объем сжатия материала внутри батареи, что совместно способствует повышению производительности и долговечности батарей, открывая перспективы для более эффективного и экологически устойчивого энергетического хранения [4].

Получение SiO_2 в нашем методе проводился с предварительной обработкой РШ в HCl (рисунок 1). Для начала РШ, содержащий SiO_2 , промывался дистиллированной водой, для удаления пыли и ненужных материалов с поверхности био-прекурсора. После промывки РШ сушился 12 ч при 120°C . Чистый РШ взвешивался по 50 г, далее РШ обрабатывался 2М раствором HCl (500 мл) при 90°C в течение 2 часов. Далее образец промывался дистиллированной водой до нейтральной pH, затем РШ отделялся от раствора с помощью вакуумной фильтрации. РШ сушился при 120°C в течение 12 часов, после производился отжиг при разных температурах ($500, 600, 700, 800, 900$ и 1000°C) в течение 4 часов в муфельной печи до конечного продукта.



1 – РШ, 2 – промывка РШ горячей водой, 3 – сушильный шкаф, 4 – Соляная кислота, 5 – сушильный шкаф, 6 — промывка РШ горячей водой после предварительной обработки, 7 – сушильный шкаф, 8 – муфельная печь

Рисунок 1 – Схема процесса синтеза SiO_2 с предварительной обработкой с HCl путем пиролиза

Синтезированные материалы (SiO_2) были использованы для изготовления анодов. Также ПВДФ (Поливинилиденфторид), СВ (C45 carbon black - проводящий материал) и N-метил-2-пирролидон (NMP) использовались для приготовления анодов. Для этого электродные материалы были изготовлены в виде суспензии путем растворения SiO_2 68% от масс. СВ (C45) 20% от масс. и ПВДФ 12% от масс. (NMP использовались для растворения ПВДФ) в массовом соотношении 70:20:10. Для этого SiO_2 и СВ добавляли в растворенный ПВДФ и перемешивали в верхне-приводной мешалке 2 часа для получения однородной и хорошо перемешанной пасты. Паста наносилась на медный токосъемник (толщина 16 мкм) на аппликаторе с помощью ракеля и сушили в сушильном шкафу в течение 4 ч при температуре 120 °С. Монетная ячейка (полуячейка CR2032) была собрана в перчаточном боксе заполненным аргоном в виде монетного типа CR2032. Раствор электролита состоит из 1M LiPF_6 в смеси ЭК, ДЭК и ДМК в соотношении ЭК+ДМК+ДЭК 1:1:1. В качестве сепаратора использовали полипропилен Celgard 2400. Литиевая фольга использовалась как в качестве электрода сравнения, так и в качестве противоэлектрода. Общая схема полуэлементной батареи SiO_2 или $\text{SiO}_2/\text{c}/\text{СВ}(\text{C45})/\text{ПВДФ}|\text{LiPF}_6 (1\text{M}) \text{Li}$.

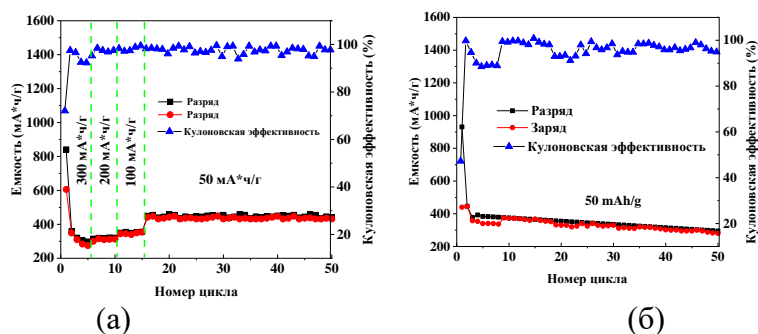


Рисунок 2 – Зарядно-разрядная характеристика электрода из оксида кремния, чистого SiO_2 и полученного с предварительной обработкой РШ SiO_2 .

Анод чистый SiO_2 имеет 1-ю разрядную и зарядную емкости 841 и 606 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Если сравнить кривые разряда чистого SiO_2 с SiO_2 с предварительной обработкой (рисунки 2 (а) и (б)), емкость чистого SiO_2 более стабильна, чем SiO_2 с обработкой. При плотности тока 300 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ емкость чистого SiO_2 показал в среднем 290 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при плотности тока 200 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ емкость 310 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при плотности тока 100 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ емкость 350 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и, при плотности тока 50 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ емкость 430 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Кулоновская эффективность оказалась в районе 100 %.

Превосходная циклическая стабильность электрода SiO_2 может быть связана с размером и пористостью материала [5]. Размер и пористость обеспечивают пути для проникновения электролита/ Li^+ и компенсируют расширение активной массы анода вовремя циклирования. А емкость SiO_2 полученного с предварительной обработкой РШ с каждым циклом падает (рисунке 2 б) и на 50 цикле емкость показывает $250 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Это скорее всего связано с образованием необратимых соединений.

Данное исследование финансировалось по проекту: АР14972926 «Получение и исследование литий – легируемых материалов с высокопористой структурой для применения в качестве анода литий – ионных батарей»

Список литературы

1. Mitali J., Dhinakaran S., Mohamad A. A. (2022). Energy storage systems: A review. Energy Storage and Saving.
2. Jörissen L., Frey H. (2009). ENERGY| Energy storage.
3. Zhang R., Xia B., Li B., Cao L. (2018). State of the art of lithium-ion battery SOC estimation for electrical vehicles. Energies, 11(7), 1820.
4. Askaruly K. et al. The electrochemical behavior of silica and activated carbon materials derived from the rice husk waste for li-ion cells //Diamond and Related Materials. – 2023. – Т. 133. – С. 109759.
5. Askaruly K. et al. Obtaining and characterization of amorphous silica from rice husk //Journal of Chemical Technology & Metallurgy. – 2020. – Т. 55. – №. 1.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ 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 ($200\text{-}350^\circ\text{C}$), 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 (код FSUN-2023-0008).

ДИНАМИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ: ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОЕ СОЗДАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЙ В СЛОЯХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАК ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Загоруйко А.Н.

Институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия

zagor@catalysis.ru

Доклад посвящен истории развития, достижениям и перспективам динамического катализа. На протяжении более чем столетней истории химической реакционной техники исследователи искали источники новых технических идей для создания и совершенствования химических реакторов. В целом все эти источники можно классифицировать следующим образом:

- химические драйверы – когда прогресс основан на открытии новых путей реакций и применении новых, практически доступных реагентов,
- драйверы катализа – когда прогресс основан на применении новых катализаторов,
- инженерные драйверы – когда прогресс основан на новых инженерных подходах к разработке процессов.

Применительно к широко распространенным гетерогенным каталитическим процессам, использующим твердые катализаторы для проведения каталитических реакций в газообразных или жидких средах, такие инженерные подходы в основном связаны с различными действиями, направленными на обеспечение более эффективного взаимодействия реакционных процессов с явлениями тепло- и массопереноса или с процессами разделения, улучшение управления технологическим тепловыделением, минимизацию внутренних неоднородностей внутри реакционного объема и т.д. К таким усилиям в том числе относятся подходы, основанные на применении динамических свойств катализаторов в вынужденных нестационарных условиях.

Последний подход привлекает внимание многочисленных исследователей на протяжении многих лет. В принципе, ни один из известных стационарных каталитических процессов не может быть признан абсолютно стационарным, по крайней мере, из-за дезактивации катализатора или колебаний условий работы катализатора на практике. Тем не менее, существуют два противоположных основных подхода (парадигмы) к развитию процесса: стационарный, стремящийся сохранить (насколько это возможно) все параметры работы постоянными во времени, и нестационарный, основанный на управляемом принудительном динамическом изменении этих параметров во времени, направленный на достижение нового качества процесса и новых технологических преимуществ [1]. Эта вторая парадигма и является предметом данного доклада.

Поскольку на скорость химической реакции влияют главным образом температура, давление и состав реакционной смеси, то в основе нестационарных процессов лежат вынужденные колебания этих параметров. Очевидно, что эти колебания должны взаимодействовать с соответствующими инерционно-емкостными свойствами катализатора.

Использование тепловой нестационарности слоёв катализатора

Тепловая нестационарность слоев катализа, в частности используется в технологии реверс-процессов для проведения различных экзотермических химических реакций между газообразными реагентами. Эти процессы основаны на циклически повторяющихся реверсах направления течения газовой реакционной смеси внутри слоев твердого катализатора или некаталитического теплогенеративного материала. Простейшая технологическая схема реактора обратного потока приведена на рис.1.

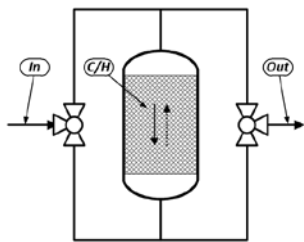


Рис 1. Упрощенная схема реактора обратного потока. In, Out – входной и выходной потоки газа соответственно, C/H – насадочный слой твердого катализатора (C) или инертного тепло regenerативного материала (H).

Реверс-реактор оборудован системой переключающих клапанов, обеспечивающих периодические реверсы газового потока внутри реактора (направления потока газа показаны на рис. 1 сплошной и пунктирной стрелками). Тепло regenerативная насадка в реверс-процессе характеризуется очень высокой площадью теплообмена (до нескольких тысяч квадратных метров на кубический метр насадки), значительно выше, чем у рекуперативного теплообменника, при этом она намного дешевле. Это позволяет существенно снизить энергоемкость и капитальную стоимость установок реверс-процесса по сравнению с аналогичными стационарными процессами.

Еще одним преимуществом реверсивного реактора является повышенная стабильность его работы при изменении внешних параметров процесса (например, расхода газа, температуры на входе и состава) во времени. Это объясняется тем, что эти параметры в большей степени влияют на скорость движения тепловой волны в реакторе, поэтому необходимо лишь обеспечить реверс потока в оптимальные моменты времени.

Реверс-процессы нашли широкое применение в процессах очистки отходящих газов от вредных примесей (более 1000 установок), окисления диоксида серы (около 20 промышленных установок), восстановления оксидов азота. Они также могут эффективно применяться для многих других реакций.

Колебания давления в каталитических слоях

Альтернативным методом создания нестационарных условий в неподвижных слоях катализаторов являются вынужденные колебания давления. Теоретически такие колебания могут интенсифицировать тепло- и массоперенос в слоях и гранулах катализатора, однако, их реализация сопряжена с рядом технических трудностей, а наблюдаемый положительный эффект невелик, поэтому такие процесс на сегодня не нашли практических применений.

Химическая нестационарность катализатора или вынужденные колебания состава сырья

К этой группе относятся циклические процессы, в которых целенаправленно используется сорбционная емкость поверхности катализатора как инерционный фактор для реализации нестационарных режимов в слое катализатора.

Колебательные режимы в изотермических реакторах могут давать некоторый рост наблюдаемой активности катализатора, однако, такой рост невелик и, с учетом технических сложностей с реализацией таких колебаний, не представляет практической ценности.

Максимальный эффект может быть достигнут при сочетании тепловой и концентрационной инерционности каталитических систем [2]. Такой подход открывает новые степени свободы для разработчиков каталитических процессов. В частности, в число таких процессов входят адсорбционно-каталитические и хемосорбционно-каталитические технологии, в которых отдельные стадии реакции технологически разделяются и осуществляются в различных условиях. Различные схемы для реализации сорбционно-каталитических процессов приведены на рис.2.

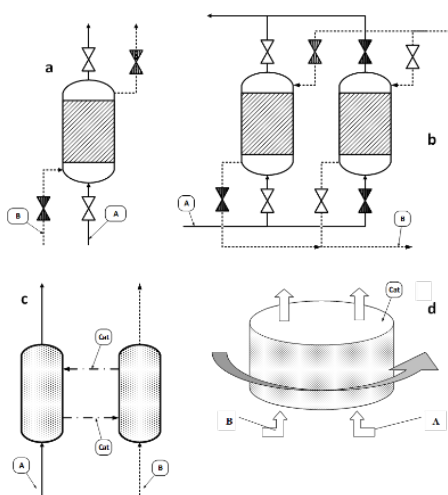


Рис 2.
Технологические
схемы
адсорбционно-
каталитических
процессов. А, В –
реагенты, Cat –
катализатор

В целом, по сравнению со стационарными процессами, нестационарный подход может обеспечить:

- Снижение энергозатрат при переработке обедненного сырья (реверс-процесс, адсорбционно-каталитический процесс сжигания летучих органических соединений)
- Повышенная конверсия (адсорбционно-каталитический реверс-процесс для восстановления NO_x)
- Выход целевых продуктов в термодинамически ограниченных реакциях (окисление SO₂, хемосорбционно-каталитическая паровая конверсия метана, разложение сероводорода и пр.) существенно выше формального равновесного порога для стационарного процесса
- Повышение селективности и выхода продукта в реакциях частичного окисления и окислительного дегидрирования (анаэробного окисления углеводородов).

К преимуществам следует также отнести существенное снижение капитальных затрат на каталитические установки и, как ни парадоксально на первый взгляд, упрощение технологических схем и повышение стабильности работы в изменяющихся условиях.

Список литературы

1. Матрос Ю. Ш. Каталитические Процессы в Нестационарных Условиях. Наука, Новосибирск, 1987.
2. Zagoruiko A., Bobrova L., Vernikovskaya N., Zazhigalov S. Reviews in Chemical Engineering, 2021; 37(1), pp.193–225.

Секция 1

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА, МОДИФИКАЦИИ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

РАЗРАБОТКА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

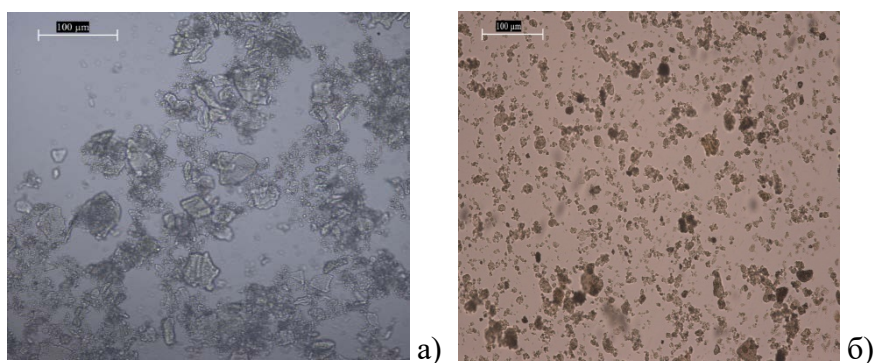
Шаихова Ж.Е., Абилкасова С.О., Калимолдина Л.М., Султангазиева Г.С.

Алматинский технологический университет, Алматы, РК

zh.shaikhova@mail.ru

В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц металлов [1-3]. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих наночастиц, меди так и модифицированных ими материалов. В современных условиях активно развиваются исследования по совершенствованию приемов модификации целлюлозных волокон для создания широкого ассортимента новых, высококачественных материалов, с биоцидными свойствами. Одним из путей решения этой задачи является получение материалов, содержащих наночастицы меди. НЧ меди обладают высокой активностью в отношении всех биологических объектов, начиная от вирусных частиц и заканчивая организмом человека. Растущее с каждым годом число работ, посвященных изучению антивирусной и антибактериальной активности НЧ меди, доказывает наличие повышенного интереса исследователей к этой проблеме как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [4]. Это связано с тем, что данные частицы обладают уникальным набором ценных свойств. Одно из них - это выраженная биологическая антимикробная активность, благодаря чему наночастицы меди могут применяться в экологических и медицинских целях. Текстильные материалы с антимикробными свойствами используются для изготовления одежды, белья, перевязочных средств, санитарно-гигиенических изделий, эффективны в качестве защитных средств против инфекций. Целью данной работы разработка целлюлозных материалов с антимикробными свойствами на основе наночастиц меди.

Синтез наночастиц меди проводился путем восстановления водного раствора сульфата меди [5]. В качестве восстановителя использовался гидразин сульфат, окисляющийся в результате реакции до азота. Строение и размер продукта в большой степени зависит от условий реакции и концентрации сульфата меди. Наночастицы меди с различными размерами могут быть получены в результате увеличения времени проведения реакции. Как показали исследования, рис.1 образующиеся наночастицы имеют различную форму, диаметром 1-100 нм. Образующиеся частицы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких недель.



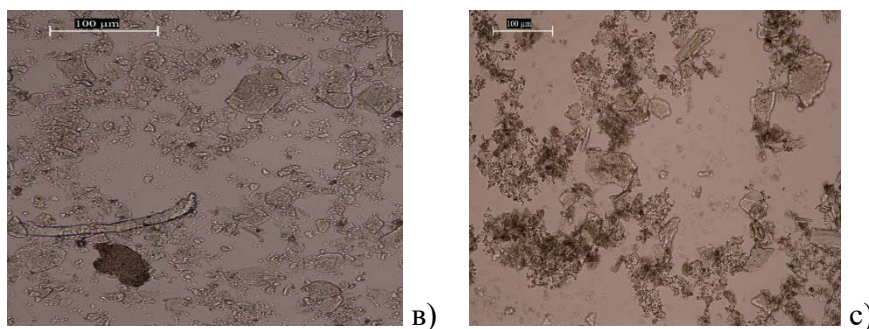


Рис. 1. SEM снимки образцов хлопчатобумажной ткани обработанного раствором сульфата меди: а- $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$; б- $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$; в- $4 \cdot 10^{-2} \text{M}$; г- $6 \cdot 10^{-2} \text{M}$;

На сканирующих электронных микрофотографиях видно, что на образцах присутствуют как мелкие частицы, так и крупные, то есть размеры частиц охватывали диапазон от нанометрового до микрометрового. Во многих случаях мелкие частицы образовали скопления или агломераты. Образцы хлопчатобумажной ткани (4 шт.) размером 100×100 мм подвергались пропитке свежеприготовленным раствором выбранной концентрации в течение 10 минут, высушивали при комнатной температуре. Распределение частиц на поверхности не являлось равномерным.

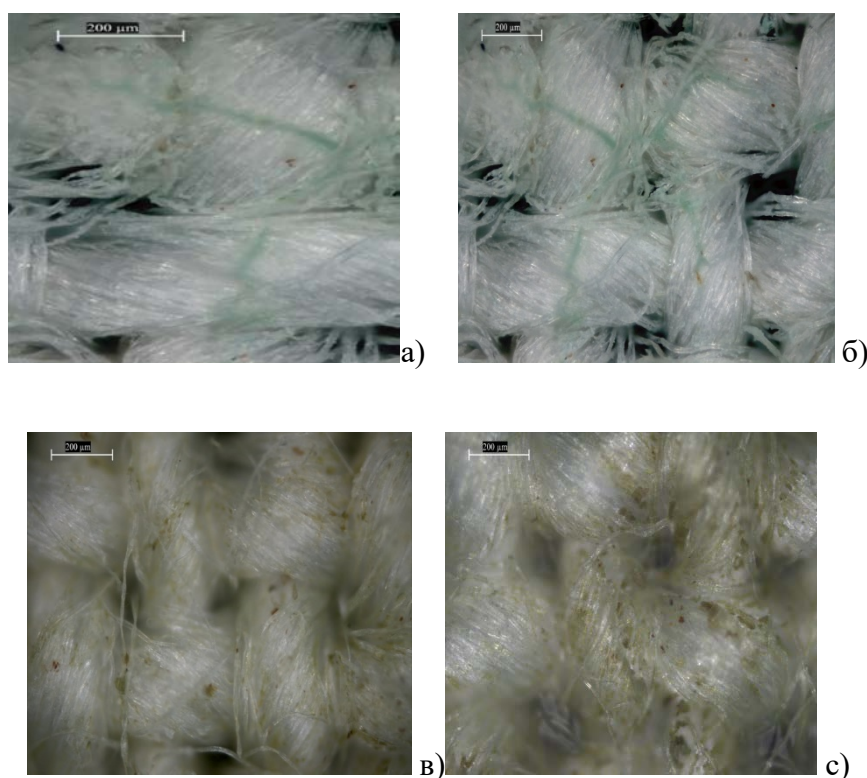


Рис. 2. Фотографии поверхности волокон обработанного образца раствором сульфата меди: а- $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$; б- $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$; в- $4 \cdot 10^{-2} \text{M}$; г- $6 \cdot 10^{-2} \text{M}$

Исследования, проведённые методом электронно-сканирующей микроскопии (рис. 2), подтвердили наличие наноразмерных частиц в структуре материала как в виде отдельных кластеров наночастиц меди. С возрастанием концентрации меди на поверхности обработанной ткани количество адсорбированных наночастиц возрастает.

-Впервые разработана композиция на основе поливинилпирролидона, гипофосфита калия, мочевины и сульфата меди для антимикробной отделки хлопчатобумажной ткани.

-Разработаны оптимальные условия обработки целлюлозных материалов наночастицами меди.

-Установлено, что аппретирование подобранным составом придает антимикробные свойства обработанной ткани, улучшает прочностные характеристики.

Список литературы

1. Оленин А. Ю. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах. *Успехи химии* 2011.т.80.№ 7 с.635-662
2. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. Москва, 2011, 507с.
3. Таусарова Б. Р. Кутжанова А.Ж. Сулейменова М.Ш. Маукенова А.Н. Антибактериальные свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Вестник Алматинского технологического университета*. 2014 №1 (102). с. 76-83; Шаихова Ж.Е., Таусарова Б.Р. Козыбаев А.К. Синтез наночастиц меди в присутствии поливинилпирролидона и исследование их свойств. *Международная научная конференция. Химический журнал Казахстана*, 2015. №2 (50), с. 175-179.
4. Hossam E. Emam, Avinash P. Manian, Barbora Šíroká, Heinz Duelli, Petra Merschak , Bernhard Redl, Thomas Bechtold. Copper(I)oxide surface modified cellulose fibers—Synthesis, characterization and antimicrobial properties. // *Surface & Coatings Technology*. 2014.- 254.- P.344–351.
5. Chowdhury M. N. K., Beg M. D. H., Khan M. R. Copper nanoparticle in cationized palm oil fibres: physico-chemical investigation. // *Colloid Polym Sci*. 2015.- 293: - P.777–786

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА И КУПРАТА ВИСМУТА ИЗ ВИСМУТИСТОГО СВИНЦА

Шейна О.Д.¹, Даминов А.С.², Юхин Ю.М.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Россия, 630090,
Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

²ООО «Завод редких металлов», Россия, 630559, Новосибирская обл.,
р.п. Кольцово, Векторное шоссе, 24
lesschein@yandex.ru

Мировое потребление висмута составляет 24 тыс. тонн в год, из которого порядка 26,4 % висмута используется в виде оксида [1]. Оксид висмута широко используется при приготовлении катализаторов, оптических стекол, керамики, люминофоров, пигментов, сегнетоэлектрических, акустооптических, сверхпроводящих и других материалов [2].

Исходным сырьем для получения оксида висмута является металл марки Ви1, содержащий не менее 98 % висмута и его получают в процессе пирометаллургической переработки свинцовых, медных, вольфраммолибденовых и оловянных концентратов [3]. При извлечении висмута из черного свинца на стадии обезвисмучивания получают висмутистый свинец, содержащий 6–40% висмута, и перерабатывают его обычно электролизом. Однако процесс электролиза длительный, а полученные продукты нуждаются в дальнейшей очистке от меди, серебра, мышьяка, теллура и других металлов.

В работе [4] показана целесообразность получения соединений висмута и свинца непосредственно из висмутистого свинца, минуя стадии получения чистых металлов. При этом висмутистый свинец растворяли в азотной кислоте с концентрацией 4,0 моль/л в присутствии карбамида с целью разложения оксидов азота. При добавлении в раствор азотной кислоты карбамида (5–12% от массы висмутистого свинца) в газовой фазе присутствуют N₂ и СО₂, а содержание оксидов азота не превышает 0,002–0,004%. Полученный таким образом нитрат свинца был химически чистым, а металлический висмут содержал 98,9% висмута и 1,08% свинца.

В настоящей работе представлены данные по переработке висмутистого свинца с получением оксида и купрата висмута высокой чистоты, минуя стадию получения металлического висмута.

Проведенные нами исследования по растворению свинцово-висмутового сплава в растворах азотной кислоты свидетельствуют (табл. 1), что для полного растворения свинца и висмута оптимальную концентрацию азотной кислоты следует устанавливать в диапазоне 4,1–4,3 моль/л. При концентрации азотной кислоты <4,1 моль/л свинец переходит в основном в раствор, но в оставшемся в осадке висмуте содержится не менее 1,2% свинца. При концентрации азотной кислоты выше 4,3 моль/л в раствор переходят как висмут, так и свинец. Однако концентрация свободной кислоты в растворе в этом случае достаточно высока (≥0,6 моль/л) и требует повышенного расхода щелочного реагента для корректировки рН на стадии осаждения висмута.

В результате растворения свинцово-висмутового сплава в азотной кислоте с концентрацией 4,2 моль/л получают раствор, содержащий 230,0 г/л свинца, 19,75 г/л висмута и 0,56 моль/л азотной кислоты. Гидролитическую очистку раствора от висмута проводили с использованием в качестве щелочного реагента раствор карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/л. При рН 2 висмут осаждается полностью, а осадок содержит 2,38% свинца и 68,1% висмута. В результате промывки осадка водой, нагретой до 60 °С, при весовом отношении осадок вода равном 5 имеет место перекристаллизация осадка и свинец переходит в раствор. Осадок содержит 76,5% висмута и 0,48% свинца.

Ранее было показано [2], что наиболее эффективная очистка висмута от примесных металлов достигается путем гидролиза висмутсодержащих азотнокислых растворов при повышенной температуре. В связи с этим осадок висмута нитрата основного растворяли в азотной кислоте с концентрацией 6 моль/л, а затем извлекали висмут из раствора осаждением

в виде основного нитрата в результате добавления раствора карбоната аммония при температуре 55 °С и рН 0,9. При этом образуется легко фильтрующийся осадок висмута нитрата основного состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$, который промывали один раз раствором азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, двукратно дистиллированной водой при температуре 60 °С и сушили при температуре 100 °С.

Таблица 1. Сплав свинцово-висмутистый. Марка ССВ6 ТУ 1725-205-00194429-2016 АО «Уралэлектромедь». Содержание (в %): свинец – 92,0; серебро – 0,00096; висмут – 7,9. Навеска сплава (Р) – 100 г. Условия растворения: температура (75±5) °С; τ = 3 ч. Навеска $(NH_2)_2CO$ – 5 г

№ п/п	Состав исходного раствора			Состав полученного раствора				Состав осадка		
	V_{HNO_3} , мл	V_{H_2O} , мл	C_{HNO_3} , моль/л	V, мл	Pb, г/л	Bi, г/л	HNO_3 , моль/л	Вес, г	Pb, %	Bi, %
1	86	314	3,0	395	229	0,01	0,08	9,6	17,8	82,2
2	100	300	3,5	396	231	0,12	0,11	8,6	8,2	91,8
3	109	291	3,8	398	230	0,14	0,13	8,1	3,2	96,8
4	114	286	4,0	400	230	0,53	0,15	7,8	1,2	98,8
5	117	283	4,1	400	230	1,54	0,25	7,3	0,15	97,6
6	120	280	4,2	400	230	19,8	0,56	–	–	–
7	123	277	4,3	400	224	19,8	0,64	3,8	62,5*	0,076
8	126	274	4,4	400	205	19,8	0,78	15,9	62,5*	0,069
9	129	271	4,5	400	183	19,8	0,98	30,2	62,5*	0,065
10	143	257	5,0	398	101	19,8	1,49	82,9	62,6*	0,068

Примечание:

*Свинец в осадке содержит Pb $(NO_3)_2$

На стадии промывки осадка водой в результате гидролиза образуется основной нитрат состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$, прокаливанием которого при 650 °С получен оксид висмута с массовой долей основного вещества 99,6 % и с содержанием примесей (в %): азот – < 0,005; сульфаты – < 0,005; хлориды – < 0,001; железо – 0,0009; кальций – 0,0006; магний – 0,0006; натрий – 0,0005; медь – 0,0005; свинец – 0,0008; серебро – 0,0006, что соответствует требованиям ГОСТ 10216 75 для квалификации «хч».

В работе исследован процесс получения купрата висмута по реакции взаимодействия основного нитрата висмута с растворами нитрата меди. Так, при обработке 100 г основного нитрата состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ 100 мл раствора, содержащего 109,1 г/л меди при температуре 70 °С и равновесной концентрации гидроксида натрия в растворе не менее 0,25 моль/л получен купрат состава Bi_2CuO_4 высокой чистоты и реакционной способности. При этом удельная поверхность продукта составляет 14,1 м²/г, а насыпная плотность 1,98 г/см³.

Список литературы

1. Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated by China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.
2. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2001. – 360 с.
3. Поливянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут.- Алма-Ата: Наука, 1989.-316 с.
4. 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 КазССР. Т. 53, 1978. – С. 76–83.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДОБАВКАМИ ДИБОРИДА ТИТАНА

Гудыма Т.С.¹, Крутский Ю.Л.¹

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

Благодаря сочетанию низкой плотности ($\sim 2.52 \text{ г/см}^3$) и высокой твердости ($\sim 40 \text{ ГПа}$) керамика на основе карбида бора B_4C нашла применение в производстве легкой брони [1]. Также, за счет большого сечения поглощения нейтронов, такая керамика перспективна для применения в области атомной энергетики [2]. Однако карбидоборная керамика обладает невысокой трещиностойкостью. Повышению трещиностойкости материала может способствовать совмещение синтеза и компактирования, использование высокодисперсных реагентов и введение модифицирующих добавок [3].

В настоящей работе композиционные материалы $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ 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 до 41 ГПа и трещиностойкостью более $4,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$.

Установлено, что в результате совмещения синтеза и горячего прессования композиционной керамики ($\text{B}_4\text{C-TiB}_2$) формируются мелкокристаллические зёрна ($\sim 1 \text{ мкм}$) фазы диборида титана, способствующие уплотнению керамики до значений относительной плотности $\sim 100 \%$. Трещиностойкость керамики, модифицированной 10 мол. % TiB_2 возрастает на $\sim 20 \%$ в сравнении с керамикой из чистого карбида бора.

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

Список литературы

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.
3. Gudyma T.S. Synthesis of $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ composition powder mixtures by carbidobor reduction using nanofibrous carbon for ceramic fabrication / T.S. Gudyma, Yu.L. Krutskii, E.A. Maksimovskiy, N.Y. Cherkasova, N.I. Lapekin, T.V. Larina // Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya. – 2023. – Vol. 17. – № 2. – P. 35–45.

DEVELOPMENT OF ANTIBACTERIAL COATINGS ON THE SURFACES OF SURGICAL SUTURE MATERIALS

Makhpirova R.N., Rakhmatullayeva D. T., Seidulayeva A.A., Ospanova A.K.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

makhpirova_ramina@live.kaznu.kz

Problems with wound healing complications caused by bacterial infection remain relevant in the field of medical practice. A surgical site infection (SSI) generally poses a risk for patients due to an increased morbidity and even mortality. Affected patients often need further surgical intervention leading to higher cost for the health care system. Several factors are involved in the onset of SSI, one of which is the surgical suture itself. The main issues are proliferation of attached bacteria and formation of persistent infection biofilms. [1]. On this basis, there is a demand for the development of new ways to prevent infection, including the production of antibacterial coatings on surgical threads. Among the various methods of producing such coatings, we have chosen the most suitable one simple, promising, and universal - the method of multilayer assembly.

Layer-by-layer (LbL) self-assembly technique based on sequential adsorption on a substrate, of oppositely charged compounds such as synthetic polyelectrolytes, biopolymers or inorganic particles represents one of the most well-established methods for constructing thin biofunctional films [2]. In this study, the LbL coatings were made from oppositely charged polyelectrolytes, namely sodium carboxymethylcellulose and low molecular weight chitosan, and chlorhexidine bigluconate and triclosan were used as antibacterial agent. We functionalized LbL films on the surface of different suture materials such as polypropylene, polyamide, rumacryl and rumasan.

The morphology of the surface structure of the modified threads was studied by scanning electron microscopy (SEM). The elemental composition of surgical suture material with polyelectrolytes (LbL) and polyelectrolytes treated with antibacterial agents was studied by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The effect of the coating on the mechanical properties of the surgical suture material was evaluated using a tensile tester, while elongation at tension and Young's modulus were recorded. The determination of antibacterial activity for suture materials was carried out using the disco diffusion method. Museum reference strains were used as test strains to study the antibacterial properties of *Staphylococcus epidermidis* ATCC 51625, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, *Klebsiella pneumoniae* ATCC BAA-2524, *Streptococcus pneumoniae* ATCC BAA-660, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. The Muller-Hinton agar nutrient medium (MHA) and a saline solution (0.9% sodium chloride solution) were used.

A comparative analysis of the SEM image showed that surgical threads without coating have a homogeneous and smooth surface, but a more complex morphology of the thread surface is observed when polyelectrolyte multilayer coating with antibacterial agents is applied. It can be seen from the SEM image that polyelectrolytes are well deposited in the interstitial spaces of the fibers of the braided thread. In the spectrum of EDS analysis of the control group coated with polyelectrolytes, the presence of chlorine was not observed, while EDS analysis of surgical sutures coated with polyelectrolytes and antibacterial agents showed chlorine peaks, which clearly indicates the presence of these antiseptics in the composition of the tested samples. According to the results of the study of the mechanical strength of modified threads, it was determined that the coating of surgical threads has a positive effect on the mechanical properties of surgical threads, respectively, increases their strength. The results of the study of antibacterial activity showed that the samples treated with polyelectrolytes and solutions of antibacterial agents had 1.5 times more inhibition zone diameter compared to the samples treated with antiseptic solutions only. Studies have shown that samples of modified surgical suture materials have a bactericidal effect on both gram-positive and gram-negative museum reference strains.

In conclusion, the development of antibacterial coatings on surgical suture materials using the LbL method, based on biocompatible, biodegradable, and non-toxic polyelectrolytes and antibacterial

agents, is an urgent and promising direction in medical practice. These antibacterial coatings have the potential to significantly reduce SSIs, improve healing, and lower healthcare costs.

The work was carried out within the framework of the project AP19577150 “Study of prolongation properties and cytotoxicity of antibacterial films for implantable products based on natural polysaccharides containing chlorhexidine and silver nanoparticles”.

References

1. Obermeier A., Schneider J., Harrasser N., et al. (2018) Viable adhered *Staphylococcus aureus* highly reduced on novel antimicrobial sutures using chlorhexidine and octenidine to avoid surgical site infection (SSI). PLoS ONE 13(1): e0190912. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0190912>
2. Harnet J.C., et al. Antibacterial protection of suture material by chlorhexidine-functionalized polyelectrolyte multilayer films. J Mater Sci: Mater Med 20, 185–193 (2009). <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3559-2>

SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITE SORBENT MODIFIED WITH NITROGEN GROUPS FROM WALNUT AND BUCKWHEAT HUSK BIOMASS BY CHEMICAL ACTIVATION

Kunarbekova M.S., Sapargali I.O., Seimukhanova L.N., Kudaibergenov K.K.,
Zhantikeyev U.E., Azat S.

Laboratory of Engineering Profile, Satbayev University, 22^a Satpayev str., Almaty, Kazakhstan

Disposal of radioactive waste is a serious and pressing problem around the world. Radioactive waste is produced from the use of nuclear energy, medical procedures, industrial applications and research activities. Sorbents obtained from agricultural waste are one of the effective methods for removing radionuclides. In our work, biomass derived sorbents obtained from walnuts (WN Urea KOH) and buckwheat husk (BH Urea KOH) modified with nitrogen compounds and activated with KOH were obtained. The resulting sorbents showed a high sorption capacity (459 mg/g for WN Urea KOH and 457 mg/g for BH Urea KOH) in relation to an iodine solution with an initial concentration of 100 mg/l. Modification with nitrogen compounds (urea) was carried out using hydrothermal methane (HTM) at a temperature of 180°C and a pressure of 5 MPa.

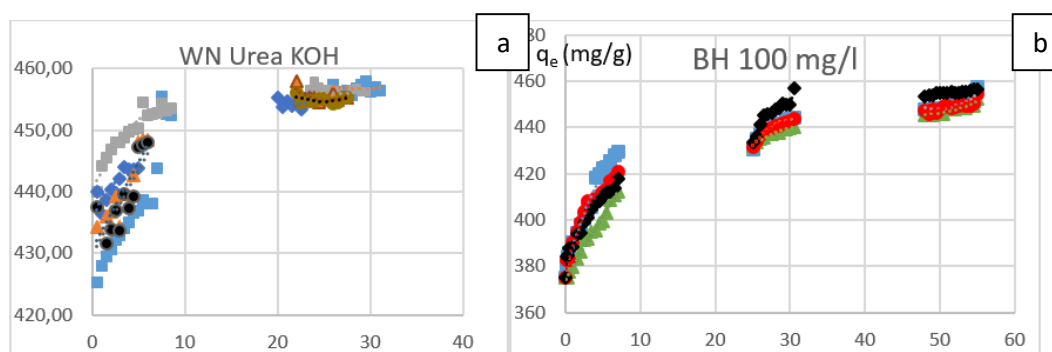


Fig. 1. Dependence of extraction capacity of a) WN Urea KOH and b) BH Urea KOH on time with initial concentration of I⁻ 100 mg/l

The presence of N-groups in WN Urea KOH activated carbon has a minor effect on its sorption capacity, similar to the impact on pore size and surface area. The same pattern is observed for BH Urea KOH 463 mg/g for BH KOH and 457 mg/g for carbons modified by urea (BH Urea KOH). As a future study, it is planned to test higher urea concentrations because 1% or less of N content has minimal impact on the sorption of negatively charged I⁻ ions.

Acknowledgements

The project was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan under grant AP19577049 “Synthesis, characterization and physicochemical study of sorbents of biomass origin for purification of industrial waters from radionuclides.”

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИДА ГРАФИТА С ВОДОРОДОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Дроздова А.В.^{1,2}, Городецкий Д.В.², Окотруб А.В.²

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт неорганической химии им А. В. Николаева СО РАН

lika.drozdova.01@list.ru

В настоящее время низкотемпературные фториды графита являются объектом исследований во многих научных коллективах. Работы проводятся по синтезу, изучению свойств и строения новых фторидов графита, а также по разработке доступных методов синтеза при пониженных температурах. Состав $(C_2F_{1.03})_n$ является предельным низкотемпературного фторида графита [1], который образуется (*in situ*) в процессе фторирования графита различными фторокислителями при низких (обычно комнатных) температурах и выступает в роли слоистой матрицы-хозяина. При взаимодействии с фтором делокализованные π -связи графита разрываются. Такая структура предполагает наличие углеродной макромолекулы, в которой сетка является алифатической, так как углерод переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Однако в условиях низкотемпературного фторирования фтор присоединяется не к каждому атому углерода. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) спектры $C1s$ фторированного графита имеют три компонента. Первый пик (284,5–284,8 эВ) соответствует состояниям sp^2 -гибридизованного углерода. Второй пик (285,9–286,2 эВ) соответствует C–C–F фрагментам. Пик с наибольшей энергией связи (288,6–288,7 эВ) соответствует C–F фрагментам (наиболее фторированным).

Предполагается, что данные фториды графита можно использовать в качестве прекурсора для получения алмазоподобного нанослоя – диамана, который представляет собой тончайшую пленку с уникальными свойствами, сочетающими в себе свойства объемного алмаза с особенностями, обусловленными наноразмерной природой.

В данной работе проводится восстановление фторидов графита водородом с целью активации химических связей между слоями.

Список литературы

1. Mallouk T., Bartlett N. Reversible Intercalation of Graphite by Fluorine: a new bifluoride $C_{12}HF_2$, and graphite fluorides C_xF ($5 > x > 2$). // J. Chem. Soc. Chem. Comm. – 1983. – P. 103–105.

ОБРАЗОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ СТРУКТУР α -MoO₃ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ ПЕРОКСИМОЛИБДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Данн А.А.^{1,2}, Зима Т.М.^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

²Новосибирский государственный технический университет

Научный руководитель: Т.М. Зима

aleksdann13@gmail.com

Интерес к синтезу и исследованию триоксида молибдена (α -MoO₃) обусловлен потенциальным применением этого соединения в качестве анодного материала перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), суперконденсаторов, высокочувствительных газовых сенсоров [1, 2]. Благодаря уникальной слоистой структуре, α -MoO₃ характеризуется теоретической емкостью (~1117 мА·ч/г) почти в три раза более высокой, чем у графита (372 мА·ч/г) – основного коммерческого анодного материала. Кроме этого, данное соединение обладает высокой термической и химической стабильностью, имеет низкую стоимость и относится к экологически безопасным материалам. Несмотря на это, применение α -MoO₃ в качестве анодного материала ограничено из-за медленной диффузии ионов Li⁺ и плохой стабильности при циклировании. Для повышения электрохимических характеристик и улучшения стабильности материала при циклировании предлагаются различные подходы, среди которых особое внимание уделяется сокращению диффузионного пути ионов Li⁺ за счет наноструктурирования [2].

В настоящей работе сообщается о синтезе одномерных слоистых структур α -MoO₃ из пероксимолибденовых комплексов гидротермальным методом. Полученные структуры до и после прокаливания при 500 °С охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной (ИК-) и рамановской (КР-) спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Целью данной работы был синтез наноструктурированного орторомбического триоксида молибдена (α -MoO₃) в результате спонтанной кристаллизации компонентов при гидротермальных условиях в отсутствие структуроформирующих добавок.

Результаты проведенных исследований показали, что состав осадков, образующихся при обработке пероксимолибденовых комплексов в гидротермальных условиях, соответствует чистой фазе орторомбического триоксида молибдена (JCPDS, карта № 5-508) с параметрами кристаллической решетки $a = 0.3966$ нм, $b = 1.388$ нм и $c = 0.3703$ нм. При этом интенсивность рефлексов (020), (040) и (060) у полученного порошка заметно выше, чем у блочного аналога, что указывает на анизотропный рост кристаллов при гидротермальных условиях и их преимущественную ориентацию. В ИК-спектрах высушенного и прокаленного при 500 °С порошков отчетливо наблюдаются полосы поглощения при 998, 864 и 552 см⁻¹. Кроме этого можно выделить плечо в области ~821 см⁻¹. КР-спектр прокаленного при 500 °С продукта содержит четырнадцать характеристических пиков, принадлежащих, согласно ранее опубликованным исследованиям, высоко окристаллизованной кристаллической структуре однофазного α -MoO₃. Все пики узкие и имеют хорошее разрешение.

По данным электронной микроскопии, частицы α -MoO₃ кристаллизуются в виде одномерных протяженных структур. Длина образующихся структур может достигать нескольких десятков микрометров (рис. 1). При этом ширина структур не превышает 200-300 нм, а толщина составляет около 30-50 нм. По данным ПЭМ ВР, образующиеся структуры имеют слоистую морфологию с межплоскостным расстоянием около 0.38 нм, что соответствует плоскости (110) α -MoO₃. После прокаливания при 500 °С, морфология и фазовый состав продукта не изменяются.

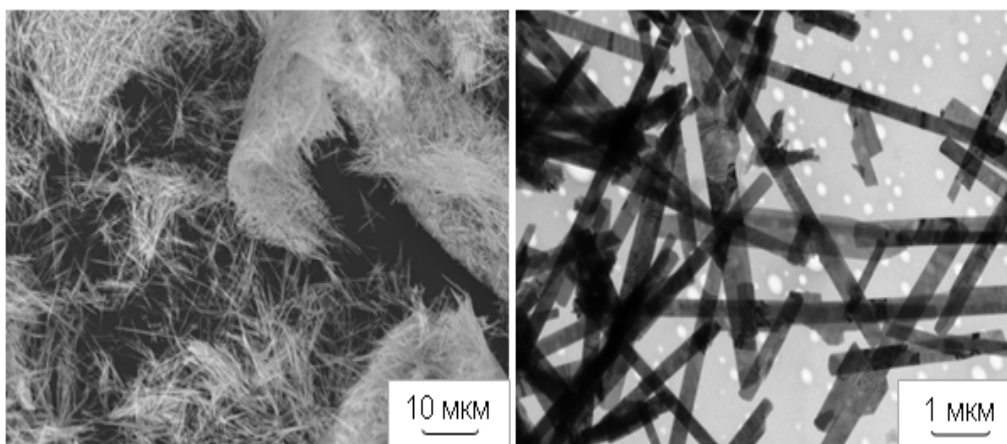


Рис. 1. СЭМ и ПЭМ изображения продукта, синтезированного гидротермальным методом из пероксимolibденовых комплексов

Из полученных данных следует, что метод гидротермального синтеза позволяет получать триоксид молибдена орторомбической модификации из пероксимolibденовых комплексов в виде хорошо окристаллизованных одномерных слоистых структур в отсутствие структуроформирующих добавок. Полученный материал представляет особый интерес для разработки и создания высокоемкостных электрохимических накопителей энергии, высокочувствительных газовых сенсоров, а также в ряде других приложений.

Список литературы

1. Ramana C.V., Mauger A., Julien C.M. Growth, characterization and performance of bulk and nanoengineered molybdenum oxides for electrochemical energy storage and conversion // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2021. V. 67. Art. 100533.
2. Tang K., Farooqi S. A., Wang X., and Yan C. Recent Progress on Molybdenum Oxides for Rechargeable Batteries // *ChemSusChem.* 2019. V. 12. P. 755 – 771.

ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ TiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ОДНОМЕРНЫХ СТРУКТУР ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА

Гладышев И.И.^{1,2}, Зима Т.М.^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

²Новосибирский государственный технический университет

Научный руководитель: Т.М. Зима

ilya.gladyshev.2018@list.ru

Триоксид молибдена орторомбической модификации ($\alpha\text{-MoO}_3$) в последние годы активно исследуют в качестве анодного материала для перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов. Интерес к соединению обусловлен, прежде всего, его высокой теоретической емкостью (1117 мА·ч/г), термической и химической стабильностью, низкой стоимостью и экологической безопасностью [1, 2]. Однако, $\alpha\text{-MoO}_3$ способен проявлять механическую деградацию в процессе многократного литирования/делитирования из-за объемного расширения, что приводит к сокращению емкости и циклического срока службы анода, особенно при высоких скоростях заряда/разряда. В качестве одного из подходов, направленных на смягчение электрохимической деградации анодного материала и контролирования связанной с ней динамики деформации, рассматривают нанесение на поверхность частиц $\alpha\text{-MoO}_3$ ультратонких слоев различных оксидов металлов [3, 4].

В настоящей работе сообщается о результатах исследования по формированию ультратонких слоев TiO_2 на поверхности одномерных структур $\alpha\text{-MoO}_3$ двумя способами – пропиткой путем погружения структур и гидротермальной обработкой структур в водных растворах тетраизопророксида титана (ТИПОТ, $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}(\text{H}_3)_2)_4]$) с различным соотношением ТИПОТ: H_2O . Полученные образцы до и после прокаливания при $T \leq 750$ °С охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и элементного энерго-дисперсионного анализа (ЭДС).

Показано, что положение и интенсивность основных рефлексов для высушенных при 80 °С порошков, пропитанных путем погружения, а также обработанных гидротермальным методом в водных растворах тетраизопророксида титана различной концентрации, соответствуют орторомбической фазе MoO_3 . Фазовый состав после прокаливания образцов, обработанных водными растворами ТИПОТ: $\text{H}_2\text{O} = 1:7$ и ТИПОТ: $\text{H}_2\text{O} = 1:3$, при 550 и 700 °С не отличается от исходного материала. В тоже время, на дифрактограмме прокаленного при 550 °С порошка, образующегося в результате гидротермальной обработки одномерных структур $\alpha\text{-MoO}_3$ в водном растворе ТИПОТ: $\text{H}_2\text{O} = 1:1$, наблюдаются рефлексы, соответствующие двум соединениям – $\alpha\text{-MoO}_3$ и TiO_2 (анатаз). Дальнейшее повышение температуры прокаливания таких образцов приводит к образованию однофазного продукта – $\alpha\text{-MoO}_3$. При этом наблюдается существенное увеличение соотношения интенсивностей рефлексов (040) к (021).

По данным электронной микроскопии, после пропитки путем погружения одномерные структуры $\alpha\text{-MoO}_3$ хаотично объединяются между собой в достаточно плотные агрегаты (рис. 1а). При повышении концентрации ТИПОТ в образующемся продукте начинают регистрироваться фрагменты неструктурированного материала (рис. 1б). По данным ЭДС анализа, содержание титана в таких образованиях в несколько раз больше, чем молибдена. После гидротермальной обработки $\alpha\text{-MoO}_3$ в водных растворах ТИПОТ: $\text{H}_2\text{O} = 1:7$ и ТИПОТ: $\text{H}_2\text{O} = 1:3$, морфология одномерных структур сохраняется (рис. 1 в, г). ЭДС анализ показывает, что количество титана в образцах составляет около 1.6 – 1.8 вес.%.

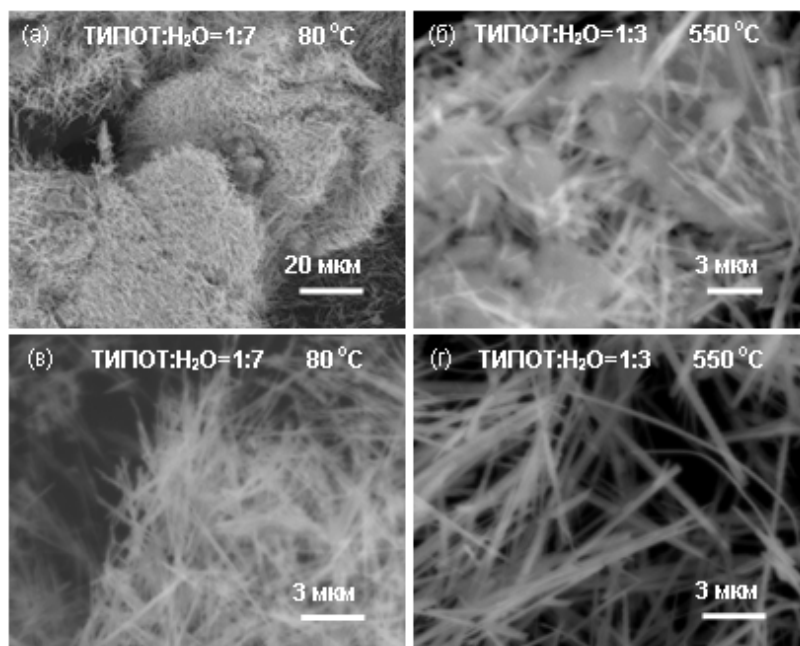


Рис. 1. СЭМ изображения структур α - MoO_3 после обработки: а, б – пропиткой путем погружения; в, г – гидротермальным методом

Из полученных данных следует, что для формирования ультратонких слоев TiO_2 на поверхности одномерных структур α - MoO_3 лучше использовать водные растворы тетраизопророксида титана с наименьшей концентрацией. В качестве наиболее привлекательного для этих целей способа обработки структур следует рассматривать гидротермальный метод. Данный метод не приводит к изменению морфологии одномерных структур α - MoO_3 и к их существенному уплотнению (см. рис. 1 в, г). По данным ЭДС анализа, обработанный гидротермальным методом порошок содержит до 1.8 вес. % титана. Обработка наноструктурированного α - MoO_3 путем погружения в водный раствор тетраизопророксида титана такой же концентрации сопровождается хаотичным уплотнением одномерных структур и формированием агрегатов, в составе которых присутствуют фрагменты неструктурированного материала. При этом ЭДС анализ показывает более высокое (~3.8 вес. %) содержание титана в полученных образцах.

Список литературы

1. Ramana C.V., Mauger A., Julien C.M. Growth, characterization and performance of bulk and nanoengineered molybdenum oxides for electrochemical energy storage and conversion // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2021. V. 67. Art. 100533.
2. Huang C., Zhang W., Zheng W. The debut and spreading the landscape for excellent vacancies-promoted electrochemical energy storage of nano-architected molybdenum oxides // *Mater. Today, Energy.* 2022. V. 30. Art. 101154.
3. Schuppert N.D., Mukherjee S., Bates A.M., Son E.-J., Choi M.J., Park S. Ex-situ X-ray diffraction analysis of electrode strain at TiO_2 atomic layer deposition/ α - MoO_3 interface in a novel aqueous potassium ion battery // *J. Power Sources.* 2016. V. 316. P. 160-169.
4. Cheng X., Li Y., Sang L., Ma J., Shi H., Liu X., Lu J., Zhang Y. Boosting the electrochemical performance of MoO_3 anode for long-life lithium-ion batteries: Dominated by an ultrathin TiO_2 passivation layer // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 269. P. 241-249.

КОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Сулейменова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Сейлханова Г.А.

Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

Научный руководитель: PhD, и.о. доцента Е.Ж.Усипбекова

gulnur-suleimen@mail.ru

В настоящее время, в период интенсивного развития техники и технологий, область применения литий-ионных аккумуляторов расширяется, поскольку ряд оборудований работает через аккумуляторы постоянного тока. В бытовой технике, мобильных телефонах, ноутбуках, цифровых камерах, видеокамерах и электромобилях преобладающим типом аккумуляторов, используемых в качестве источника энергии, являются литий-ионные аккумуляторы. Литий-ионные батареи имеют высокую плотность энергии, значительно долгий срок службы, быстро заряжаются и медленно разряжаются.

Как известно, литий-ионные аккумуляторы состоят из четырех частей: катода, анода, электролита и сепаратора, последний электрически изолирует катод от анода, выступая в качестве резервуара для транспортировки ионов [1]. Кроме того, сепаратор оказывает огромное влияние на эксплуатационные характеристики аккумулятора. Контроль свойств сепаратора особенно важен для получения литий-ионных аккумуляторов с высокой циклическостью использования. Разделители, размещаясь между электродами, должны обладать высокой ионной проводимостью, высокой механической и термической стабильностью. Одним из способов улучшения указанных свойств сепараторов является приготовление композитных полимерных электролитов (КПЭ) с добавлением неорганических наполнителей: керамики, слоистой глины [2], органо-неорганических гибридных материалов [3] и мезопористых материалов [4].

Существует несколько типов сепараторов, но наиболее часто используемые состоят из полимерной матрицы, погруженной в раствор электролита, то есть жидкого электролита, растворенного в воде, солевых или органических растворителях.

Традиционными полимерами, используемыми в твердотельных литиевых батареях, являются линейные полимеры, такие как полиэтиленоксид (ПЭО), поливинилиденфторид (ПВДФ), полиметилметакрилат (ПММА), полиакрилонитрил (ПАН) и др.. В последнее десятилетие появились некоторые пористые органические полимеры для твердотельных литиевых батарей, в том числе аморфные пористые ароматические каркасы (ПАК) и кристаллические ковалентные органические каркасы КОК, металлоорганические каркасы МОК и т.д. [5]. Ожидается, что благодаря высокой скорости химической реакции и ионной проводимости они могут стать самыми наиболее популярными материалами для последующих поколений. Поэтому создание твердотельных электродных материалов для литиевых аккумуляторов, ионных проводников, стабилизаторов интерфейса является актуальной проблемой.

Учитывая большое влияние качества сепараторов на повышение производительности литий-ионных аккумуляторов, в данной работе получены различные твердые электролиты на основе ПВДФ, растворенных в ДМФА, солей лития и ряда наполнителей, а также изучено влияние состава композиций на их ионную проводимость.

Для определения оптимального состава композитного полимерного электролита было синтезировано 6 различных тонких пленок КПЭ с использованием в качестве наполнителя каолина и бентонита. В табл. 1 представлены составы синтезированных композитов и величины их ионной проводимости.

Как видно из данных, представленных в таблице 1, ионная проводимость КПЭ в присутствии наполнителя – каолина более высокая. То, что в случае бентонита ионная проводимость низкая, объясняется природой и структурой наполнителя.

Таблица 1. Состав синтезированных композитов и их ионная проводимость

№	Полимер	Растворитель	Соли лития	Наполнители	L, см	R, Ом	$\sigma \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1	ПВДФ	ДМФА	LiF	-	0,012	0,541	2,8
2			Li ₃ PO ₄	-	0,012	0,775	3,1
3			LiF	бентонит	0,011	0,775	3,6
4			Li ₃ PO ₄	бентонит	0,011	0,748	5,1
5			LiF	каолин	0,011	0,548	9,0
6			Li ₃ PO ₄	каолин	0,011	0,844	11,3

Изучение морфологии поверхности полимерных мембран позволяет оценить воздействие различных наполнителей на изменение микроструктуры образцов. Установлено, что при введении мелкокристаллической фазы наполнителя в объем полимера и пропускании заряда через поверхность частицы, происходит значительное повышение проводимости ионов лития. При этом равномерное распределение наполнителя в структуре мембраны является одним из важных факторов. На основе полученных результатов установлено образование двух типов структур плотных и шаровидных. Кроме того, в результате анализа полученных данных методом СЭМ установлено, что полые каналы КПЭ заполнены кристаллами наполнителя, это и приводит к уплотнению его структуры.

В дальнейшем планируются исследования механических, термических и ряда других физико-химических свойств композитных материалов, а также использование при их получении, в качестве наполнителей, природного сырья Казахстана.

Список литературы

1. Lee H., Yanilmaz M., Toprakci O., Fu K., Zhang X. «A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries» *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 3857.
2. Chen-Yang Y.W., Chen Y.T., Chen H.C., Lin W.T., Tsai C.H. «Effect of the addition of hydrophobic clay on the electrochemical property of polyacrylonitrile/LiClO₄ polymer electrolytes for lithium battery» *Polymer* 50 (2009) 2856–2862.
3. Kao H.M., Chen C.L., *Angew. Chem.* «An organic-inorganic hybrid electrolyte derived from self-assembly of a poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer» *Int. Ed.* 43 (2004) 980–984.
4. Kim S., Park S.J. «Preparation and electrochemical behaviors of polymeric composite electrolytes containing mesoporous silicate fillers» *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3477–3484.
5. Zou J., Ben T. *Recent Advances in Porous Polymers for Solid-State Rechargeable Lithium Batteries.* *Polymers.* 2022; 14(22):4804. <https://doi.org/10.3390/polym14224804>.

НОВЫЙ ТИП СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОТОННОГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ CsH₂PO₄ - СКФ-32

Сидоров И.Е.^{1,2}, Пономарева В.Г.¹

¹ИХТТМ СО РАН, 630090 г. Новосибирск

²Новосибирский Государственный технический Университет, 630073 г. Новосибирск
ilsiddev@mail.ru

Дигидрофосфат цезия проявляет наиболее высокую протонную проводимость среди солей семейства щелочных металлов M_nH_m(AO₄)_p (M = Cs, Rb, K, NH₄; A = S, Se, P, As, m, n, p – целые числа) [1]. Суперпротонная проводимость $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ См/см для CsH₂PO₄ создает возможность его использования в качестве протонной мембраны в среднетемпературных топливных элементах (ТЭ) [2]. Диапазон средних температур для ТЭ является наиболее оптимальным в сравнении с низко- и высокотемпературными. CsH₂PO₄ характеризуется наличием двух фаз: низкотемпературной (P2₁/m) и суперионной (Pm-2m). Введение полимерных добавок позволяет значительно улучшить механические и гидрофобные свойства соли, получить тонкопленочные материалы с высокими значениями протонной проводимости [3-5]. В качестве гетерогенной добавки обычно используют фторсодержащие полимеры с высокой термической и химической стабильностью.

В данном исследовании впервые использован сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (СКФ – 32), обладающий высокой термической и химической стабильностью. Композиционные полимерные (1-x) CsH₂PO₄- xСКФ – 32 мембраны (x-массовая доля, x=0-0.2) были изучены с помощью рентгенофазового анализа, импедансной и ИК спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии.

Показано, что фаза CsH₂PO₄ (P2₁/m) сохраняется в полимерных системах. В зависимости от массовой доли полимера наблюдается непропорциональное изменение интенсивности рефлексов, связанное со слабым поверхностным взаимодействием и диспергированием соли. Наблюдаемое уширение рефлексов и смещение их положения на рентгенограммах в сторону больших углов связано с незначительным уменьшением параметров элементарной ячейки CsH₂PO₄ в полимерной матрице.

ИК-спектры также свидетельствуют о сохранении фазы исходной соли и полимера в композиционных системах и представляют собой суперпозицию полос поглощения, характерных для CsH₂PO₄ и СКФ-32. Слабое смещение полос поглощения CsH₂PO₄, связано с незначительным усилением P-O связей соли в композитах. Слабые сдвиги в области OH-групп, вовлеченных в водородные связи, характеризуют их незначительное ослабление. Данные ИК-спектроскопии и РФА подтверждают разупорядочение и диспергирование соли как следствие слабого межфазного взаимодействия с полимерной матрицей. Данные СЭМ показали значимое изменение размера частиц соли и их относительно равномерное распределение.

Показана неизменность высоких значений протонной проводимости (10^{-2} См/см) и структурных характеристик при длительных изотермических выдержках при 232°C и pH₂O=0.3 атм. Температурные зависимости проводимости (1-x) CsH₂PO₄ – xСКФ-32 (x=0.05-0.2) близки к исходной соли. Значения проводимости в высокотемпературной области составляют $\sim 10^{-2}$ См/см, но с ростом доли полимера снижаются до порядка величины вследствие эффекта перколяции «проводник-изолятор». Протонная проводимость в НТ области возрастает в сравнении с исходной солью и проходит через незначительный максимум при x=0.1-0.15 (f_v~0.25) при уменьшении энергии активации проводимости.

Композитные полимерные электролиты CsH₂PO₄-СКФ-32 с оптимальным значением протонной проводимости (10^{-2} См/см) и улучшенными механическими характеристиками перспективны в качестве протонпроводящих мембран в области средних температур.

Список литературы

1. Baranov A.I. Crystals with Disordered Hydrogen-Bond Networks and Superprotonic Conductivity. Review. Physical properties of crystals. 2003. 48(6). 1012 – 1037.
2. Boysen D.A., Uda T., Chisholm C.R.I., Haile S.M. High-Performance Solid Acid Fuel Cells Through Humidity Stabilization. Science 2004. 303. 68–70.
3. Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G., Lazareva N.P. Proton-conductive membranes based on CsH_2PO_4 and ultra- dispersed polytetrafluoroethylene. Ionics 2019. 329. 61–66.
4. Bagryantseva I., Ponomareva V., Kungurtsev Y. High-conductive CsH_2PO_4 membranes with PVDF-based polymers additives for solid acid fuel cells. Membranes 2023 -2421268.
5. Kungurtsev Y., Bagryantseva I., Ponomareva V. Copolymer of VDF/TFE as a Promising Polymer Additive for CsH_2PO_4 -Based Composite Electrolytes. Membranes 2023. 13. 520.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ ПУТЁМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПРЕКУРСОРА

Миллер Я.А.

Новосибирский государственный технический университет

Научный руководитель: А.И.Титков

viallmori@gmail.com

В данной работе представлены данные о получении наноразмерного оксида церия путём лазерной обработки прекурсора.

Оксид церия (CeO_2) обладает уникальными оптическими, каталитическими и сенсорными свойствами, что делает его многообещающим материалом для различных применений.

Существуют различные методы получения: золь-гель синтез, гидротермальный и другие. Данные методы являются не перспективными так как имеют ряд минусов: длительный и многоступенчатый процесс, тщательный контроль в проведении процесса, ограничения в размерах и морфологии кристаллов. Лазерная обработка оксалата церия предлагает перспективный метод синтеза наноразмерного CeO_2 .

В настоящем исследовании оксалат церия был взят в виде спрессованных в таблетки образцов и в виде слоя порошка, и подвергнут лазерной обработке с использованием CO_2 -лазера. Было исследовано влияние параметров лазерной обработки, в частности мощности лазера и скорости сканирования, на размер и морфологию образующихся частиц. Полученные образцы были охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и гранулометрического анализа.

В таблице 1 приведены параметры лазерной обработки порошка, использовавшиеся при исследовании влияния мощности на морфологию продукта. (таблица 1)

Таблица 1. Условия сканирования

Название	$V_{\text{скан}}$	P, Вт
2С-Р5	7	15
2С-Р6	3	12
2С-Р31	4	7,5

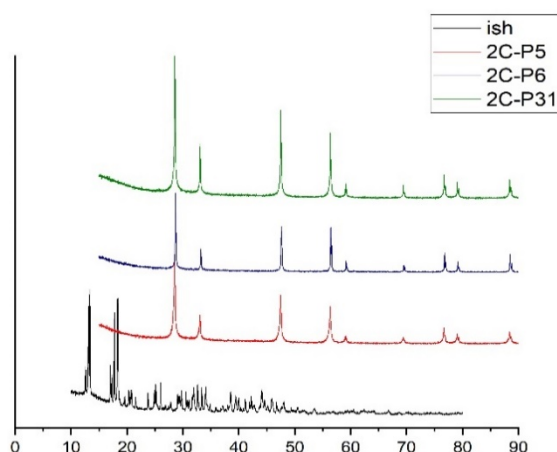


Рис. 1. Рентгенограмма образцов, полученных лазерной обработкой при 15 Вт, 12 Вт и 7,5 Вт.

Исходя из результатов РФА, сравнительно большая ширина пиков и низкая высота подтверждают наличие более мелких частиц в образцах. На рисунке 2 представлена микрофотография образца, полученного лазерной обработкой порошкообразного оксалата

церия. Микрофотография демонстрирует наличие наноразмерных частиц оксида церия на поверхности образца.

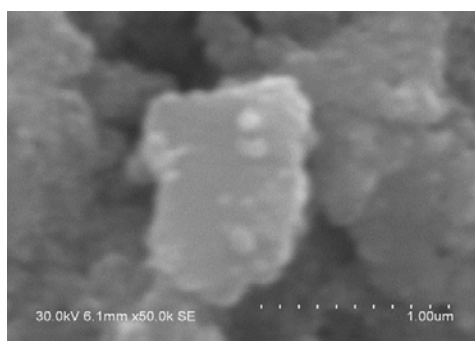


Рис. 2. Микрофотография образца прошедшего лазерную обработку 2С-Р5 при различном увеличении.

Анализ размера частиц показал, что обработка прекурсора лазером с параметрами равными: $P = 15$ Вт, $V_{\text{скан}} = 7$; также с высокой дисперсностью привела к образованию большего количества мелких частиц.

Полученные наноразмерные частицы обладают улучшенными свойствами, что делает их перспективными для использования в катализе, топливных элементах, сенсорах и биомедицине. (были исследованы для оптимизации размера и морфологии образующихся частиц).

Список литературы

1. Pinjari D.V., Pandit A.B. Room temperature synthesis of crystalline CeO_2 nanopowder: Advantage of sonochemical method over conventional method. *Ultrason Sonochem.* 2011; 18:1118–23.
2. Zhai Y.Q., Zhang S.Y., Pang H. Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO_2 nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant. *Mater Lett.* 2007; 61:1863–6.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СТАННАТА ЦЕРИЯ

Жуковская С.А., Апарнев А.И., Логинов А.В.

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

Научный руководитель: А.И. Апарнев, к.х.н., доцент

zakovskaasofa@gmail.com

Пирохлор станната церия $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ – биметаллический композитный оксид, относится к семейству пирохлоров, общее описание которого $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Структура кубическая, пространственная группа симметрии $\text{Fd-}3\text{m}$. Относится к типу биосовместимых и малотоксичных полупроводников, обладает особыми каталитическими, магнитными, электрическими, оптическими и термическими свойствами, благодаря чему используется в высокочувствительных датчиках улавливания NO_2 [1], в качестве анодного материала литий-тонных батарей и конденсаторов [2,3]. Пирохлор станната церия обладает термохимической стабильностью и хорошей ультразвуковой каталитической активностью, что обуславливает его применение в качестве катализатора в процессе очистки вод от органических загрязнителей [4]. Также соединение применимо в анализе безопасности пищевых продуктов [5], мониторинге окружающей среды и в биоанализе.

Для получения $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и нанокомпозитов на его основе чаще всего используется метод совместного осаждения солей и гидротермальный синтез. Для проведения данного синтеза был выбран гидротермальный метод, так как он обеспечивает высокую степень смешения реагентов, даёт возможность контролировать морфологию, размер частиц и фазовый состав продуктов, а также является экологически чистым.

Прекурсор был получен растворением 4 ммоль $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 4 ммоль $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной в воде с добавлением 2М NaOH до $\text{pH} \sim 8 \dots 9$. После перемешивания в течение 2 часов раствор поместили в автоклав при температуре 180°C на 20 часов. После чего осадок отфильтровали и высушили в муфельной печи SNOL 6.7/1300 при 110°C . По данным рентгенофазового анализа порошок представляет собой хорошо окристаллизованный монофазный продукт состава $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора. Дифракционные пики наблюдались при 29.20° , 33.84° , 48.67° , 57.71° и 60.51° (2θ), что согласуется с литературными данными [1-5].

Работа выполнена в рамках Тематического плана НИР НГТУ № ТП–ХХТ–1_24.

Список литературы

1. Mathankumar G., Venkatesan J., Prabakaran S., Krishna Mohan M., Do-Heyoung K. Pyrochlore cerium stannate ($\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) for highly sensitive NO_2 gas sensing at room temperature / *Applied Surface Science*. 2023. V. 624. N. 157135. pp. 1 – 11. doi: 10.1016/j.apsusc.2023.157135.
2. Qiong W., Yajin L., Heng-guo W., Jianhua H., Yanhui L., Qian D. Graphene encapsulated metallic state $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ as a novel anode material for superior lithium-ion batteries and capacitors / *Journal of materials chemistry A*. 2020. V. 6. N. 12. pp. 1 – 10. doi: 10.1039/C9TA13086A.
3. Huo Y., Qin N., Liao C., Feng H., Gu Y., Cheng H. Hydrothermal synthesis and energy storage performance of ultrafine $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocubes / *Journal of Central South University*. 2019. iss. 26. pp. 1416–1425. doi: 10.1007/s11771-019-4097-4.
4. Venkatesan J., Baskaran P., Chinnadurai A., Muthamizhchelvan C., Alagiri M. CdZnS Solid solution supported $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlore photocatalyst that proves to be an efficient candidate towards the removal of organic pollutants / *Separation and Purification Technology*. 2019. V. 224. pp. 405 – 422. doi: 10.1016/j.seppur.2019.05.047.
5. Zhiwei L., Jun Q., Chun W., Jiajian Y. Dual-channel MIRECL portable devices with impedance effect coupled smartphone and machine learning system for tyramine identification and quantification. *Food Chemistry*. 2023. V. 429. N. 136920. pp. 1-12. doi: 10.1016/j.foodchem.2023.136920.

СЕНСОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТОМ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ахмадулина Ю.А.^{1,2}, Сысоев В.И.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, 3,
Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, просп. Карла Маркса, 20,
Новосибирск, Россия

Научный руководитель: В.И. Сысоев, к.х.н., ст. науч. сотрудник
yulia.akhmadulina@yandex.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для использования в газовых сенсорах ввиду их уникальных свойств. В настоящее время актуальными являются вопросы развития современных технологий мониторинга и контроля за окружающей средой, производственными процессами, а также в медицинских и биологических приложениях, что требует создания чувствительных газовых датчиков, способных регистрировать малые концентрации газов, обладая при этом стабильными эксплуатационными характеристиками и малыми габаритами. Одним из вариантов такого рода датчиков являются резистивные газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок. Для придания УНТ свойств, необходимых для конкретного применения, целесообразно применять процедуру модификации с целью адаптации чувствительности и селективности сенсоров к заданным анализам.

В данной работе описывается химическая процедура для ковалентной функционализации однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), которая включает замещение фтор-групп аминогруппами, поскольку прямое аминирование ОУНТ приводит к присоединению лишь небольшого количества азотсодержащих групп к краевым атомам углерода. Процесс функционализации проходит в два этапа. Сначала проводится фторирование ОУНТ при комнатной температуре с использованием смеси BrF_3 и Br_2 в качестве фторирующего агента, затем фторированные ОУНТ (F-ОУНТ) подвергаются отжигу в атмосфере аммиака при температурах 200, 400 и 600 °С. Отжиг образцов производился двумя способами: (1) плавный нагрев F-ОУНТ в атмосфере аммиака до заданной температуры, (2) быстрый нагрев – F-ОУНТ помещались в заранее разогретый до нужной температуры реактор.

Структура и функциональный состав модифицированных ОУНТ охарактеризованы с помощью таких методов анализа как инфракрасная (ИК) спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и спектроскопия комбинационного рассеяния света. ИК-спектроскопия показывает, что на первом этапе функционализации происходит присоединение фтор-групп, а при дальнейшем аминировании – дефторирование ОУНТ и замещение фтор-групп аминогруппами. Однако остается некоторое количество фтора из-за неполного замещения на аминогруппы. По результатам РФЭС было определено, что фторирование с использованием смеси BrF_3/Br_2 позволяет ковалентно присоединить ок. 21-22 ат. % фтора. После термической обработки F-ОУНТ при 200 °С в атмосфере аммиака образец содержит 9,0 ат. % фтора и 1,6 ат. % азота. Аммонолиз при 200 °С в условиях быстрого нагрева приводит к уменьшению содержания фтора до 2,1 ат. % и увеличению содержания азота до 5,1 ат.%. Таким образом, в условиях быстрого нагрева происходит более эффективное удаление фтора, а азот присоединяется в большем количестве. На основании данных спектроскопии комбинационного рассеяния света, для каждого образца была рассчитана величина I_D/I_G , характеризующая дефектность графеновой структуры, которая, в свою очередь, связана с наличием функциональных групп. Результаты показывают, что после фторирования появляется большое количество sp^3 -дефектов, связанных с присоединением фтор-групп по $\text{C}=\text{C}$ -связям. С увеличением температуры аминирования происходит уменьшение содержания фтора и азота в образцах.

Изучено влияние функционального состава аминифторированных углеродных нанотрубок на изменение проводимости при воздействии паров воды. Процесс приготовления тонких пленок модифицированных ОУНТ включает следующие этапы: приготовление суспензий с использованием ультразвуковой обработки в водном растворе додецилсульфата натрия; центрифугирование полученных суспензий ОУНТ для удаления нерасщепленных агломератов; вакуумное фильтрование суспензии на мембране из нитрата целлюлозы; перенос пленки на целевую подложку методом горячего прессования. Исследование влияния влажности на проводимость пленок проводилось путем циклического воздействия 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 10 минут для восстановления его до исходного состояния. Процедура химической модификации ОУНТ способствует увеличению относительного электрического отклика на воздействие насыщенных паров воды, а также изменению характера кривой отклика и регенерации. Анализ данных сенсорного отклика и его температурной зависимости показал, что изменение проводимости пленок ОУНТ в ответ на внешнее воздействие может быть обусловлено обусловлен связыванием молекул аналита посредством физической адсорбции на поверхности УНТ и модификации контактов между ними. Изменение функционального состава ОУНТ позволяет изменять относительный вклад этих факторов в изменение сопротивления пленки и их зависимость от относительного давления воды. Увеличение/уменьшение относительного отклика пленок связано с электрическими свойствами материала и наличием специфических адсорбционных центров, которые можно контролировать путем регулировки дефектности материала. Исследование сенсорных свойств полученных образцов по отношению к влажности указывают на хорошие перспективы УНТ для создания датчиков влажности.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Кусаинова Ж.К., Суюндыкова Г.

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

Научный руководитель - PhD Г. Партизан

zhadyra.kusainova.2001@mail.ru

Карбид кремния (SiC) привлек внимание научного сообщества и изучается для применения во многих областях, таких как биосенсоры, фотокатализаторы и хранение водорода вследствие своих превосходных свойств и биосовместимости. По сравнению с объемным SiC одномерные (1D) полупроводниковые наноструктурированные SiC, такие как наностержни, нанотрубки, нанопроволоки и нановолокна SiC интенсивно изучаются в течение последнего десятилетия благодаря их универсальному применению при изготовлении оптоэлектронных, электронных и сенсорных устройств [1].

Существуют различные способы получения наноструктур SiC. К этим методам относятся физическое испарение, термическое восстановление углерода, золь-гель процесс и химическое осаждение из газовой фазы. Эти процессы могут успешно использоваться для синтеза SiC, но все же имеются некоторые недостатки, которые ограничивают использование этих методов в промышленности, в частности высокое потребление энергии, длительное время обработки и использование химических веществ. Помимо этого, в процессе синтеза вышеуказанными методами образуется SiC с примесями [2].

В последнее время многие исследователи применяют микроволновой нагрев для синтеза SiC из-за его особых характеристик, где микроволны могут волнометрически нагревать материалы с диэлектрическими свойствами и позволяют синтезировать SiC с однородным размером зерна при высокой скорости синтеза и меньшем времени реакции. Синтез материалов с использованием микроволнового нагрева является более экономичным по сравнению с обычными способами, такими как механическое фрезерование, карботермическое восстановление и лазерный синтез, поскольку этот метод отличается от других низким потреблением энергии, меньшим временем реакции и малым количеством примесей, таких как кислород и металлы, которые обычно находятся в конечных продукты синтеза .

Целью проведения наших исследований являлось экспериментально выявить влияние соотношения концентрации рабочих газов на зародышеобразование наноструктур карбида кремния в процессе плазмохимического синтеза.

Литература

1. Chassagne T. A comprehensive study of SiC growth processes in a VPE reactor, Thin solid films, V402, Issues1-2, January 2002, p.p.83-89.
2. Teo W.E., Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies.\\ Nanotechnology, 2006, 89: 395-407.

SYNTHESIS OF ANTIBACTERIAL COMPOSITES BASED ON CLAY MINERALS

Alimbek A.E., Otegenova B.O., Bekissanova Zh.B., Ospanova A.K.
al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
Research supervisor: DSc, professor A.K. Ospanova
Aliya4@kaznu.kz

In modern practical medicine, one of the key tasks is the development of optimal conditions for the production of antibacterial composites based on natural minerals, which would be cost-effective and environmentally friendly. In this case, natural minerals play an important role, acting as carriers of medicinal substances and ensuring the gradual release of antibacterial agents.

Since the beginning of mankind, clays have played an important role in medicine and are still widely used today as active ingredients and excipients in pharmaceutical preparations [1]. Elements essential for life, and for humans in particular, are found in clay minerals [2]. Clay minerals are central to the development of anti-inflammatory, antibacterial and wound healing products due to their advanced functional properties. They also play an important role in some cosmetic products [1]. The interaction of clay minerals with antibacterial agents provides sustained delivery of antibacterial agents and absorption of exudate from wounds [3]. This is especially important for advanced wound dressings that are designed to control the wound healing environment. Clay minerals have the ability to physically adsorb and remove bacterial cells, toxins and contaminants from the wound, which promotes more effective wound healing and provides additional benefits to the treatment process.

In this work composite materials based on natural kaolin of Alekseevskiy deposit (Kokshetau region) and diatomite of Mugodzhar deposit (Aktobe region) were obtained. Kaolin and diatomite samples were washed in water and separated from water by precipitation method, then dried at 110 °C. The kaolin and diatomite samples were obtained by manual grinding in a porcelain mortar followed by sieving to obtain samples of the required particle size fraction. The samples obtained after the previous steps were calcined for 5 hours at 500 °C. Antibacterial agents such as chlorhexidine and triclosan were impregnated onto the surface and structure of kaolin and diatomite.

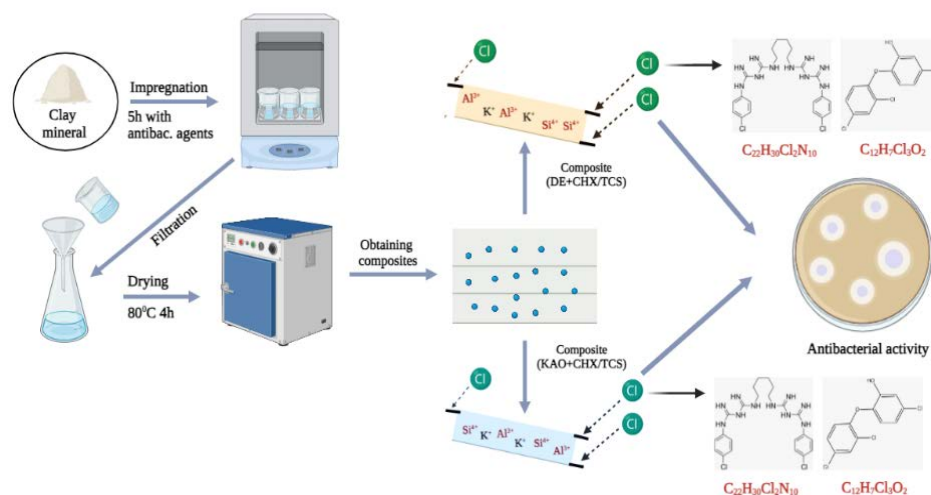


Fig 1. General scheme of the experimental work and the mechanism of interaction of antibacterial agents with the edge of clay minerals

The obtained samples were investigated by various physical and chemical methods of analysis. The structure and surface morphology of natural kaolin and diatomite and the obtained composites were studied by scanning electron microscopy (SEM). The elemental composition of the synthesized composites was identified by SEM-EDX method. The functional groups of natural carriers and composites were determined by infrared spectroscopy (IR) methods. The antibacterial activity of kaolinite-based antibacterial composites against *Staphylococcus epidermidis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* bacteria was evaluated. The antibacterial activity of diatomite-based

antibacterial composites against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* was studied. The obtained results confirmed the antibacterial activity of the obtained composites, which indicates the possibility of their use as a basis for wound dressings.

This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP19678726).

References

1. Viseras C. et al. Clay minerals in skin drug delivery // *Clays Clay Miner.* 2019. Vol. 67, No 1. P. 59–71.
2. Gaskell E., Hamilton A. Gaskell & Hamilton, 2014 // *Future Med. Chem.* 2014. Vol. 6. P. 641–655.
3. Sandri G. et al. Clay minerals for tissue regeneration, repair, and engineering // *Wound Healing Biomaterials.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 2. 385–402 p.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Pb_2MgWO_6 ЛЕГИРОВАННЫЙ ZnO

Ридель Н. С., Гусев А. А.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
shevchenko.2506@mail.ru

Работа посвящена синтезу Pb_2MgWO_6 легированного ZnO с использованием высокоэнергетической механохимической активации и обжига в диапазоне температур 600-1000°C.

Синтез проводился согласно уравнению $(1-X)(2PbO+MgO+WO_3)+X(2PbO+ZnO+WO_3)$, где $X=0.1; 0.2; 0.3$. Различное содержание оксида цинка вводилось с целью исследования влияния его на структуру.

Введение

В настоящее время особое внимание уделено исследованию структуры и свойств керамических материалов.

Пьезокерамические материалы широко применимы в различных областях техники и считаются перспективными материалами. Например, для создания устройств записи, датчиков, сенсоров, а также, для создания высоковольтных накопителей энергии (конденсаторов). Основной областью применения данного материала является создание термоэлектрических модулей и систем на их основе для радиоэлектроники и медицины [1]. 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 , ZnO , 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 [2, 3]. При активации порошков использовалась планетарно-центробежная мельница АГО-2 со стальными барабанами и шарами диаметром 8 мм и массой 200 г (ускорение шаров 40g). Обжиг таблеток осуществлялся в печи ПВК-1,4-8. 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 обсуждение

Синтез образцов проводился согласно уравнению:



На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов после механохимической активации во всех значениях X образуется хорошо сформированная структура Pb_2MgWO_6 . С содержанием $X=0.3$ интенсивность рефлексов выше, чем у $X=0.1$ и $X=0.2$. У основных рефлексов Pb_2MgWO_6 наблюдается аморфное гало. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о формировании $PbWO_4$.

После обжига образцов при 600°C начинает формироваться вторая фаза Pb_2WO_5 и сохраняется во всем интервале обжига. Рефлексы $PbWO_4$ при более высоких температурах обжига отсутствуют.

С увеличением температуры до 800°C количество фазы Pb_2WO_5 увеличивается. При $X=0.1$ имеются рефлексы Pb_2MgWO_6 , но при $X=0.2, 0.3$ присутствуют только рефлексы Pb_2WO_5 . После сошлифовки образцов имеется в основном фаза Pb_2MgWO_6 с небольшим количеством Pb_2WO_5 . Такое же соотношение фаз сохраняется и при обжиге до 1000°C.

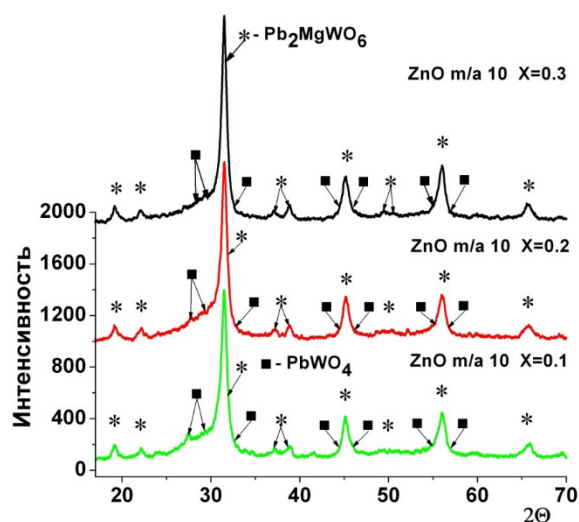


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с содержанием ZnO, где $X = 0.1; 0.2; 0.3$ после механической активации в течение 10 минут

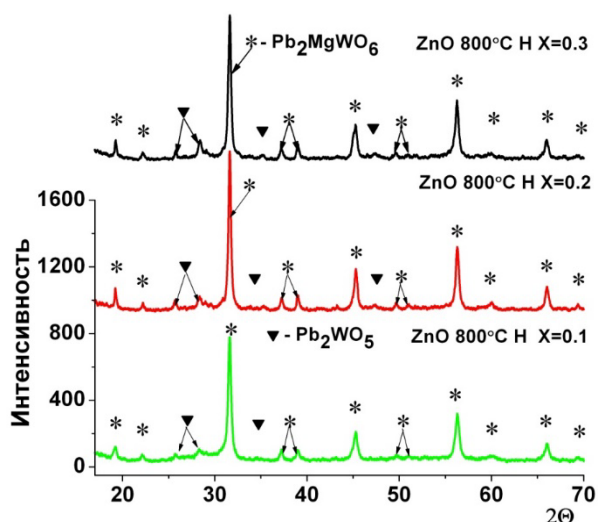


Рис. 2. Дифрактограммы образцов после обжига при $800^\circ C$ и последующей сошлифовки.

На рис. 3 представлены графики зависимости плотности образцов от температуры обжига в интервале температур $600-1000^\circ C$. Как следует из графиков, наиболее плотные образцы получены при $X = 0.3$.

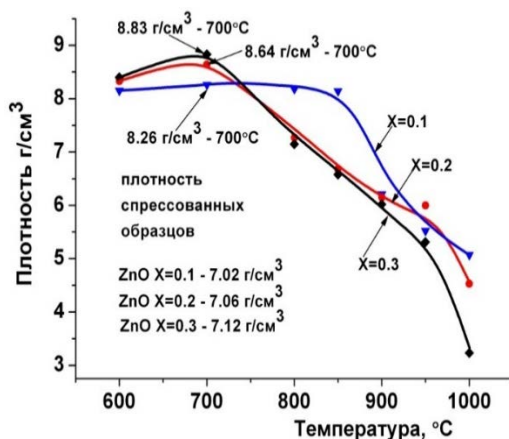


Рис. 3. Плотности образцов с содержанием при $X=0.1; 0.2; 0.3$

Заключение

При синтезе системы формируется Pb_2MgWO_6 кубической структуры во всем диапазоне значений X . Имеются фазы PbWO_4 и Pb_2WO_5 .

Из анализа плотности следует, что с увеличением значения X плотность образцов растет. Во всех значения X наиболее плотные образцы получены при 700°C . Самый плотный образец получен при $X=0.3$ и его плотность составляет 8.83 г/см^3 .

Список литературы

1. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ /Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
2. Gusev A. A., Raevski I. 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.
3. 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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА

Краснов Д.А., Жданок А.А., Бердникова Л.К., Коротаева З.А., Кузнецов В.А.,
Толочко Б.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
Danilare99@mail.ru

Гексаборид лантана представляет интерес в качестве эмиссионного и высокотемпературного материала, а также как модифицирующая добавка в металлургии. Химическую, термическую и механическую стойкость обеспечивает ковалентно-связанный борный кластерный каркас. В системе $MВ_6$ (где М редкоземельный металл) металлический атом влияет на ряд свойств материала, такие как электронные, магнитные, и термодинамические.

Наиболее широкое применение гексаборид лантана нашел в качестве термоэмиссионных катодов из-за низкой работы выхода электронов и способности поддерживать свою работу как в низком, так и высоком вакууме [1]. На показатели плотности тока эмиссионного материала влияет ряд параметров: плотность материала, пористость, стехиометрия состава, примесные добавки, морфология поверхности. Также керамика из гексаборида лантана находит применение как высокотемпературный материал. Поэтому является актуальным исследование процессов спекания данного материала.

В работе исследовано влияние следующих режимов высокотемпературной обработки на плотность керамики на основе гексаборида лантана:

Режим 1: нагревание со скоростью 600 °С/ч, выдержка при 1600 °С в течение 2 ч (обжиг в среде инертного газа (аргон)). Заготовки образцов были получены методом полусухого статического прессования при давлении 125-150 МПа.

Режим 2: горячее прессование в печи «Термионик Т5». при 1600 °С, давлении 42 МПа. Получение керамических образцов осуществляли в среде инертного газа (аргон) либо в вакууме.

Для шихты использовали порошки LaB_6 , полученные разными способами: промышленный LaB_6 и синтезированный методом СВС.

В работе также было исследовано влияние спекающей добавки (Ni) на плотность керамических образцов

Результаты

Режим 1. Для образцов, полученных методом СВС, плотность составила 1,6 г/см³ (таблица 1). Добавка никеля в количестве 2 мас. % привела к увеличению плотности на 25% (до 2 г/см³). Для промышленного LaB_6 максимальная плотность с добавкой 2 мас. % никеля составила 3,15 г/см³.

Таблица 1. Плотность керамических образцов после высокотемпературной обработки (режим 1)

Состав	Давление прессования, МПа	Плотность, г/см ³
LaB_6 (СВС)	150	1.6
LaB_6 (СВС)+2 мас. %Ni	125	1.95
LaB_6 (СВС)+ 2 мас. %Ni	150	1.98
LaB_6 +2 мас. %Ni	100	3.02
LaB_6 +2 мас. %Ni	125	3.13
LaB_6 +2 мас. %Ni	150	3.15

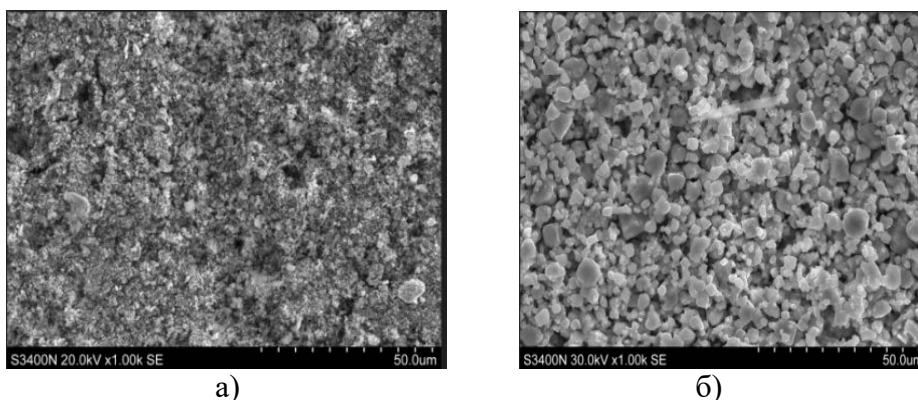


Рисунок 1. Электронные микрофотографии образцов (режим 1): а) LaB_6 (СВС)+2% Ni, б) LaB_6 +2% Ni

Из рисунка 1 видно, что для LaB_6 , полученного методом СВС, температура обработки, возможно, оказалась недостаточно высокой для формирования зерен правильной формы (рис. 1а). Для керамики, полученной на основе промышленного LaB_6 (рис. 1б) характерно формирование крупных зерен, что приводит к более высоким показателям плотности. Это, связано с различным гранулометрическим составом исходных порошков.

Термическая обработка при режиме 1 не приводит к достижению плотности близкой к теоретической ($4,7 \text{ г/см}^3$).

Режим 2. Согласно данным таблицы 2 видно, что, используя метод горячего прессования, из промышленного LaB_6 получены образцы керамики плотностью $3,85 \text{ г/см}^3$ (82% от теоретической). Добавка никеля приводит к увеличению плотности до $4,45 \text{ г/см}^3$ (94,7% от теоретической).

Максимально достигнутая плотность образцов керамики, на основе LaB_6 , полученного методом СВС, составляет 3 г/см^3 .

Таблица 2. Плотность керамических образцов после высокотемпературной обработки (режим 2)

№ образца	Состав	Давление прессования, МПа	Режим	Плотность, г/см^3
1	LaB_6	42	Вакуум	3,85
2	LaB_6 +Ni (2%)	42	Аргон	4,45
3	LaB_6 (свс)	42	Вакуум	2,93
4	LaB_6 (свс)	42	Вакуум	3

Выводы:

Показана возможность получения керамических образцов на основе гексаборида лантана различной плотности в зависимости от режима высокотемпературной обработки, наличия спекающей добавки.

Используя высокотемпературную обработку в среде инертного газа предварительно компактированного образца, получена керамика плотностью $3,15 \text{ г/см}^3$, используя метод горячего прессования в вакууме – $4,45 \text{ г/см}^3$.

Список литературы

1. Несмелов Д.Д., Орданьян С.С. Катодные материалы для термоэлектронной эмиссии на основе эвтектических систем, содержащих гексаборид лантана. Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов: сборник трудов научного семинара, с. 194-206.

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЯХ $N(C_nH_{2n+1})_4BF_4$: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Гайнутдинов И.И., Уваров Н.Ф.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск
ur1742@gmail.com

Органические четвертичные соли замещенного аммония обладают высокотемпературными ориентационно-разупорядоченными пластическими фазами и могут рассматриваться как аналоги ионных жидкостей. К сожалению, до сих пор их транспортные свойства остаются не исследованными, что связано с нестабильностью этих солей при высоких температурах. Поэтому, для исследования таких систем целесообразно использовать теоретические подходы. В настоящей работе для теоретического расчета транспортных характеристик четвертичных солей замещенного аммония, - тетрафтороборатов общей формулы $N(C_nH_{2n+1})_4BF_4$ ($1 \leq n \leq 4$, далее по тексту N1-N4), был впервые использован метод молекулярной динамики.

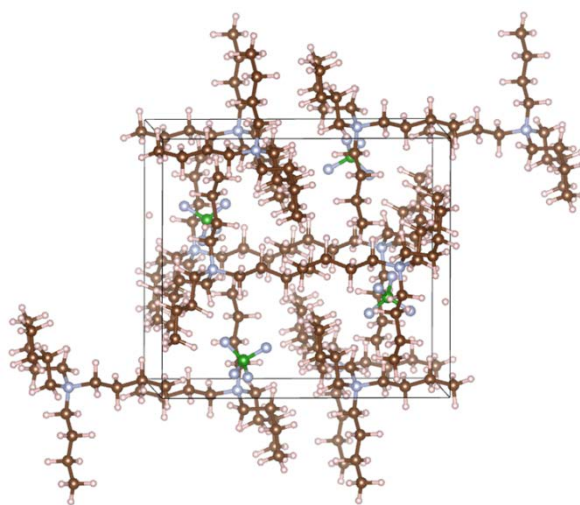


Рисунок 1. Кристаллическая структура низкотемпературной фазы $N(C_4H_9)_4BF_4$. С – коричневый, Н – светло-коричневый, N – серый, В – зеленый, F – серый.

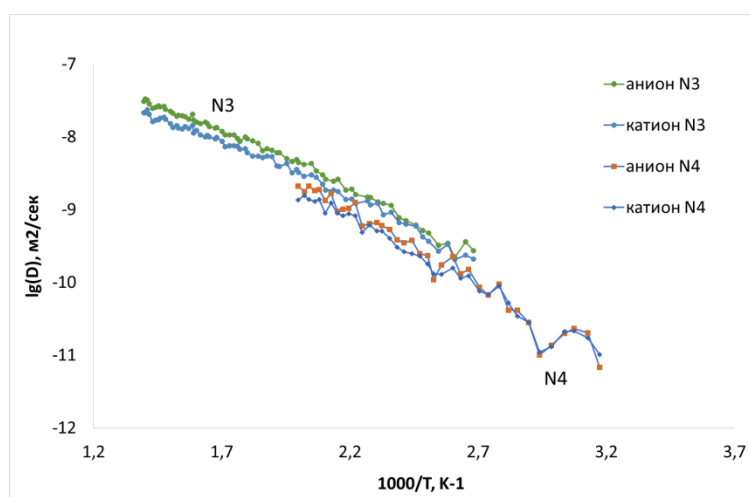


Рисунок 2. Логарифм коэффициента диффузии в зависимости от обратной температуры для N₃ и N₄ при охлаждении из расплава.

Для расчетов использовался программный пакет LAMMPS, заряды ионов определялись с помощью квантовохимических расчетов с использованием Quantum Espresso. Были

проанализированы температурные зависимости объема и энергии системы при нагревании и охлаждении модельной соли.

Проводилось определение коэффициентов диффузии атомов бора и азота как центров аниона и катиона. Коэффициенты диффузии определялись при нагреве от кристаллического состояния до температур выше температуры плавления, а также при охлаждении из расплавленного состояния.

Показано, что во всех солях наблюдается значительный гистерезис – при охлаждении системы переходят в стеклообразное состояние, сохраняя значительную подвижность ионов при температурах существенно ниже температур плавления, наблюдавшихся при нагреве.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 20-1300302

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЯЖУЩЕГО НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ

Искаков Н.Р.¹, Горбунов Ф.К.^{1,2}, Булгаков В.В.², Лапин А.В.¹

¹ Новосибирский государственный технический университет,

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Научный руководитель: Ф.К. Горбунов, к.т.н.

nsu.kz@mail.ru

Аннотация: Проведено сравнение различных силикатных вяжущих для изготовления композиционных материалов на основе вторичного огнеупорного сырья.

Ключевые слова: вяжущее, жидкое стекло, огнеупорные материалы, отходы, переработка.

Характеристики композитов зависят от многих факторов, в том числе от наполнителя и связующего материала. Огнеупорные материалы испытывают колоссальные нагрузки при эксплуатации, поэтому здесь не подходит применение обычных связующих как для строительных материалов. Одним из таких связующих является жидкое стекло на основе натрия или калия. В настоящее время жидкое стекло широко используется в качестве связующего в различных композиционных материалах, включая кислотостойкие цементы, мертеля и теплоизоляционные изделия. Состав жидкого стекла описывается формулой $R_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, где n – водосодержание, а m — отношение числа грамм-молекул кремнезема к числу грамм-молекул окиси натрия или калия, называемое кремнеземистым модулем или модулем жидкого стекла [1].

Возможное применение жидкого стекла достаточно широкое, а при взаимодействии его со другими веществами происходит формирование сложных реакций и образование композитов с исключительными свойствами привлекает внимание научных исследователей.

Использование жидкого стекла в качестве вяжущего открывает широкие перспективы для создания жаростойких материалов и позволяет при правильном подборе состава получать материалы с заданными свойствами. Синтез высокоогнеупорных соединений происходит непосредственно в самом тепловом аппарате в процессе первого разогрева и последующей эксплуатации.

В работе представлено исследование по получению огнеупорных композиционных материалов на основе лома техногенных отходов. В качестве техногенных отходов был выбран лом огнеупорных кирпичей шамота с последующим измельчением в щековой дробилке и на другом оборудовании (табл. 1). Вяжущим выбрано жидкое стекло разного состава и производства (табл. 2).

Таблица 1. Фракционный состав наполнителя

Размер частиц, мм	менее 0,14	0,14 - 0,25	0,25 - 0,315	0,315 - 0,63	0,63 - 0,9
Массовая доля, %	17,2	25,4	5,1	29,4	22,9

Таблица 2. Характеристики вяжущего

№ п.п.	Марка	Основа вяжущего	Производство	Плотность, г/см ³	Модуль
1	ЖС1	Натрий [2]	Ротекс	1,40	2,9
2	ЖС2	Натрий	ИХТТМ СО РАН	1,50	3,0
3	ЖС3	Калий		1,23	2,8
4	ЖС4			1,20	4,0
5	СВД	Динас [3]		1,20	3,0

Композиционные материалы (КМ) изготавливали методом вибропрессования в цилиндрической форме ($d=60\text{мм}$, $h=75\text{мм}$) с пригрузом 35 КПа. Далее образцы высушивали до постоянной массы при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ с последующей термообработкой при $100\text{ }^\circ\text{C}$, что приводит к набору конструкционной прочности, но не влагостойкости.

Прочность КМ определяли в соответствии с ГОСТ 310.4 с использованием универсальной гидравлического пресса ПЛГ–20. Постоянную нагрузку со скоростью $0,5\text{ МПа/с}$ прикладывали до разрушения образца. Механические характеристики образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Характеристики композиционных материалов (КМ)

№	Состав, %		Марка вяжущего	Плотность КМ, г/см ³	Предел прочности при сжатии КМ, МПа
	Наполнитель	Вяжущее			
1	83	17	ЖС1	1,62	23,7
2	87	13	ЖС2	1,59	16,2
3	83	17		1,60	23,0
4	91	9	ЖС3	1,46	2,9
5	88	12		1,47	4,4
6	83	17		1,59	12,7
7	83	17	ЖС4	1,51	8,7
8	83	17	СДВ	1,65	21,1

На основании данных таблицы 3 можно сделать вывод, что КМ на основе калиевого жидкого стекла (ЖС3) обладают наименьшей прочностью при сжатии. При этом увеличение модуля (ЖС4) не привело к увеличению характеристик, следовательно, данное жидкое стекло не подходит. В свою очередь КМ на основе калиевого жидкого стекла (ЖС1 и ЖС2) обладают прочностью порядка 23 МПа, а на основе силикатного диносового вяжущего (СДВ) – 21 МПа.

В работе показана возможность получения композитных материалов, которые в соответствии с ГОСТ 25485-89 относятся к конструкционно-теплоизоляционным материалам.

Список литературы

1. Корнеев В.И. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. Л.: Стройиздат. – 1991. – 176 с. 142
2. Ротекс [Электронный ресурс] – URL: <https://roteks.su/silikatnye-kraski> (дата обращения: 09.04.202).
3. Патент на изобретение RU 2719978 С1, 27.04.2020. Заявка № 2019141871 от 13.12.2019. Способ получения строительных изделий на основе кремнеземсодержащего связующего. Бердникова Л.К., Булгаков В.В., Горбунов Ф.К., Полубояров В.А.

SOLVENT EXTRACTION OF ZINC FROM THE AMMONIUM CHLORIDE LEACHING SOLUTION OF ZINC PROCESSING ASH USING CYANEX 272

K. Amantaiuly, K. Toshtay

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
amantaiuly.kanat@gmail.com

Zinc is an essential metal that plays a significant role in various industrial applications, from galvanization processes to the production of batteries and alloys. The increasing demand for zinc and the need for sustainable waste management have heightened interest in recycling zinc from secondary sources. Recycling not only conserves natural resources but also reduces ecological pollution associated with mining and processing ores [1]. One promising method for secondary zinc recovery is the separation of metal from leached solutions through solvent extraction. Solvent extraction offers several advantages, including high selectivity, efficiency, and the ability to directly recover high-purity zinc. Various extractants are used in the processing of metals, among which Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid) is widely used in hydrometallurgical recovery due to its high selectivity for separating heavy metals from alkaline earth metals [2]. Specifically, the use of Cyanex 272 in zinc recycling is effective for efficiently separating metal from complex aqueous solutions [3].

The waste materials used in this study were obtained from metal processing centers located in the east of Kazakhstan. The leaching solution was obtained by leaching the waste material with ammonium chloride. All solutions were prepared with purified water. Under these conditions, numerous experimental tests were conducted, and the leaching solutions obtained from these experiments were carefully precipitated. Subsequently, the final leaching solution was analyzed for metal content using ICP-MS. According to this analysis, the leaching solution contained 11180 ppm (11.180 g/L) Zn.

In the solvent extraction process, the solution obtained after leaching, containing metal complexes, was used as the main reagent. The organic solvent used in this work was Cyanex 272 (C₁₆H₃₅O₂P, 90% pure), an industrial-grade reagent. This solvent was used without additional purification and was diluted with kerosene to achieve the required concentration. Additionally, hydrochloric acid (41% pure) for washing accompanying metals and sulfuric acid (41% pure) for re-extraction processes, and sodium hydroxide pellets for pH adjustment were used when necessary. All extraction experiments were conducted in beakers with equal volumes (A/O = 1) of 10 ml aqueous and organic phases. The mixture (aqueous and organic) was carefully stirred with a magnetic stirrer for 3-11 minutes at room temperature (25±2 °C). After stirring was completed, the mixture was transferred to a separatory funnel to separate the two phases. After separation, the concentration of metal ions in the aqueous phase was determined by ICP-MS (Table 1).

Table 1. Effect of Cyanex 272, washing with HCl, and stripping with H₂SO₄ on the extraction of Zn

	Zn	Pb	Cd	Mn	Cu	Ca
Before extraction with Cyanex 272	11.803	3.517	2.523	0.101	1.448	0.839
After extraction with Cyanex 272	1.908	3.399	2.676	0.055	1.170	0.835
Before chlorination	6.163	0.004	-0.003	-0.003	0.001	0.260
After chlorination	7.793	0.025	0.001	0.119	1.021	0.276
Stripping	9.069	0.005	-0.004	-0.003	0.009	0.015

Figure 1 shows the effect of pH on the extraction of zinc from a leach solution using 20% Cyanex 272 diluted in kerosene, with an aqueous to organic (A/O) ratio of 1:1, at a temperature of 25 °C. During the process, the mixing speed was 350 rpm, and the contact time was approximately 11

minutes. According to this diagram (Figure 1), the percentage of zinc extraction increased with the pH range (2.0–5.0) when using Cyanex 272. It is also observed that the amount of zinc extracted was relatively low at pH 2 (37%), but as the pH increased from 2 to 3, it rose to 41%. Then, as the pH further increased to 5, the zinc extraction went up to 88%. Therefore, it can be concluded that the optimal pH for Zn extraction with Cyanex 272 is 5.

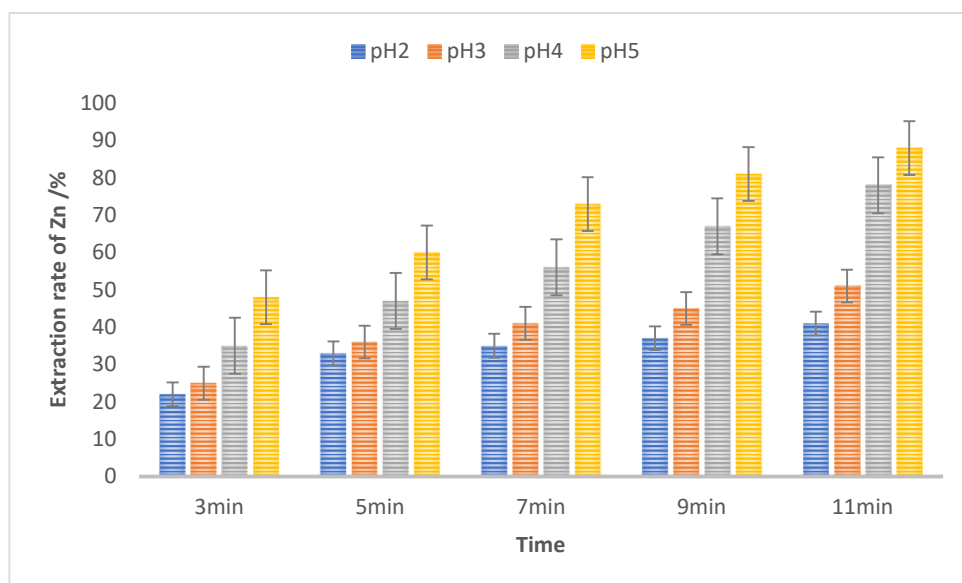


Fig 1. Effect of solution pH on the extraction of Zn

References

1. Asad T., Azizi A. (2017). Solvent extraction of zinc from sulphate leaching solution of a sulphide-oxide sample using D2EHPA and Cyanex 272. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 39. 10.1080/01932691.2017.1402338.
2. Mohamed Noah, Norul Fatiha & Othman, Norasikin & Shamsul Kahar, Izzat Naim & Suliman, Sazmin Sufi. (2022). Potential use of synergist D2EHPA/Cyanex 302 in kerosene system for reactive extraction: Zinc recovery and organic phase regeneration. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 176. 108976. 10.1016/j.cep.2022.108976.
3. Souza M., Mansur, M. (2019). Competing solvent extraction of calcium and/or nickel with cyanex 272 and/or d2ehpa. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 36. 541-547. 10.1590/0104-6632.20190361s20170527.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ МАСШТАБИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОГО РЕАКТОРА ДЛЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИМЕРЕ СИНТЕЗА ЗАКИСИ АЗОТА

Шеболтасов А. Г.^{1,2}, Верниковская Н. В.^{1,2}, Чумаченко В. А.¹

¹Институт катализа СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5

²НГТУ, 630073, Россия, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20

asheb@catalysis.ru

Малотоннажные технологии, основанные на применении каталитических микрореакторных систем, являются перспективным инструментом при реализации концепции «распределенной химизации», заключающейся в развитии небольших производств базовых продуктов для обеспечения спроса предприятий в требуемом продукте стандартного качества [1]. Главным достоинством микрореакторных систем, в частности, микроструктурированных реакторов (МСР) с каналами миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов, можно считать интенсивный массо- и теплообмен в каналах, а также равномерный характер течения реагирующих сред и отсутствие пустых объемов. Благодаря эффективной работе каталитического микрореакторного блока, в МСР возможно получить более высокие показатели по целевым химическим продуктам, по сравнению с традиционными каталитическими аппаратами.

Закись азота (N_2O) относится к типичным продуктам малотоннажной химии, она находит применение в медицине и в различных отраслях техники. В настоящей работе, на примере высокоэкзотермического процесса получения N_2O селективным окислением аммиака на оксидном Mn/Vi/Al-катализаторе, методом математического моделирования определены параметры эффективного ведения процесса в единичном МСР щелевого типа и в блоке микрореакторов увеличенных масштабов. При анализе условий масштабирования как за счет роста числа каналов, так и за счет увеличения их геометрических размеров, изучены зависимости целевых характеристик процесса, в частности, мощности реактора по N_2O , от размеров МСР.

Конструктивно МСР состоит из пористых никелевых пластин с запрессованными в них частицами катализатора, образующих каталитический блок с прямоугольными каналами (рис. 1).

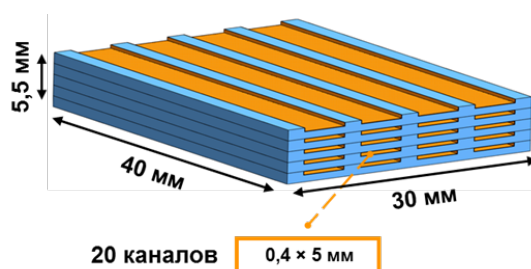


Рис. 1. Общий вид МСР щелевого типа

Моделирование стандартного (до масштабирования) МСР проводилось с использованием трехмерной математической модели, ранее апробированной и подтвержденной [2]; при этом варьировались температура, объемный расход газовой смеси и концентрация аммиака. Установлено количественное влияние этих параметров на целевые показатели процесса в МСР: конверсию NH_3 , производительность катализатора по N_2O , максимальную температуру; с учетом этих зависимостей осуществлялось моделирование микрореакторов увеличенных размеров.

С целью выявления перспектив реализации процесса с достижением коммерчески привлекательных величин производительности, проведены расчеты увеличенного в разных направлениях МСР – по длине, высоте и ширине. Учитывался ряд ограничений, основным из

которых было превышение температуры 375 °С, приводящее к снижению селективности по N₂O. В результате численного анализа установлено, что лимитирующим конструктивным фактором при масштабировании является высота МСР. Чтобы добиться максимально возможной мощности МСР, процесс необходимо проводить при повышенных концентрациях NH₃ и линейных скоростях, при минимально возможной температуре кромки реактора. В результате моделирования найдены необходимые габариты МСР и оптимальные параметры процесса, обеспечивающие производительность одного микрореактора ~147 кг N₂O в год.

Проведенное исследование стимулирует дальнейшее использование 3D моделей при моделировании условий масштабирования МСР со целевыми каналами для реализации малотоннажных процессов с высоким экзотермическим эффектом, а также способствует коммерциализации микрореакторных технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

Список литературы

1. <https://itek.ru/reviews/koncepciya-raspredelennoj-himizacii-otvet-na-sovremennye-vyzovy/>.
2. Vernikovskaya N. et al., Chem. Eng. J, 2023, 451, 138368:1-12.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ПАРАМЕТРОВ СТОХАСТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Глазов Н.А., Загоруйко А.Н.

Институт катализа имени Г.К. Борескова

Научный руководитель: А.Н.Загоруйко

glazov@catalysis.ru

Молекулярная реконструкция является полезным инструментом при моделировании кинетики сложных смесей, поскольку позволяет описывать состав на молекулярном уровне при достаточно ограниченном наборе данных.

Методы реконструкции зачастую ставят своей целью создание состава неотличимого от реального образца с точки зрения всей имеющейся информации.

Однако, важно понимать, что эта цель зачастую не является приоритетной, поскольку конечной целью является имитация химических (а не физических) свойств смеси.

Может случиться так, что некоторые характеристики смеси способны оказывать сильное влияние на реакционной способности смеси, и не оказывать почти никакого влияния на определяемые в эксперименте физические свойства.

Это важно держать в голове, поскольку хорошее совпадение расчётных и реальных физических свойств не гарантирует, что химические свойства реальной и реконструированной смеси будут близки.

Представляется, что для того, чтобы реконструированный состав был схож в химических свойствах с реальным образцом, необходимо что бы все параметры модели, которые способны оказать влияния на химию смеси, зависели от каких-то экспериментальных данных (т.е. не могли быть случайными).

Более того, важна стабильность находимого решения, т.е. малые изменения в экспериментальных данных не должны приводит к большим изменениям в реконструируемом составе, поскольку данные приходят из эксперимента, который неизбежно сопровождается случайной ошибкой.

В данной работе приведён анализ того, как погрешность измерений сказывается на неопределённости находимых параметров модели.

В качестве метода реконструкции был выбран нестохастический вариант стохастической реконструкции.

В рамках предлагаемого подхода, функция зависимости расчётных параметров от параметров модели разлагается в ряд Тейлора в окрестности оптимума. Наборы параметров измерений рассматриваются как случайные вектора.

В первом приближении, неопределённость параметров модели (δx) связана с случайной погрешностью измерений (δy) через Якобиан.

Из этого соотношения возможно получить ковариационную матрицу для параметров модели, а значит и среднеквадратичные отклонения.

Важным случаем на практике является случай, когда количество экспериментальных точек не равно количеству параметров модели, в этом случае Якобиан перестаёт быть квадратным, и как следствие необратимым. В этом случае, предлагается использовать псевдообратную матрицу (J^+) воспользовавшись сингулярным разложением.

$$\text{cov}(\delta x) = J^+ \text{cov}(\delta y) J^{+T}$$

Эффективное нахождение Якобиана возможно при использовании многомерных дуальных чисел.

Значения среднеквадратичного отклонения для различных параметров, при использовании разных наборов данных приведены на рисунке 1. В силу того, что среднеквадратичное отклонение для некоторых параметров превышает 1200, а для некоторых

составляет 0.02, для удобства изображения приведён логарифм среднеквадратичного отклонения.

Можно видеть, что добавление дополнительных данных (в данном случае, это были данные о групповом составе) приводит к снижению среднеквадратичного отклонения параметров, т.е. возможно численно оценить влияние разных типов экспериментальных данных на различные параметры модели.

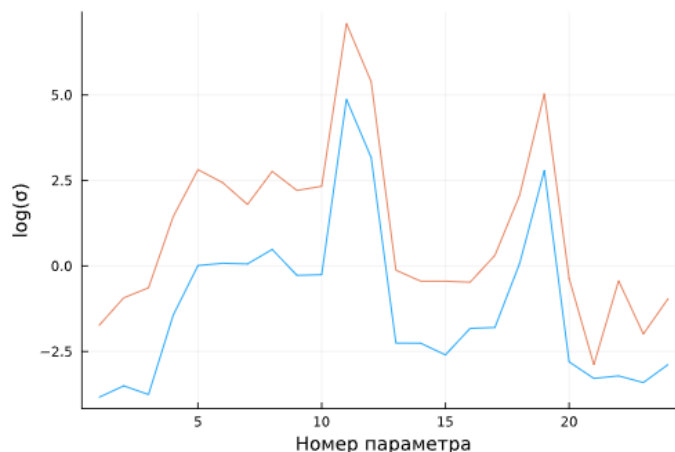


Рис. 1. Расчётные значения среднеквадратичных отклонений σ (синий) и без (оранжевый) данных по групповому составу при наличии данных о плотности, элементном и фракционном составе.

Другое важное замечание, что с учётом даже большего набора данных некоторые параметры, в сущности, являются случайными. Поскольку большинство параметров имеют смысл вероятности, то среднеквадратичное отклонение большее 0.25, говорит нам, что ~95% результатов будет лежать в интервале ± 0.5 , а значит доверительный интервал будет единичным, что известно априорно.

Естественно, эта оценка основана на весьма грубом приближении, и в действительности при изменении параметров мы не увидим вероятностей больше единицы (или меньше 0), однако это достаточно тревожный знак, на который стоит обратить внимание, поскольку это означает, что параметры модели могут измениться значительно (возможно, не так значительно, как среднеквадратичное отклонение 1200 предполагает) при малейшем шуме в экспериментальных данных.

Использование предлагаемого метода позволяет судить об устойчивости решения задачи молекулярной реконструкции, численно оценивать уверенность в найденных параметрах при заданном наборе методов анализа, что достаточно важно для осмысленного использования методов молекулярной реконструкции на практике, например при моделировании нефтехимических процессов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ NiPt_{1-x}Ir_x В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

Умрихин М.В.^{1,2}, Плюснин П.Е.², Шубин Ю.В.²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Научный руководитель: П. Е.Плюснин

maks103625@yandex.ru

Сплавные наноразмерные частицы (наносплавы) на основе металлов платиновой группы обладают специфическими физико-химическими свойствами и применяются в качестве катализаторов, например, в топливных элементах, реакциях гидрирования, кросс-сочетания и т.д. Преимущества использования наносплавов в качестве активного компонента по сравнению с монометаллическими частицами заключаются в том, что для них возможен эффект синергизма [1], а также использование неблагородных металлов позволяет снизить стоимость катализатора. Наиболее перспективным методом получения наносплавов является термическое разложение соединений-предшественников, позволяющее достаточно просто получать целевые продукты [2]. В качестве таких предшественников могут выступать двойные комплексные соли (ДКС), в которых компоненты «перемешаны» на атомарном уровне, что способствует формированию гомогенных частиц наносплава в процессе термического разложения. Кроме этого, подбор лигандов позволяет осуществить синтез сплавных наноразмерных частиц без каких-либо примесей и не требующих дополнительной очистки [3].

Работа посвящена синтезу и исследованию термических свойств ДКС состава [Ni (H₂O)₆] [IrCl₆] и [Ni (H₂O)₆] [PtCl₆] – предшественников биметаллических наносплавов. ДКС охарактеризованы методами РСА, РФА, элементного анализа и ИК-спектроскопии.

По данным РФА (рис. 1) синтезированные ДКС изоструктурны между собой, а их дифрактограммы строго соответствуют расчетной дифрактограмме, построенной по монокристалльным данным.

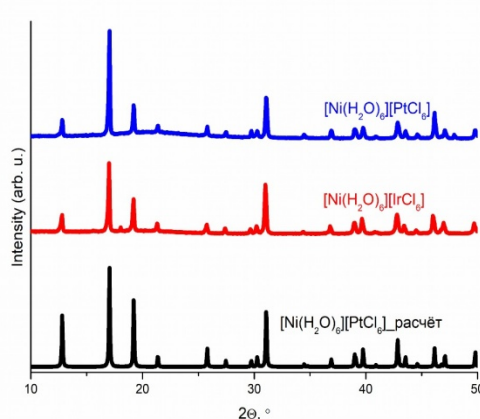


Рис. 1. Дифрактограммы [Ni (H₂O)₆] [PtCl₆] (синяя кривая), [Ni (H₂O)₆] [IrCl₆] (красная кривая) и рассчитанная дифрактограмма [Ni (H₂O)₆] [PtCl₆] (чёрная кривая).

Показана возможность получения би- и три металлических сплавов в системе NiPt_{1-x}Ir_x прокаливанием в восстановительной атмосфере до температуры 600 °С. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 при скорости нагрева 10 К/мин в восстановительной атмосфере (H₂). По данным СТА (рисунок 2) установлено, что основными газообразными продуктами разложения являются

вода и хлороводород. На дифрактограмме (рисунок 3) продукта полученного при температуре 350 °С наблюдаются рефлексы твердого раствора на основе гцк-ячейки состава $\text{Ni}_{0.3}\text{Ir}_{0.7}$. Никель, не вошедший в состав твердого раствора, находится в виде рентгеноаморфной фазы оксида никеля, который образуется в результате окисления никеля, не вошедшего в состав твердого раствора при извлечении образца на воздух. Нагревание образца в процессе термолиза до температуры выше 600 °С приводит к образованию твердого раствора $\text{Ni}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}$. Аналогичная ситуация наблюдается и в термическом поведении образцов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$.

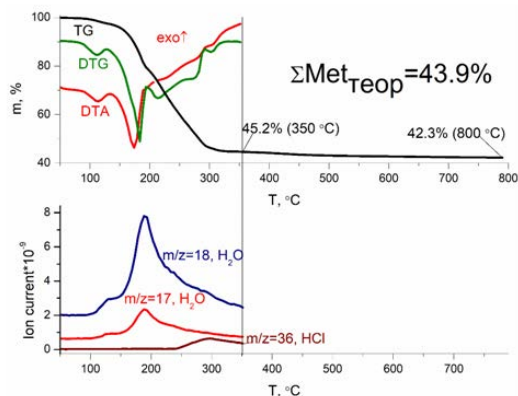


Рис. 2. ТГ- и ДСК-кривые, масс-спектрометрия $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$.

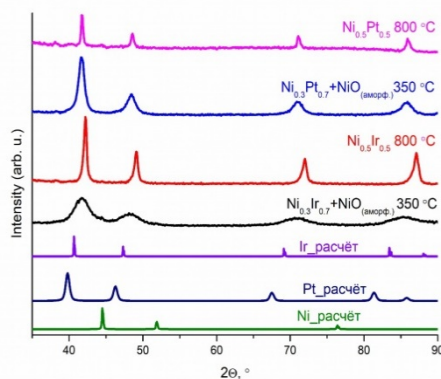


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов термолиза ДКС $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{MCl}_6]$, полученных при разных температурах в сравнении с эталонными дифрактограммами Ir, Pt и Ni.

На основании полученных данных о термическом поведении ДКС была синтезирована серия образцов, нанесённых на углеродный носитель Vulcan-XС72 с различным содержанием активного компонента NiMX ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{PtIr}$; $\text{X} = 5\%, 10\%, 15\%$). Проведено исследование электрохимической активности полученных катализаторов методом ЦВА (рисунок 4).

Биметаллический катализатор NiPt15 проявляет более высокую активность, по сравнению с монометаллическим катализатором Pt15 , содержащим такое же количество платины. Такое поведение возможно связано с проявлением синергетического эффекта взаимодействия платины с никелем в биметаллическом сплаве.

Наибольший интерес вызывает диапазон потенциалов 0,4-0,7 В в котором происходит образование Red-Ox пары $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ ($\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$), $\text{Ni}(\text{OH})_2 = \text{NiOOH} + \text{e}^- + \text{H}^+$. При этом на анодной ветви кривых ЦВА наблюдается увеличение тока, связанное с каталитическим окислением молекул метанола при непосредственном участии электроактивной пары $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$.

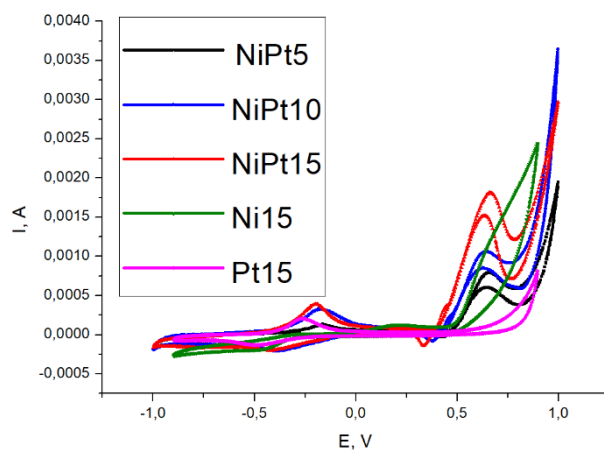


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (25 цикл), полученные при окислении метанола на электрокатализаторах NiPtX в сравнении с монометаллическими образцами. 1,00М KOH + 1.00М MeOH при скорости развертки 100 мВ с⁻¹.

Список литературы

1. Shan S. et al. Atomic-structural synergy for catalytic CO oxidation over palladium-nickel nanoalloys // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 19. P. 7140–7151.
2. Domonov D.P. et al. Effect of ligands on the thermolysis of the double complexes [Co(NH₃)₆]₂C₂O₄[Cu(C₂O₄)₂]₂ and [Co(NH₃)₆]Cl[Cu(C₇H₄O₃)₂] // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52, № 7. P. 1027–1032.
3. Filatov E. et al. Tetraammineplatinum (II) and Tetraamminepalladium (II) Chromates as Precursors of Metal Oxide Catalysts // *Chem. - A Eur. J.* 2020. Vol. 26, № 19. P. 4341–4349.

INVESTIGATION OF THE CONDITIONS FOR OBTAINING HEMOSTATIC COMPOSITES BASED ON KAZAKHSTAN KAOLINITE

Otegenova B.O., Alimbek A.E., Bakyt R., Bekissanova Zh.B., Ospanova A.K.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

Research supervisor - DSc, professor A.K. Ospanova

utegenova.bb@mail.ru

Hemostatic dressings are important and relevant topics in the modern world, as they are able to quickly and effectively stop bleeding, which plays a crucial role in saving lives in various injuries and emergency situations. Hemostatic dressings derived from clays offer a biocompatible alternative to synthetic materials, reducing the risk of adverse reactions and promoting faster wound healing. This aspect is especially crucial for individuals prone to allergies or sensitivities to conventional hemostatic agents.

Hemostatic materials must meet various requirements, including ease of use, cost-effectiveness, compatibility with blood and cells, and biodegradability. Kaolin is recognized as a powerful localized hemostatic agent that effectively promotes blood clotting. Its use in surgical hemostasis is successful due to the presence of negative charges on its surface that affect blood clotting [1]. Kaolin exhibits excellent absorbent properties, enabling it to rapidly absorb excess blood and other fluids from the wound site.

Polyvinyl alcohol (PVA) is a unique hydrogel that can be crosslinked during freeze-thaw cycles to form crystal clusters as crosslinking points. PVA is generally regarded as a biocompatible substance, indicating that it is typically well-received by the body without eliciting allergic responses or harmful effects. PVA can serve as a matrix or carrier for other hemostatic agents, such as clotting factors or hemostatic agents like kaolin [2].

Hemostatic materials combining kaolin with PVA represent an innovative approach in the realm of wound care and emergency medicine. This blend capitalizes on the advantageous properties of both kaolin and PVA, resulting in a synergistic hemostatic effect and enhanced wound management capabilities. The aim of the work is to develop conditions for obtaining hemostatic composites on the basis of Kazakhstan kaolin from Alekseevka deposit, Kokshetau region. The goal is to develop conditions for obtaining domestic (local) hemostatic agents on the basis of Kazakhstan kaolin Alekseevka deposit, Kokshetau region. Kazakhstan kaolin can be used as the main potent hemostatic composite and act as a porous framework for other hemostatic components to strengthen the process of blood clotting.

In this work, hemostatic and antibacterial PVA/kaolin composites with different concentrations of kaolin were developed. To create hydrogel membranes, PVA solutions with concentrations of 2.5% and 5%, as well as various concentrations of kaolin, were used (0.1, 0.5 и 1 w/w) (fig. 1). These solutions were poured into plastic Petri dishes and frozen at temperatures of $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 18 hours to cause crystallization. After that, the petri dishes were removed from the freezer and left to thaw at room temperature for 6 hours. The freezing and thawing procedure was carried out cyclically for twelve, twelve and five cycles, respectively. Two variants of the freezing and thawing cycle at a temperature of $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ were studied: in the first variant, the samples were frozen for 18 hours, and then thawed for 18 hours as well. The structure and morphology of kaolin composites were investigated by scanning electron microscopy (SEM). Functional groups were identified by Infrared spectroscopy (IR) before and after modification of PVA/KAO.

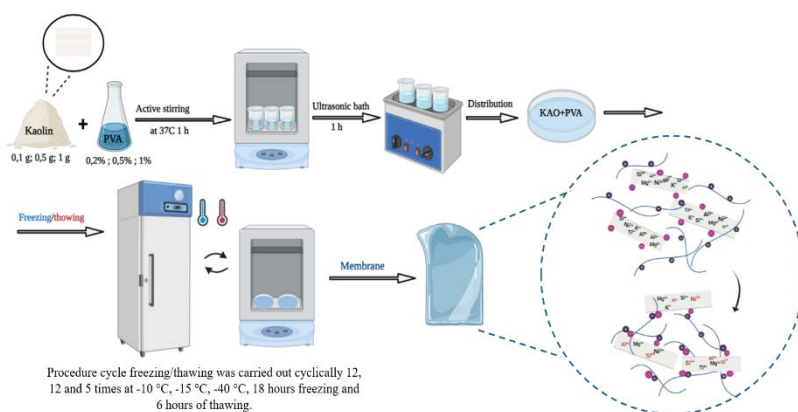


Fig. 1 The general scheme production of the composite material KAO-PVA

The structure and morphology of kaolin/PVA composites were investigated by scanning electron microscopy (SEM). SEM observations have confirmed the presence of a well-defined and mostly layered structure, which is an important parameter and a key medium for any adsorption process, since porous shells consist mainly of SiO₂ groups.

When polyvinyl alcohol is added, the structure becomes more dense. It can be seen that the surface has become extremely rough, which indicates a partial destruction of the kaolinite structure. With an increase in the concentration of kaolinite and polyvinyl alcohol, the initial form of kaolinite is barely noticeable, which indicates a further accumulation of amorphous agglomerates.

Functional groups were identified by IR spectroscopy. From the IR Fourier spectra, it can be concluded that strong bands characteristic of the free hydroxyl group (-OH) appear at 3690 cm⁻¹ as broadband bands due to hydrogen bonds between the -OH groups. A band at 1632 cm⁻¹ is observed in all samples, which is attributed to stretching and bending vibrations -OH of molecular water. On the other hand, the addition of kaolin to PVA led to peaks at 920-940 cm⁻¹ associated with Al-OH fluctuations [3].

In conclusion, in this work was selected of optimal concentration, temperature, pH of medium, biocompatible agents for kaolin modification. Were studied the properties of a dual system (CHI:PVA) and (CHX:PVA). In the future, it is planned to study antibacterial activity, cytotoxicity and etc.

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant № AP19678726).

References

1. Tamer T.M. et al. Hemostatic and antibacterial PVA/Kaolin composite sponges loaded with penicillin–streptomycin for wound dressing applications // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group UK, 2021. Vol. 11, № 1. P. 1–15.
2. Chan L.W. et al. A synthetic fibrin cross-linking polymer for modulating clot properties and inducing hemostasis // *Sci. Transl. Med.* 2015. Vol. 7, № 277.
3. Saikia B.J., Parthasarathy G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India // *J. Mod. Phys.* 2010. Vol. 01, № 04. P. 206–210.

THE EFFECTIVENESS OF MULTI-LAYER ASSEMBLY FOR OBTAINING ANTIBACTERIAL COATINGS ON THE SURFACE OF TEXTILE MATERIALS

Orazova Z.B, Rakhmatullaeva D.T., Sailau A.G., Ospanova A.K.

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

orazova.zarina@mail.ru

Textile materials used for medical purposes, in particular, masks, bathrobes, gloves, and hospital clothes for patients should perform a protective function. Protective textile clothing must meet two main criteria: prevent infections and be durable [1]. However, despite their protection from pathogenic microorganisms, there is a possibility of the occurrence and spread of infections on the surface of tissues. In turn, this can negatively affect the rehabilitation of patients, especially after surgical procedures, which leads to additional complications. Therefore, there is a need to study and improve the effectiveness of antibacterial properties of textile materials.

In order to eliminate this problem, we have developed a method for obtaining antibacterial coatings on the surface of biomedical materials. Multilayer LBL (layer-by-layer) assembly with further introduction of antibacterial agents in the form of triclosan into tissue structures was used as one of the simplest and most optimal methods [2]. This method consists in obtaining thin films. It is carried out by sequentially applying polyelectrolytes to the surface of tissues with properties such as non-toxicity, biocompatibility and biodegradability (chitosan, and sodium carboxymethylcellulose) [3].

In this study, the scanning electron microscopy (SEM) method was used to assess the surface morphology of treated and untreated tissues before and after washing. Results show that a change in surfaces was observed, namely, the filling of voids between rows of threads in the structure of fabrics treated with polyelectrolytes and antiseptics was noticed. Using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), the presence of triclosan in the composition of the studied samples was confirmed based on the detected chlorine peaks. During the analysis, it was found that cotton samples contain the largest amount of chlorine ions - 0.40% by weight, while on the surface of synthetic medical masks this amount was a smaller proportion - 0.21% by weight. The results of mechanical strength tests using the Young's module showed that fabrics with a multilayer structure treated with an antiseptic after washing demonstrate an increase in tensile strength. Thus, according to the results of the analysis, it was found that the application of antibacterial coatings increased the tensile strength of the linen material structure from 2.645 MPa to 4.967 MPa.

The analysis of the antibacterial activity of modified medical tissues with antiseptics was carried out both before and after washing using the disco diffusion method. The aim of the research was to evaluate the effectiveness of these tissues against two of the most common bacteria – *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. It was found that tissues treated with polyelectrolytes and triclosan show good growth suppression zones against *Staphylococcus aureus* in the range from about 43 to 62 mm, as well as against *Escherichia coli* with average values from 15 to 28 mm.

Based on the above, the production of antibacterial coatings on the surface of textile materials with the participation of biocompatible polyelectrolytes and antimicrobial agents indicate the prevention of the spread of infection, the risk of contamination and the stability of coatings. Therefore, their practical application in medicine is possible.

The work was carried out within the framework of the project GF MES RK IRN AP19577150 "Study of prolongation properties and cytotoxicity of antibacterial films for implantable products based on polysaccharides containing chlorhexidine and silver nanoparticles".

References

1. Midha V. K, Dakuri A., Midha V. Studies on the properties of nonwoven surgical gowns // J. Ind. Text. – 2013. – Vol. 43. – P. 90–174.

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. Gao Y., Cranston R. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles // *Text. Res. J.* 2008. Vol. 78, № 1. P. 60–72.

ПОЛУЧЕНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ ВИСМУТА ТРИКАЛИЯ ДИЦИТРАТ ДЛЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОТИВОЯЗВЕННОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕДСТВА ВИТРИДИНОЛ

Коледова Е.С., Юхин Ю.М.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
naydenko@solid.nsc.ru

Гастрит является острым воспалением слизистой оболочки желудка. По одним данным с данной болезнью сталкивается каждый второй житель планеты, по другим число пациентов с гастритом может достигать до 80%. Причиной большинства язв желудка и двенадцатиперстной кишки, а также гастритов с повышенной кислотностью являются бактерии *Helicobacter pylori*. В настоящее время при лечении гастрита за рубежом широко используется лекарственное средство Де-Нол, активным веществом в котором является Висмута трикалия дицитрат.

Распоряжением правительства РФ от 12.10.2019г. № 2406-р Висмута трикалия дицитрат включен в «Перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов для медицинского применения» и в «Минимальный ассортимент лекарственных препаратов, необходимых для оказания медицинской помощи».

Целью работы являлись разработка и внедрение в производство способа получения фармацевтической субстанции Висмута трикалия дицитрата. Тематика работы является актуальной в свете реализации принятых Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (указ Президента РФ № 642 от 01.12.2016 г.), Стратегии развития фармацевтической промышленности Российской Федерации на период до 2030 года (распоряжение Правительства Российской Федерации № 1495-р от 07.06.2023 г.), и Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года (распоряжение правительства Российской Федерации № 1124-р от 29.05.2019 (ред. от 29.09.2023)).

В производстве соединений висмута используется металлический висмут марки Ви1, содержащий до 1,8 % свинца, 0,12 % серебра, а также другие примесные металлы. Поскольку одним из требований, предъявляемым к медицинским препаратам, является высокая чистота по содержанию примесных металлов, нашей задачей является разработка способов получения соединений висмута высокой чистоты из металлического висмута.

Проведенные исследования показали, что мольное соотношение ионов висмута к цитрат-ионам, ионам калия и аммония в субстанции препарата Де-Нол составляет 1,0 : 1,40 : 1,80 : 1,22. Исходя из этого, состав субстанции можно представить в виде висмут-калий-аммоний-цитрата: $[\text{Bi}_6(\text{OH})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4][\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_x[(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_y$. Присутствие в составе субстанции цитратов калия и аммония способствует, при растворении ее в воде, образованию в растворе коллоидного субцитрата висмута, и концентрация висмута в растворе составляет 400 г/л.

Предложена схема получения висмут-калий-аммоний цитрата, по которой на первой стадии проводят растворение металлического висмута в азотной кислоте с добавлением нитрата аммония, из полученного раствора азотнокислого висмута путем добавления к нему раствора карбоната аммония осаждают основной нитрат висмута высокой чистоты, при взаимодействии которого с раствором лимонной кислоты образуется цитрат висмута. Полученный цитрат висмута растворяют в растворе цитрата калия с добавлением аммиака и полученный раствор висмут-калий-аммоний цитрата направляют на стадию кристаллизации продукта.

В результате переработки металлического висмута марки Ви1, содержащего (в %): меди – $3,3 \cdot 10^{-3}$, серебра – $1,0 \cdot 10^{-1}$, свинца – $7,1 \cdot 10^{-1}$, получен Висмута трикалия дицитрат с содержанием (в %): меди – $1,0 \cdot 10^{-4}$, серебра – $1,0 \cdot 10^{-4}$, свинца – $2 \cdot 10^{-4}$ %, что соответствует требованиям фармакопейной статьи ФС-001029.

На опытном производстве ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск), имеющем Лицензию Минпромторга РФ на осуществление производства лекарственных средств, разработан и

внедрен способ получения активной фармацевтической субстанции (АФС) Висмута трикалия дицитрата высокой чистоты по содержанию примесных металлов и нитрат-ионов [1], которая зарегистрирована в Государственном реестре лекарственных средств РФ (ФС-001029 от 27.02.2015). ИХТТМ СО РАН согласно Лицензионному соглашению ЛС 2017-2 передал ООО «Велфарм» (г. Курган) два патента на способы получения висмут цитрата и висмут-калий-аммоний цитрата, а также выполнены договоры с ООО «Велфарм» по темам «Разработка и наладка технологического процесса производства фармацевтической субстанции Висмут трикалия дицитрат» и «Разработка, изготовление и поставка Активной Фармацевтической Субстанции».

На основе данной АФС ФБУ «ГИЛС и НП» (г. Москва) подготовили пакет документов (регистрационное досье) для регистрации препарата в Министерстве Здравоохранения РФ, наработал опытные и опытно-промышленные серии препаратов для проведения доклинических, клинических исследований и фармэкспертизы, выдал заключение о безопасности разработанного отечественного противоязвенного препарата Витридинол на основе субстанции Висмута трикалия дицитрата и провел трансфер технологии для промышленного выпуска препарата на ООО «Велфарм».

На ООО «Велфарм» построен цех по производству лекарственных субстанций и внедрена экологически безопасная технология производства отечественной субстанции Висмута трикалия дицитрата [2] с объемом производства 60 тонн в год и организовано производство полного цикла отечественного противоязвенного препарата Витридинол на основе данной субстанции. Введенные в России преференции для отечественных производителей, в частности, такие, как механизм «второй лишней», дают ООО «Велфарм» преимущество для участия в тендерах.

Разработанная экологически безопасная технология производства субстанции Висмута трикалия дицитрата высокой чистоты из металлического висмута марки Ви1 устраняет выбросы токсичных нитратов в атмосферу и водоемы, а также позволяет использовать металлический висмут технической чистоты в качестве исходного сырья при получении соединений висмута высокой чистоты для медицины.

В результате испытаний разработанной технологии в Инжиниринговом центре ИХТТМ СО РАН наработано 12 тонн Висмута трикалия дицитрата, которые направлены в ООО «Велфарм» (г. Курган) для получения отечественного противоязвенного препарата Витридинол.

Список литературы

1. Патент № 2530897 РФ. Способ получения висмут-калий-аммоний цитрата. Юхин Ю.М., Афолина Л.И., Ляхов Н.З., Даминов А.С., Найденко Е.С. - № 2013130784/04, заявл. 04.07.13, опубл. 20.10.14, Бюл. № 29.
2. Патент № 2675869 РФ. Способ получения висмут-калий-аммоний цитрата. Юхин Ю.М., Щербаков В.П., Мосман А.А., Найденко Е.С., Кудряшова А.В. - № 2018104239, заявл. 05.02.18, опубл. 25.12.18, Бюл. № 36.

ТРОЙНАЯ СИСТЕМА [N₁₃PIP]ClO₄-LiClO₄-Al₂O₃ КАК ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Кызласова Д.А.^{1,2}, Улихин А.С.¹, Ухина А.В.¹, Уваров Н.Ф.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

Научный руководитель: канд. хим. наук А.С. Улихин

d.kyzlasova@g.nsu.ru

Органические ионные пластические кристаллы могут быть использованы в качестве электролита для различных химических источников тока: литий-ионных аккумуляторов, натрий-ионных аккумуляторов и топливных элементов - поскольку данный класс соединений имеет относительно высокую ионную проводимость в разупорядоченной фазе и широкое «окно» электрохимической стабильности [1]. Известно, что допирование катионом лития солей пирролидиния приводит к появлению литий-ионной проводимости [2, 3]. Помимо этого добавка солей лития в органические ионные пластические кристаллы приводит к заметному росту ионной проводимости в области низких температур по сравнению с чистой солью. Однако значения проводимости при комнатной температуре зачастую все же недостаточно велики для использования подобных электролитных систем в твердотельных электрохимических устройствах.

Помимо гомогенного допирования существует ещё один способ увеличения ионной проводимости: введение высокодисперсных гетерогенных добавок. Известно, что гетерогенное допирование тетрабутиламмония тетрафторобората оксидом алюминия с величиной удельной поверхности $\sim 200 \text{ м}^2$ (БЭТ) приводит к резкому увеличению ионной проводимости достигая значения $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ при 130°C при концентрации оксидной добавки ~ 0.43 об. доли. Это обусловлено тем, что на границе раздела фаз ионная соль/оксид поверхностное взаимодействие приводит сильному разупорядочению ионной соли. Результатом этого разупорядочения является аморфизация тетрафторобората тетрабутиламмония вдоль границы раздела фаз Al₂O₃/(n-C₄H₉)₄NBF₄, что приводит к росту ионной проводимости и снижению энергии активации ионного переноса [3].

В данной работе была исследована возможность использования тройной системы на основе N-метил-N-пропилпиперидиния перхлората [N₁₃pip]ClO₄-LiClO₄-Al₂O₃ в качестве электролита для твердотельных литий-ионных источников тока. В работе представлены результаты по исследованию структурных, термических, транспортных и электрохимических свойств композитных твердых электролитов в широком диапазоне концентраций оксидной добавки. Область термической стабильности, а также термические свойства были исследованы в широком диапазоне температур методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Влияние гетерогенной добавки на структурные свойства было исследовано методом рентгенофазового анализа. Транспортные свойства исследуемых систем изучались методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 25 Гц – 1МГц в вакууме по двухэлектродной схеме в широком диапазоне температур. Для определения ширины окна электрохимической стабильности были проведены исследования методом линейной вольтамперометрии относительного литиевого электрода. Подробно результаты данной работы будут представлены в ходе доклада.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00302.

Список литературы

1. Li Q. et al. Challenges and strategies for imidazolium ionic liquids as novel phase change materials for low and medium temperature thermal energy storage: A critical review // Journal of Molecular Liquids. 2024. Т. 395. С. 123812.
2. Ulihin A.S et al. Solid Electrolytes in the N-Propyl-N-methyl-pyrrolidinium Tetrafluoroborate—Lithium Tetrafluoroborate Systemby // Batteries. 2023. Т. 9(3). С.167

3. Ueda H. et al. Unveiling the dynamic change in the ionic conductivity of a solid-state binary mixture comprising an organic ionic plastic crystal and LiBF₄ // *Materials Today Physics*. 2024. V. 43. P. 101395.
4. Ulihin A. S. et al. Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes (1-x)(C₄H₉)₄NBF₄-xAl₂O₃ // *Solid State Ionics*. 2022. V. 378. P. 115889.

PREPARATION AND PROPERTIES OF COMPOSITE CARBON-CONTAINING ADSORBENTS BASED ON ORGANIC RESIDUES

Kozhamuratova U.M¹., Kazankapova M.K²., Yermagambet B.T²., Jakupova Zh.E¹

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University,

²LLP Institute of Coal Chemistry and Technology, Astana, Kazakhstan

kozhamuratova.u@mail.ru

Introduction

Frequently used carbon materials do not always meet the requirements of technological processes, and their use may be economically impractical due to the high cost and limited sources of raw materials [1-2]. One of the promising sources of raw materials for the production of carbon-containing materials is textile cord, which is obtained as a result of processing organic rubber waste [3]. Thus, the research and development of methods for obtaining carbon materials from textile cord is a promising direction that can lead to the emergence of new efficient and economical materials for various industries.

Material and methods

The humidity, ash content and volatility of the samples were determined using a thermogravimetric analyzer "Thermoster Eltra". The total pore volume, bulk density, pH of the aqueous extract, adsorption activity according to methylorange were determined in accordance with the methods. The adsorption characteristics of sorbents were studied by the BET method.

Results and Discussion. The technological process was carried out in two stages: carbonation (700°C) and activation (800°C). As a result of heat treatment, a porous carbon material, a liquid product, a gas and a solid organic product were obtained (Fig. 1).

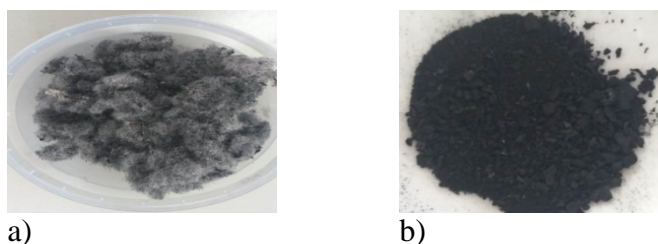


Fig. 1. Adsorbents obtained from textile cord a) original b) activated

During the process, the composition of gases at different temperatures was analyzed using gas chromatography. Textile cord under heat treatment above 200°C begins to decompose to form a combustible gas, which contains hydrogen, carbon monoxide, alkanes and alkenes.

The results of the analysis are presented in Tab.1. The material balance of the carbonization and activation process is presented in Tab. 2.

Table 1. The gas composition of carbonation and activation of textile cord

T, °C	Gas composition, %								
	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈
Carbonation (0-700°C) and activation with water steam (700-900°C)									
200	37.0	0.04	0.12	32.9	0.16	0.04	0.005	-	0.589
300	37.8	0.25	1.13	68.0	0.08	-	0.009	0.335	0.020
400	43.3	0.23	2.21	66.9	0.04	-	0.036	0.680	0.054
500	34.7	3.38	1.87	58.7	1.08	-	1.095	0.705	1.012
600	54.5	10.0	1.67	36.0	2.57	-	0.918	0.565	1.012
700	30.4	3.87	0.41	76.1	0.74	-	0.137	0.036	0.162

800	28.2	5.60	0.30	75.9	0.81	0.43	0.066	0.080	0.082
900	27.5	3.30	0.15	81.4	-	-	0.038	0.058	0.006

Table 2. Material balance of the carbonization and activation process

Process	Primary product, %	Porous carbon, %	Liquid product, %	Gas, %
Carbonation (0-700°C) and activation with water steam (700-900°C)	Textile cord 71.49%	22.8 %	9.98 %	67.22%
	Water 28.4 %			

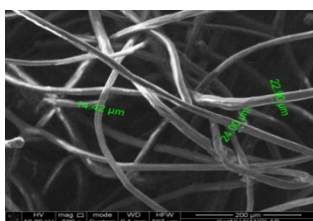
An analysis of the technical, physicochemical properties of the resulting after carbonization and activation processes was carried out (Tab. 3).

Table 3. Physico-chemical properties of thermally treated textile cord

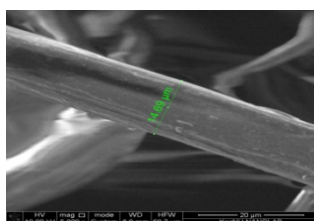
Parameters	Sample name	
	The original textile cord	Activated textile cord
Humidity W^t , %	-	0.53
Ash content A^r , %	5.09	45.25
Volatility V^d , %	75.82	9.50
pH	7.74	10.21
Packed density, g/cm^3	0.098	0.453
Total pore volume, g/cm^3	2.62	58.8
A_M , Mg/g	7.5	41.0
Specific surface area, m^2/g (single-point BET method)	2.255	28.16

As a result of the analysis, it became clear that after the processes of carbonation and activation of plastic waste, their pH is approaching a neutral level. This is important from the point of view of the environment and safety.

The results of scanning electron microscopic analysis and the elemental composition of solid carbon material obtained by the carbonization process (Fig. 2).



a)



b)

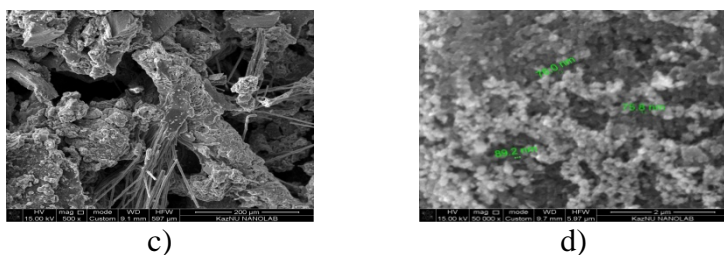


Fig. 2. Results of SEM analysis of carbonized porous carbon material: Source cord: a) x500; b) x5000; Activated cord: c) x50; d)x5000

The results of the analysis of micrographs show (Fig.2 (b-c)) that after heat treatment, the surface structure changes with smaller particle sizes (up to ~145 nm), fine carbon nanoparticles with a diameter from 70 to 600 nm were formed, this may be due to the fact that as a result of carbonation and activation, the forming reactively-capable radicals interact with each other to form new substances. The most likely reason for the appearance of nanoparticles on the surface layer is the synthesis from the gas phase. The nucleation and growth of ordered carbon during the heat treatment of textile cord can occur by self-organization of carbon nanoparticles without the participation of mesophase, however, additional research is required to clarify this issue.

Conclusion. As part of the work carried out, a laboratory installation for the production of adsorbents was developed, which is a significant step towards improving the methodology and technology for the production of nanosorbents. This process included the determination of optimal technological parameters, which helped to increase the efficiency and quality of production.

Thus, the proposed method of processing textile cord from the recycling of automobile tires by carbonization and activation allows not only to recycle worn-out automobile tires, but also to obtain products that can be used in various sectors of the national economy.

Acknowledgements

The research was carried out with the financial support of the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AR19577512. Development of scientific and technical foundations for the production of microporous carbon nanomaterials for the separation and storage of hydrogen).

References

1. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kichigin V.I., Gladysheva I.E. Kinetics of hydrogen evolution in acidic environments on pressed micrographite electrodes modified with carbon nanotubes. II. Impedance studies // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2012. V. 48. № 4. P. 438-443.
2. Simongan V.V., Johnson J.K. Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphite nanofibers // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 330-332. P. 659.
3. Mazov I. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology / V.L. Kuznetsov, I.A. Simonova, A.I. Stadnichenko, A.V. Ishchenko, A.I. Romanenko, E.N. Tkachev, O.B. Anikeeva // Applied Surface Science. – 2012. Vol. 258, №17. – pp. 6272–6280.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ БРОМИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК И УГЛЕРОДНОГО ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА

Ельсукова С. Н.^{1,2}, Нищакова А. Д.¹, Федосеева Ю.В.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
sofi.elsu@yandex.ru

На сегодняшний день потребность в использовании углеродных наноматериалов в качестве электродов суперконденсаторов остается достаточно высокой. Это объясняется тем, что данные материалы обладают уникальной комбинацией химических и физических свойств: высокая электропроводность, термостабильность, устойчивость к коррозионным средам, а также контролируемая структура пор. Цель данного исследования – изучение и сравнение электрохимических характеристик однослойных углеродных нанотрубок и пористого углеродного материала с их бромированными производными. Бромирование образцов проводилось в течении 7 дней при комнатной температуре в насыщенных парах жидкого брома. Излишки реагентов были удалены односуточной продувкой газообразным азотом. Были проведены исследования морфологии, состава текстуры и строения исходных и бромированных образцов методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеноэлектронной спектроскопии. Для улучшения электрохимических свойств в электродный материал добавили проводящую добавку и подвергли образцы вымачиванию в растворе электролита в течении 1 часа. Измерение электрохимических свойств проводили в трехэлектродной ячейке, где электродом сравнения является 3,5 М хлорсеребряный электрод. В качестве электролитов были выбраны водные растворы 6 М КОН и 1 М H₂SO₄. Скорость развертки варьировалась от 2 мВ/с до 1000 мВ/с. На основе полученных данных были построены циклические вольтамперограммы и изучены электрохимические зависимости. Было выявлено, что бромирование образцов приводит к увеличению удельной емкости на низких скоростях развертки в 1 М H₂SO₄ и на средних в 6 М КОН.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ РОЗЫ СОРТА CENTIFOLIA, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ CO₂ ЭКСТРАКЦИИ

Жаксыбай Б.Б., Ибраимов З.Т., Дюсенкулова Б.Ж., Токпаев Р.Р.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан

Научный руководитель: д.х.н., профессор Г.А. Сейлханова

bagazhaksybay@gmail.com

Эфирные масла представляют собой летучие жидкости с выраженными ароматическими компонентами. Основным источником эфирных масел является растительное сырье. Эфирные масла содержат множество летучих соединений, таких как терпены и углеводороды, которые обеспечивают им характерные ароматические и потенциальные полезные свойства для здоровья, такие как противовоспалительные и противомикробные свойства. Некоторые эфирные масла ценятся за свои антиоксидантные свойства, что делает их полезными в пищевой промышленности и других областях [1].

В 2018 году Доктор Брайан Лоуренс, редактор журнала по исследованию эфирных масел, предоставил оценки, указывающие на то, что глобальное производство двадцати основных эфирных масел составляет около 104 000 тонн. Основными производителями эфирных масел являются Соединенные Штаты (24%), Китай (20%), Бразилия (8%), Мексика (5%), Марокко (5%), Индонезия (5%), Индия (4%) и Египет (2%). Около 65% всемирного производства приходится на развивающиеся страны. Основными потребителями эфирных масел являются Соединенные Штаты (40%), Западная Европа (30%) и Япония (7%). Детали ценообразования на эфирные масла за килограмм следующие: Роза: \$3487.4, Тубероза: \$2383.1, Жасмин: \$988.8, Сандал: \$782.2 [2].

Методы извлечения можно разделить на две категории: традиционные и современные. Традиционные методы включают те, которые использовались веками для извлечения летучих соединений, в то время как последние представляют собой прогресс в современной промышленности. В течение веков эфирные масла извлекались с использованием различных методов, включая паровую дистилляцию, холодное прессование, экстракцию с применением растворителей. Традиционные методы, несмотря на их простоту использования, имеют ряд недостатков. Некоторые из этих недостатков довольно существенны, такие как использование растворителей, которые токсичны и причиняют вред окружающей среде, термическое разложение ценных компонентов из-за высоких температур, потеря водорастворимых компонентов, потенциальные реакции гидролиза, изомеризации и окисления, продолжительность процесса, а также низкие выходы. Учитывая ограничения традиционных методов извлечения и растущий спрос на высококачественные эфирные масла, существует необходимость в разработке новых технологий для извлечения эфирных масел из растительного сырья [3].

Новые технологии для получения эфирных масел должны стремиться к сокращению времени извлечения, поскольку продолжительное воздействие процесса экстракции вредно влияет на качество получаемых эфирных масел. Также необходимо учитывать использование растворителей и выбросы углекислого газа в атмосферу. Одним из таких методов является сверхкритическая CO₂ экстракция (СК-CO₂). Этот метод имеет значительные преимущества перед традиционными методами экстракции: минимизация загрязнения продукта и окружающей среды, высокая селективность. Кроме того, процесс извлечения с использованием СК-CO₂ значительно быстрее, чем традиционные методы, благодаря большей диффузии и отсутствию поверхностного натяжения, что сокращает время процесса с нескольких часов до 30-60 минут, тем самым увеличивая эффективность производства. Таким образом, СК-CO₂ открывает новые возможности для устойчивого и эффективного извлечения ценных компонентов из растительного сырья [4,5].

Объектом исследования является роза сорта *Centifolia*, выращенная на питомнике в г. Талгар (Алматинская область, Республика Казахстан) в октябре 2023 года.

Для экстракции использовалась лабораторная СК-СО₂ установка, состоящая из реактора и двух сепараторов. Экстракция проводилась при давлении $P = 10$ МПа, температуре $T = 45$ °С, общее время экстракции составило 1,5 часа, из которых 1 час в статическом режиме и 0,5 часа в динамическом режиме. Расход СО₂ составил 24 мл/мин. В качестве соразтворителя использовался этанол; соотношение растительного материала к соразтворителю было 2:1.

В ходе анализа полученного экстракта методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием было установлено, что основными летучими соединениями являются фенилэтиловый спирт (21.89%), гераниол (4.32%), цитронеллол (1.50%), вместе с их производными (3.96%). Дополнительно, был выделен из образца геранилэтилкарбонат (6.88%). Геранилэтилкарбонат обладает сладким и стойким ароматом. Характерный аромат розовых цветов обусловлен присутствием цитронеллола, гераниола и β -фенилэтилового спирта. Кроме того, были получены алифатические углеводороды, которые играют ключевую роль в ароматических продуктах как соединения, обеспечивающие стабильность аромата и действующие как ароматические фиксаторы. Одним из основных преимуществ предложенного метода является эффективная экстракция β -фенилэтилового спирта, который хорошо растворим в воде. Традиционные методы на основе гидродистилляции сталкиваются с трудностями при получении этого соединения из-за его высокой растворимости в воде. Кроме того, процесс экстракции с использованием СК-СО₂ быстр и создает возможности для получения чистых экстрактов.

Эти результаты указывают на то, что роза сорта *Centifolia*, выращенная в Казахстане, содержит важные химические компоненты и потенциально подходит для извлечения эфирных масел.

Список литературы

1. Baptista-Silva S. et al. The progress of essential oils as potential therapeutic agents: A review // *Journal of Essential Oil Research*. – 2020. – Т. 32. – №. 4. – С. 279-295.
2. Devi M. P. et al. Essential oil: its economic aspect, extraction, importance, uses, hazards and quality // *Value addition of horticultural crops: recent trends and future directions*. – 2015. – С. 269-278.
3. Belokurov S. S. et al. Modern extraction methods for medicinal plant raw material // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 2019. – Т. 53. – №. 6. – С. 559-563.
4. Da Porto C., Decorti D., Natolino A. Application of a supercritical CO₂ extraction procedure to recover volatile compounds and polyphenols from *Rosa damascena* // *Separation Science and Technology*. – 2015. – Т. 50. – №. 8. – С. 1175-1180.
5. Gafurov K. et al. Obtaining extracts from plant raw materials using carbon dioxide. – 2020.

Секция 2

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Султанаева А. Э., Калимолдина Л. М., Абилкасова С. О.

Алматинский технологический университет

arai1104@mail.ru

Республика Казахстан является нефтедобывающей страной. Казахстан обладая значительными запасами углеводородного сырья (около 3 % мировых запасов), входит в число 15 ведущих стран мира добывающих данное сырье наряду со странами Ближнего Востока, Россией, Венесуэлой, Китаем, Норвегией, Канадой, Великобританией, Индонезией и Бразилией. При этом следует отметить, что основными потребителями углеводородов, добываемых в Казахстане, являются США, Япония, Китай, Корея, Индия и европейские страны, которые обеспечивают 60% мирового потребления углеводородного сырья. Одним из важных направлений в научных изысканиях на пути развития экономики страны является разработка высокоэффективных каталитических систем процессов окислительной переработки углеводородов [1].

В нефтедобывающей отрасли для развития промышленного катализа применяются процессы окисления углеводородов нефти и природного газа. В настоящее время большое внимание уделяется вопросу создания систем, эффективность которых выше, чем у используемых в производстве катализаторов.

Превращение углеводородов в целевые продукты с высокой избирательностью в промышленных процессах каталитического окисления сопряжено с некоторыми трудностями, поскольку образующиеся промежуточные продукты окисляются в реакционных условиях более легко, чем исходное сырье. Многие катализаторы, широко используемые в промышленности, получают экспериментальным путем проведения нескольких проб. В настоящее время около 70% всех процессов в химической промышленности происходит с использованием катализатора [1].

Целью работы является приготовление ферроцианидного катализатора калия, закрепленного на модифицированном полимером носителе для частичного окисления углеводородов.

Основной целью исследований процессов окисления углеводородов является производство кетонов и α,ω - дикарбоновых кислот, в молекулах которых количество атомов углерода достигает $C_5 - C_{12}$. Причина в том, что лактамы и дикарбоновые кислоты, полученные из соответствующих циклоалканов, являются сырьем, необходимым для производства полиамидных волокон, имеющих большое промышленное значение. Также дикарбоновые кислоты $C_7 - C_9$ используются в производстве ценных пластификаторов, представляющих собой сложные эфиры со спиртами [2].

В процессе частичного окисления циклогексана обычно в качестве целевого продукта циклогексанол мен циклогексанон образуется смесь циклогексанола и циклогексанона. При этом в некоторых количествах образуются соответствующие альдегиды, сложные эфиры и органические кислоты, в молекулах которых количество атомов углерода меньше, чем в исходном сырье и другие кислородные соединения. Таким образом, уровень конверсии сырья не превышает 10-15% для повышения избирательности процесса по целевому продукту. Производственно налаженные процессы каталитического окисления циклогексана воздухом в жидкой фазе при температуре 110-180⁰С, давлении, позволяющем поддерживать реакционную смесь в жидком состоянии (10-20 атм.), органических солей кобальта или борной кислоты. Процесс относится к области гомогенного катализа, протекающего в жидкой фазе в присутствии металлокомплексного катализатора. При использовании солей кобальта в качестве катализатора выход смеси спирта и кетона не превышает 4-15% при однократном реакционном превращении циклогексана для достижения 80-85% конверсии. Обычно соотношение образующегося спирта и кетона составляет 2:3. Поэтому, если в качестве

целевого продукта необходимо получить только циклогексанон, в установку вводится блок дегидрирования циклогексанола.

Если процесс необходимо направить на получение адипиновой кислоты, проводят окислительную реакцию в два этапа. Циклогексан сначала преобразуется воздухом в спирт и кетон в присутствии катализатора. Далее смесь окисляется 50-60% азотной кислотой до целевого продукта – адипиновой кислоты.

Каталитические свойства синтезированных катализаторов изучены в процессе превращения циклогексана в его кислородные соединения, являющиеся модельной реакцией окисления насыщенных углеводородов и имеющие большое промышленное значение. Химически чистый циклогексан очищен двойной перегонкой. Чистота субстрата проверялась хроматографическим анализом. В качестве окислителя использовалась 30% перекись водорода. Необходимую концентрацию готовили разбавлением дистиллированной водой, измеряли с помощью рН-метра.

В настоящее время несколько обобщены экспериментальные результаты о том, что циклогексан окисляется с образованием соответствующих спиртов, кетонов и других кислородных соединений в присутствии полимерно-металлических комплексов, посаженных на носителе с перекисью водорода. основной проблемой поиска является повышение избирательности этих катализаторов по одному из полезных продуктов.

С этой целью по известному методу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -не был синтезирован поливинилпирролидон-ферроцианидный комплекс калия, присоединенный к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Причина выбора ферроцианидного комплекса в качестве активного компонента катализатора обусловлена его склонностью к катализу окислительно-восстановительных процессов. Причина выбора поливинилпирролидона (ПВПД) в качестве макромолекулярного лиганда связана с несколькими эффективными характеристиками этого полимера. К ним относятся безвредность полимера, хорошая растворимость во многих органических растворителях и воде, высокая приспособленность для образования комплексов с соединениями металлов, а также проявление значительных адгезионных свойств. В целом, поливинилпирролидон образует гомогенные комплексы с металлоорганическими соединениями. Известно, что образование полимерно-металлических комплексов, содержащих металл, связанный с координацией осуществляется заполнением низкоэнергетически низкоуглеродных D-орбиталей переходных металлов N-электронной парой гетероатомов в макромолекуле (N, O, P и S). Исследовано взаимодействие солей (хлоридов) переходных металлов с поливинилпирролидоном в водных или спиртовых растворах при комнатной температуре, атмосферном давлении. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что в присутствии иона металла происходит сдвиг связи полимера в группе C = O. В свободном ПВПД колебания карбонильной связи, ПВПД- Co^{2+} и ПВПД-Fe смещаются в сторону 1655, 1656 cm^{-1} в водных растворах ПВПД- Co^{2+} и ПВПД- Fe^{3+} , если соответствует 1661,5 cm^{-1} . Это свидетельствует о том, что образуется полимерно-металлический комплекс. Касательно применяемого ферроцианида калия, то по литературным данным известно, что ферроцианидная кислота и ее соли образуют органоферроцианиды с органическими веществами [3]. Они условно делятся на оксоний, сульфоний, соли аммонийного типа и сложные эфиры ферроцианидной кислоты в зависимости от природы органических веществ. При связывании с ферроцианидом калия карбонильной группой ПВПД образуется органическая соль оксониевого типа.

Процесс проводился на ацетонитриле, очищенном двойной перегонкой. Бензол использовался при анализе конечных продуктов.

Установлено влияние природы макромолекулярной лиганды, свойств поверхностей-носителей на избирательность, активность и стабильность катализатора. Кроме того, определен эффективный способ приготовления катализатора.

По результатам исследования установлено, что полимерно-металлический комплекс ферроцианида на основе поливинилпирролидона имеет тенденцию катализировать реакцию избирательного окисления циклогексана перекисью водорода.

Список литературы

1. Темкин О.Н. Промышленный катализ и экологически безопасные технологии //Химическая промышленность. – 2003. №10. – С. 42-50.
2. Крылов О.В. Каталитическое окисление (IV Международный Конгресс в Потсдаме, Германия.) //Кинетика и катализ – 2012. – Т. 43, №2. – С. 310-316.
3. Покуца А.П., Шепарович Р.Б., Заборовский А.Б., Копылец В.И. Катализируемое ацетатом Co(II) и инициированное H_2O_2 мягкое окисление циклогексана в среде уксусной кислоты //Кинетика и катализ. – 2002. – V. 43, №5. – P. 740-746.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕФТЯНОГО КОКСА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФИТИРОВАННОЙ ПРОДУКЦИИ

Никулина В.С.¹, Россохач Е.В.², Крутский Ю.Л.¹

¹Новосибирский государственный технический университет, Г. Новосибирск,

Научный руководитель: Крутский Ю.Л., доцент ХХТ

Научный руководитель: Россохач Е.В., аналитическая лаборатория Эл 6, руководитель группы ККМ.

nikulina.vera305@mail.ru

Нефтяной кокс представляет собой твердый пористый продукт черного или серого цвета, получаемый из остатков переработки нефти. Область применения кокса: производство электродной продукции для получения высоколегированных и специальных сталей, цветных металлов [1]. На производстве Эл 6 нефтяной кокс служит сырьём для производства как графитированной, так и неграфитированной продукции. В качестве графитированных материалов выступают электроды, применяющиеся главным образом в сталелитейной промышленности, и аноды, которые применяются при электролизе водных растворов хлорида натрия.

Основная технологическая схема производства графитированных материалов состоит из 6 основных операций:

1. Прокаливание исходного углеродного сырья. Это термическая обработка без доступа воздуха при температуре 1200-1300°C во вращающихся барабанных печах. При прокаливании происходит усадка углеродных материалов, удаляется основное количество влаги и стабилизируются физические и механические свойства [2].

2. Измельчение углеродного сырья. Производится в две стадии на зубчатых валковых дробилках. Размер кусков нефтяного кокса после первой стадии должен составлять не более 150 мм, после второй стадии – не более 75 мм.

3. Смешение со связующим веществом. В качестве связующего используют каменноугольный пек. Связующее вещество в процессе должно сформировать достаточное количество кокса, чтобы изделие стало однородным и прочным.

4. Формование. В ходе формования происходит два процесса: получают изделия определённой формы и размеров и уплотняют массу, то есть формуют или прессуют изделие.

5. Обжиг. При обжиге формованные заготовки постепенно нагреваются до температуры около 1000°C и потом медленно охлаждаются.

6. Графитация. В процессе графитации происходит нагрев до более высокой температуры (2200-3000°C) в защитной среде. Графит имеет характерные высокую тепло- и электропроводность. Именно такие свойства приобретает изделие [3].

При высокой температуре углерод взаимодействует с кислородом и углекислым газом, поэтому при расходе графитированного электрода всегда существуют потери в виде его окисления. Также, электрод может постепенно окисляться при прямом контакте с воздухом во время прохождения технологических операций. Реакционная способность кокса зависит от некоторых каталитических примесей: серы, натрия и других металлов [4].

В данной работе рассмотрена реакционная способность (RC, %) нефтяного кокса в токе воздуха и углекислого газа согласно методикам ГОСТ Р ИСО 12982-1 и ГОСТ Р ИСО 12981-1. Температура в токе воздуха составляла 525-600°C. Прибор O₂ – RDC – 142 определяет реакционную способность по корреляции, используя термогравиметрический анализ. Прибор CO₂ – RDC – 141 работает при температуре около 1000°C в течение 100 мин. Реакционная способность рассчитывается исходя из начальной и конечной массы образца по формуле (1):

$$RC = \frac{m_0 - m_1}{m_0} 100\%, \quad (1)$$

Где m_0 – начальная масса образца, г;

m_1 – масса образца после проведения испытания, г.

В ходе исследований были также определены следующие показатели нефтяного кокса: массовое содержание серы, зольность и её компонентный состав. Проведена оценка микроструктуры нефтяного кокса. Испытания проводились на образцах нефтяных коксов, поставляемых с предприятия Пермнефтеоргсинтез (ПНОС) и Бакинского нефтеперерабатывающего завода (БНПЗ).

В результате определения реакционной способности в токе воздуха были получены следующие результаты: РС (БНПЗ) - 0,07%, РС (ПНОС) – 0,48%. В токе CO₂ реакционная способность составила РС (БНПЗ) – 26%, РС (ПНОС) – 11%.

Определение содержания серы производилось на ИК-спектрометре ELTRA CS580 по методике ГОСТ 32465-2013. Массовое содержание серы в образце ПНОС составило 2,6149 %, в БНПЗ - 0,5021%. По результатам сернистый кокс имеет более высокую реакционную способность в кислороде, чем в углекислом газе. Малосернистый кокс имеет высокую реакционную способность в углекислом газе и низкую в кислороде. Это связано с тем, что в кислороде сера будет легко образовывать диоксид серы:



Зольность (А) измерялась при нагреве образцов до 850 ± 20°C с выдержкой около 1,5 часов по методу ГОСТ 22692-77. Для БНПЗ содержание золы составило – 0,20 %, для ПНОС – 0,24%.

Содержание микропримесей нефтяного кокса представлено в таб. 1. Элементный состав золы определялся согласно методу ГОСТ 22898-78.

Таблица 1 – Содержание микропримесей в образцах нефтяного кокса БНПЗ и ПНОС

Нефтяной кокс	Содержание микропримесей, ppm						
	Al	Fe	Na	Ni	Si	V	Ca
БНПЗ	142	484	21	129	157	16	146
ПНОС	67	428	42	144	139	481	58

В образце ПНОС с содержанием натрия в два раза больше, чем в БНПЗ, реакционная способность намного выше, как в токе воздуха, так и в токе углекислого газа. Это показывает, что примесь натрия увеличивает реакционную способность кокса. Образец ПНОС имеет большое количество ванадия по сравнению с БНПЗ. Из результатов исследований следует, что примесь ванадия также увеличивает реакционную способность. Примеси алюминия и кальция наоборот уменьшают РС в кислороде и углекислом газе.

Оценка микроструктуры проводилась на электронном микроскопе Thixomet согласно методике ГОСТ 26132-84. Изображение двух полей внутренней структуры кокса представлено на рис. 1.

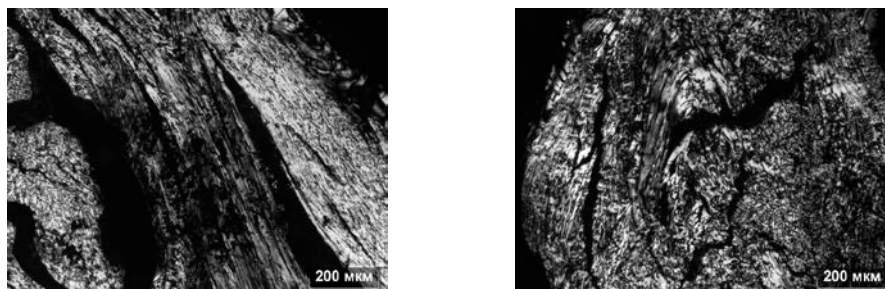


Рис. 1 – Изображения микроструктуры нефтяного кокса

С помощью контрольной шкалы был установлен балл микроструктуры – 4,1. Для нефтяных коксов балл не должен превышать 5. Пористая и слегка волокнистая структура говорит о том, что материал хорошо графитируется.

Список литературы

1. Гимаев Р.Н., Кузеев И.Р., Абызгильдин Ю.М. Нефтяной кокс. – М.: Химия, 1992. – 80 с.
2. Левашова А. И. Химическая технология углеродных материалов: Учебное пособие / А.И. Левашова, А.В. Кравцов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 112 с.
3. Крутский Ю.Л. Производство углеграфитовых материалов: учебное пособие / Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. – 116 с.
4. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства / В.П. Твердохлебов, С.А. Храменко, Ф.А. Бурюкин [и др.] // Журнал сибирского федерального университета. - 2010. - №4. – С. 369 – 385.

ВОВЛЕЧЕНИЕ ПАРНИКОВОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ КОНВЕРСИЮ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ И ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ильясова О.С.¹, Байжуманова Т.С.^{1,2}, Murzin D.Yu.³, Тунгатарова С.А.^{1,2},
Жумабек М.², Касымхан К.²,

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

³Åbo Akademi University, Turku, Finland

Научный руководитель: к.х.н., ассоц. профессор Т.С.Байжуманова
ilyassova.97@mail.ru

В последние годы изменение климата во всем мире показывает, что количество парниковых газов в атмосфере достигло самого высокого уровня в истории человечества. В 2019 году выбросы парниковых газов в Казахстане составили 354 миллион тонн эквивалента углекислого газа, и более 80 процентов из них были вызваны сжиганием ископаемого топлива – угля, нефти и природного газа. Казахстан является одной из стран Центральной Азии, производящих относительно большое количество парниковых газов. В связи с этим на саммите климатических амбиций в декабре 2020 года Президент Касым-Жомарт Токаев уточнил твердую позицию по достижению углеродной нейтральности к 2060 году и принятию целевых мер в соответствии с Парижским соглашением, а также отметил, что этот вопрос очень актуален для экологии с экономикой нашей страны. Для достижения этой цели в стране разработана долгосрочная Декларация достижения углеродной нейтральности [1].

При потреблении энергии, производимой из ископаемого топлива, образуется значительное количество углекислого газа, что, в свою очередь, приводит к возникновению экологических проблем, таких как изменение климата [2,3]. Глобальное потепление – это увеличение радиационной силы климатической системы из-за увеличения антропогенных выбросов парниковых газов, в первую очередь CO₂. Углекислый газ вместе с диоксидом серы и оксидами азота считается одной из основных причин кислотных дождей, поскольку CO₂ реагирует с водой в атмосфере с образованием кислотных дождей [4]. Для решения этой проблемы 12 декабря 2020 года в Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций по изменению климата (UNFCCC) было предложено Парижское соглашение с участием 197 лидеров стран [5].

Основываясь на литературных данных определено, что для процесса гидрирования CO₂ можно использовать катализаторы, приготовленные традиционным методом пропитки и методом синтеза растворного горения (solution combustion synthesis) с помощью контроля температуры, который сегодня относится к одному из самых эффективных инновационных методов приготовления катализаторов, не содержащие благородных металлов, не склонные к коксованию и спеканию, способные обеспечить высокую селективность продуктов и обладающие термической стабильностью.

В ходе выполнении диссертационной работы будут разработаны би- и/или многофункциональные эффективные катализаторы, не относящиеся к благородным металлам и обладающие высокой активностью и селективностью. Приготовление катализаторов будет осуществляться двумя методами. Первый метод – нанесение активного металла на носитель по влагеомкости. В качестве прекурсоров будут использоваться нитраты металлов, а также различные природные и синтетические носители. Будет приготовлен титрованный раствор металлов, который используют в качестве активной фазы. Носители будут предварительно просушены при температуре 300°C в течение 2 часов, после чего будет определена их влагеомкость. Титрованный раствор будет залит на носитель с определенной влагеомкостью, интенсивно перемешивая. Полученная смесь будет просушена при температуре 250°C в муфельной печи 1,5 часа, а затем будет прокалена 2 часа при 500°C. А второй способ заключается в том, что нитраты металлов и мочевины (или глицин), отмеренные в нужном

количестве для приготовления катализатора по синтезу горения в растворе, будут предварительно измельчены, а затем будут смешиваться в фарфоровой посуде. В смесь будет добавлена 10 мл дистиллированной воды, нагретой до 80°C, и полученная смесь будет перемешиваться на воздухе в течение нескольких минут до полного растворения, затем будет разлита в термостойкий стакан и установлена в муфельную печь, предварительно нагретую до 500°C. В течение нескольких минут раствор солей и мочевины (глицин) будет гореть. Термопары будут установлены для отслеживания изменений температуры во время синтеза.

Для решения поставленных целей диссертационной работы каталитическая активность синтезированных катализаторов будет исследована в проточной каталитической установке (ЛабКАТ) при различных температурах и давлениях. Исходная реакционная смесь выдерживается в потоке в течение 1 часа с момента контакта с катализатором, после чего производится исследование продуктов реакции с отправкой на хроматографы «ХРОМОС ГХ-1000» и “Agilent Technologies 6890N” (США) с программным анализом «Хромос». Затем температура реакции будет повышена, и процесс анализа повторяется аналогичным образом. Расчет хроматографических пиков с помощью микрошприца в хроматограф вводится точно измеренное количество чистых компонентов или смеси веществ с известными концентрациями. На основе зон пик, измеренных в соответствии с количеством вещества, введенного в хроматограф, составляется калибровочный график. Концентрация полученных продуктов определяется на основе полученных калибровочных кривых.

Для достижения поставленной цели будут приготовлены кобальт-алюминиевые катализаторы с варьированием процентного соотношения и добавлением модифицирующих добавок на основе редкоземельных элементов.

Данное исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP14869966).

Список литературы

- 1 <https://www.undp.org/kazakhstan/news/kazakhstans-vision-achieve-carbon-neutrality-presented-high-level-conference-nur-sultan.-2020>.
- 2 Allen M.R., Frame D.J., Huntingford C., Jones C.D., Lowe J.A., Meinshausen M., Meinshausen N. Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne // Nature. - 2009. - Vol. 458. - P. 1163-1166.
- 3 Matthews H.D., Gillett N.P., Stott P.A., Zickfeld K. The proportionality of global warming to cumulative carbon emissions // Nature. - 2009. - Vol. 459. - P. 829-832.
- 4 Chien Bong C.P., Lim L.Y., Ho W.S., Lim J.S., Klemeš J.J., Towprayoon S., Ho C.S., Lee C.T. A review on the global warming potential of cleaner composting and mitigation strategies // Journal of Cleaner Production. - 2017. - Vol. 146. - P. 149-157.
- 5 Jeffry L., Ong M.Y., Nomanbhay S., Mofijur M., Mubashir M., Show P. L. Greenhouse gases utilization: A review // Fuel. - 2021. - Vol. 301. - P. 1-12.

PROCESS OF CATALYTIC REFORMING OF METHANOL INTO HYDROGEN-CONTAINING FUEL MIXTURES

Assylbekov Y.B.¹, Tungatarova S.A.^{1,2}, Xanthopoulou G.G.³, Kassymkan K.², Zheksenbaeva Z.T.², Baizhumanova T.S.^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

³National Center for Scientific Research “Demokritos”, Athens, Greece

Scientific supervisor: Dr. Sc., Professor S.A. Tungatarova

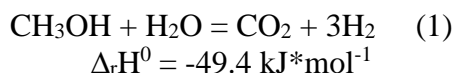
yer-asyl@mail.ru

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. Moreover, methanol has no C-C bonds, and can be reformed at a relatively low temperature with low risk of coke formation. 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. Measurement of specific surface area of the catalysts by the Brunauer-Emmett-Teller method (BET method).

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 650°C, and the products were analyzed per 50°C. After catalyst

activation, the CH₃OH:H₂O molar ratio was fixed constantly at 2.5:1. 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:

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}}/\% = \left[1 - \frac{n(\text{Cmethanol1})}{n(\text{Cmethanol2})} \right] * 100$$

$$S_{\text{H}_2}/\% = \frac{n(\text{H}_2)}{[n(\text{Cmethanol2}) - n(\text{Cmethanol1})] * 3} * 100$$

$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 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).

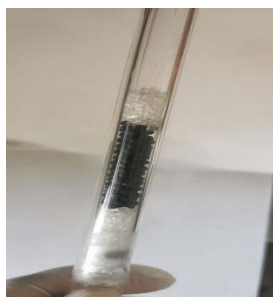


Fig. 1. Reactor's scheme of the process

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.

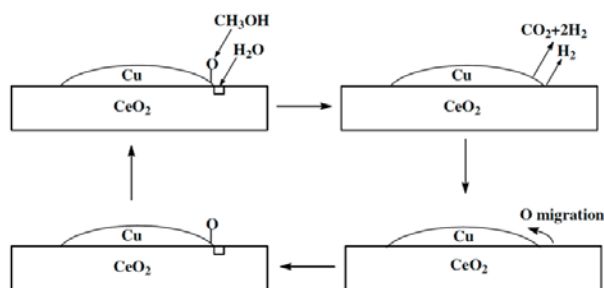


Fig. 2. Proposed reaction mechanism of methanol steam reforming on Cu/CeO₂/Al₂O₃ catalyst

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.

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant no. AP19677006).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА Co-Mn-Mg-Al КАТАЛИЗАТОРАХ

Таласбаева Н.С.^{1,3}, Байжуманова Т.С.^{1,2}, Тунгатарова С.А.^{1,2},
Xanthoroulou G.G.⁴, Жексенбаева З.Т.², Ахметова М.А.³

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

³Колледж казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

⁴National Center for Scientific Research "Demokritos", Athens, Greece

Научный руководитель: к.х.н., ассоц. профессор Т.С.Байжуманова
naztalasbaeva@mail.ru

В двадцать первом веке человечество сталкивается с глобальной проблемой - изменения климата Земли в результате роста концентрации парниковых газов в атмосфере. Проблема парниковых газов и их сокращение тесно связано с энергетической безопасностью, стабильностью глобальных энергетических рынков и устойчивого развития каждого государства и мирового сообщества в целом. Принято считать, что полное восстановление и смягчение последствий изменения климата в настоящее время невозможно, но необходимо принять меры по сокращению выбросов антропогенных парниковых газов. Изучение селективного окислительного превращения метана соответствует приоритетам развития Казахстана в использовании своих собственных углеводородов. По прогнозам насыщенные углеводороды не только сохранят, но и укрепят свои позиции в качестве сырья для получения ценных органических соединений и топливных композиций, которые будут способствовать возрождению национальной нефтехимической промышленности. Активация природного и попутного нефтяного газа (содержащего от 65 до 98% метана) для целевого одностадийного синтеза с использованием наноразмерных катализаторов является одной из наиболее актуальных и важных задач в области органического катализа [1].

Получение синтез-газа из метана с использованием активных и стабильных катализаторов играет важную роль в химической и нефтехимической промышленности. Синтез-газ считается одним из наиболее распространенных и экологически чистых видов топлива. В настоящее время существует три основных метода получения синтез-газа из метана: паровая конверсия метана, парциальное окисление метана и углекислотная конверсия метана.

Производство синтез-газа из метана путем парциального окисления представляет собой перспективное направление в каталитических процессах.



Этот процесс немного экзотермичен и протекает гораздо быстрее, чем паровой риформинг, в 10-100 раз, что позволяет использовать малые реакторы.

Таким образом, благодаря снижению общих инвестиционных и производственных расходов, можно уменьшить себестоимость производства водорода. Кроме того, водород можно получить с помощью простого бортового устройства преобразования топлива, основанного на этом процессе.

Однако парциальное окисление метана до сих пор не применялось в промышленных масштабах из-за высоких температурных градиентов, риска взрыва при предварительном смешивании реакционной смеси CH_4/O_2 и дорогостоящей подачи чистого кислорода.

Исследования в области производства новых передовых наноразмерных катализаторов активно ведутся, и сегодня одним из эффективных инновационных методов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Он позволяет получать высокоценные тугоплавкие огнеупорные комплексы с уникальными свойствами. Основным преимуществом технологии СВС является возможность использования тепла, выделяемого в

ходе химических реакций, без передачи тепла извне. Таким образом, процессы СВС могут успешно конкурировать с традиционными энергоемкими технологиями [2,4].

Синтез горения в растворе (СГР) представляет собой модифицированный подход, основанный на методе СВС. При этом процесс горения проводится в растворе при средней температуре печи от 350 до 600°C. Продукты, полученные с использованием этого метода, обычно отличаются высокой степенью чистоты и способностью образовывать наноразмерные кластерные материалы, которые могут кристаллизоваться.

Как известно из литературных источников, для получения синтез-газа в основном используются катализаторы на основе благородных металлов Rh [2], Ru [2] и Pt [3]. Преимуществом таких катализаторов является более высокая активность в процессе риформинга метана в синтез-газ. Основным же недостатком этих образцов является высокая цена используемых благородных металлов. Решением этой проблемы является разработка новых более дешевых оксидных катализаторов.

Нами была проведена исследовательская работа по изучению эффективности катализаторов, полученных из различных сочетаний $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ /карбамид, для производства синтез-газа. В ходе выполнения экспериментальной части работы было определено, что оптимальными условиями для получения синтез-газа являются температура 900°C, объемная скорость 4500 ч⁻¹, соотношение исходных газов $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{Ar} = 2 : 1 : 3$. При таких условиях конверсия CH_4 составила 99,7%, при этом выход целевых продуктов составил H_2 - 94,1% и CO - 42,5%.

Были изучены свойства приготовленных и отработанных катализаторов методами рентгенофазового анализа (РФА), Брунауэра-Эммет-Теллера (БЭТ). Продукты реакции были анализированы методом газовой хроматографии (ГХ). В результате проведенных физико-химических исследований была исследована структура в виде простых и сложных оксидов, алюминатов металлов и шпинели. Обнаружено, что эти соединения влияют на активное функционирование катализаторов в процессе окислительного превращения метана.

Данное исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP14869966).

Список литературы

1. Avci A.K, Onsan I.Z., Trimm D.L. On-board fuel conversion for hydrogen fuel cells: comparison of different fuels by computer simulations // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 216, № 1-2. – P. 243-256.
2. Boukha Z., Gil-Calvo M., Rivas B., Gonzalez-Velasco J.R., Gutierrez-Ortiz J.I., Lopez-Fonseca R. Behaviour of Rh supported on hydroxyapatite catalysts in partial oxidation and steam reforming of methane: On the role of the speciation of the Rh particles // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 556. – P. 191-203.
3. Rabe S., Nachtegaal M., Vogel F. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over a ruthenium catalyst: the role of the oxidation state // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 9, № 12. – P. 1461–1468.
4. Khajenoori M., Rezaei M., Nematollahi B. Preparation of noble metal nanocatalysts and their applications in catalytic partial oxidation of methane // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. - Vol. 19, № 3. – P. 981-986.

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Зеленцов Д.О.¹, Поваляев П.В.², Насырбаев А.², Францина Е.В.², Петрова Ю.Ю.¹

¹Сургутский государственный университет,

²Томский политехнический университет

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

zelentsov_do@surgu.ru

Наночастицы (НЧ) – перспективные материалы для химических методов увеличения нефтеотдачи (ХМУН), которые находятся в центре внимания ученых всего мира. Однако, применение НЧ может быть ограничено в условиях низкопроницаемых коллекторов из-за свойственной наночастицам агрегации, которая приводит к закупорке пласта. Модификация НЧ поверхностно-активными веществами (ПАВ) может привести к синергичному улучшению свойств обоих реагентов. Поэтому, целью данной работы был выбор ПАВ, которые способствуют стабилизации НЧ в водных средах для их последующей модификации и применения в ХМУН.

В работе исследовали влияние ПАВ различной природы: анионный – додецилсульфат натрия (SDS), катионный – цетилтриметиламмония бромид (СТАВ), неионогенный – Tween-80 и амфотерный – кокамидопропил бетаин (САРВ). Использовали 4 вида НЧ: Al-O (γ -Al₂O₃ с примесями алюминия и шпинели) и TiO₂ (смесь фаз рутил и анатаза), полученные плазмодинамическим синтезом, а также углеродные НЧ (C-NPts), полученные плазменной переработкой технического асфальта. Стабильность дисперсий наночастиц в растворах ПАВ изучали методами динамического (DLS) и электрофоретического (ELS) светорассеяния.

C-NPts в воде крайне гидрофобны, склонны к агрегации и быстрой седиментации. Показано (рис. 1), что при увеличении концентрации SDS в водной дисперсии C-NPts дзета-потенциал и размер агрегатов снижаются до -83.7 мВ и ~850 нм (рис. 1, **1**), что указывает на их стабилизацию. Вероятно, молекулы ПАВ адсорбируются «хвостом» к поверхности НЧ за счет гидрофобных взаимодействий, что приводит к увеличению заряда их поверхности и сил отталкивания.

В растворах СТАВ в диапазоне концентраций от 0.25 до 1.00 мМ наблюдали уменьшение гидродинамического диаметра (D_h) агрегатов C-NPts (D_h < 650 нм) (рис. 1, **2**). Вероятно, в растворе ПАВ до достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ ~0.9 мМ) молекулы СТАВ адсорбируются «хвостами» к поверхности НЧ подобно SDS. При увеличении концентраций СТАВ выше ККМ, в дисперсии C-NPts–СТАВ появляются мицеллы ПАВ, что приводит к увеличению дзета-потенциала. Однако, при этом размеры агрегатов C-NPts тоже увеличиваются.

В растворах нейтрального (Tween-80) и амфотерного (САРВ) не наблюдали ощутимого снижения D_h и изменения дзета-потенциала (рис. 1, **3** и **4**), что указывает на слабое влияние этих ПАВ на стабилизацию агрегатов C-NPts.

В отсутствие ПАВ Al-O НЧ образуют агрегаты размером 285 нм (D_h), которые заряжены положительно (дзета-потенциал +46.4 мВ). В растворах SDS с концентрацией ниже ККМ значительно увеличиваются размеры агрегатов до ~750 нм (рис. 2, **1**), а также снижается дзета-потенциал (менее -30 мВ), что, вероятно, связано с адсорбцией анионного ПАВ на поверхности положительно заряженных Al-O НЧ и их гидрофобизацией. При дальнейшем увеличении концентрации SDS до 50 мМ наблюдали снижение размеров агрегатов до ~410 нм и дзета-потенциала до -80 мВ, что можно объяснить продолжающейся адсорбцией и образованием отрицательно заряженного бислоя молекул SDS на поверхности НЧ.

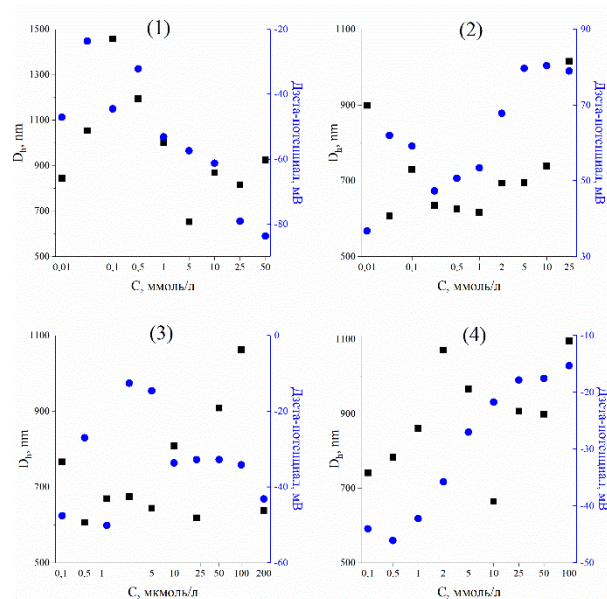


Рис. 1. Гидродинамический диаметр (D_h , черный) и дзета-потенциал (синий) 0.01% дисперсий C-NPts в растворах SDS (1), СТАВ (2), Tween-80 (3), САРВ (4)

В молекулярных растворах СТАВ (<1 мМ) наблюдали увеличение размеров агрегатов НЧ ($D_h \sim 480$ нм). В мицеллярных растворах СТАВ (1-25 мМ) размеры агрегатов частиц уменьшались (320-390 нм), а дзета-потенциал увеличивался до 83 мВ (рис. 2, 2).

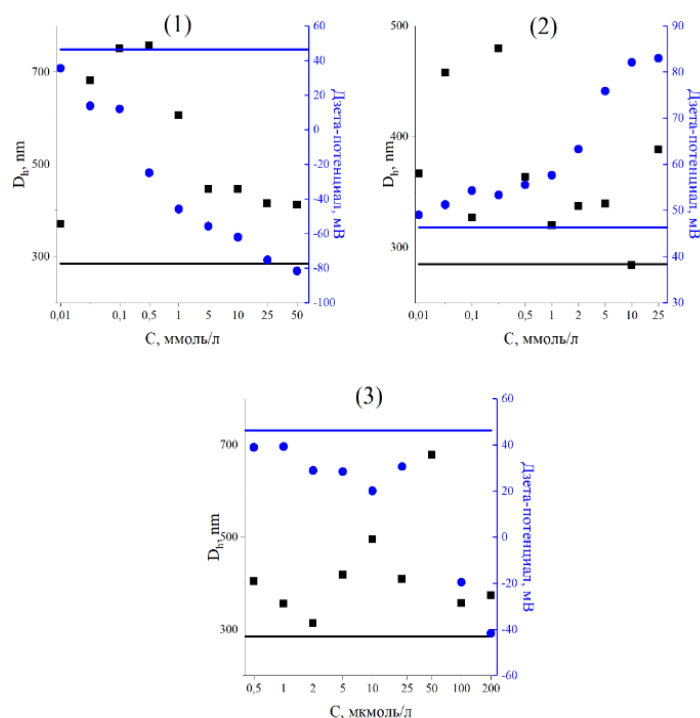


Рис. 2. Гидродинамический диаметр (D_h , черные точки) и дзета-потенциал (синие точки) 0.01% дисперсий НЧ Al-O в растворах SDS (1), СТАВ (2), Tween-80 (3), и в отсутствие ПАВ (линии)

В растворах Tween-80, также, как и в растворах SDS, наблюдали увеличение размеров агрегатов в системе (до ~ 680 нм) и уменьшение дзета-потенциала, что можно объяснить гидрофобизацией частиц вследствие адсорбции молекул Tween-80 на поверхности агрегатов НЧ (рис. 2, 3). В силу неионогенной природы Tween-80 максимальные значения дзета-потенциала низки по сравнению с дисперсиями в растворах SDS и СТАВ.

Агрегаты НЧ TiO_2 в воде (рис. 3), в отличие от НЧ Al_2O_3 , имеют отрицательный заряд (дзета-потенциал -26 мВ) и более склонны агрегировать (D_h до 760 нм).

В растворах анионного SDS наблюдали снижение как размеров агрегатов НЧ TiO_2 , так и дзета-потенциала при увеличении концентрации ПАВ в растворе (рис. 3, 1). Дзета-потенциал в мицеллярных растворах SDS снижается до -80 мВ. Размер агрегатов НЧ в этой области концентраций варьирует от 620 до 700 нм.

В молекулярных растворах СТАВ в диапазоне от 0.01 до 0.10 мМ наблюдали изменение заряда поверхности частиц, сопровождающееся повышением размеров агрегатов НЧ TiO_2 вплоть до ~ 1150 нм (рис. 3, 2). В мицеллярных растворах СТАВ размер агрегатов снижается до 620 нм, а дзета-потенциал возрастает до $+74$ мВ, что подтверждает существенное повышение стабильности НЧ в растворе.

Таким образом, растворы катионного СТАВ (от 0.25 до 5 мМ) способствуют стабилизации С-NPts. Для стабилизации НЧ Al_2O_3 в водных дисперсиях перспективны мицеллярные растворы SDS. Для стабилизации НЧ TiO_2 могут быть эффективны оба типа анионного и катионного ПАВ, хотя механизмы адсорбции ПАВ могут отличаться. Растворы Tween-80 и CAPB могут быть перспективны для совместного применения с другими ПАВ.

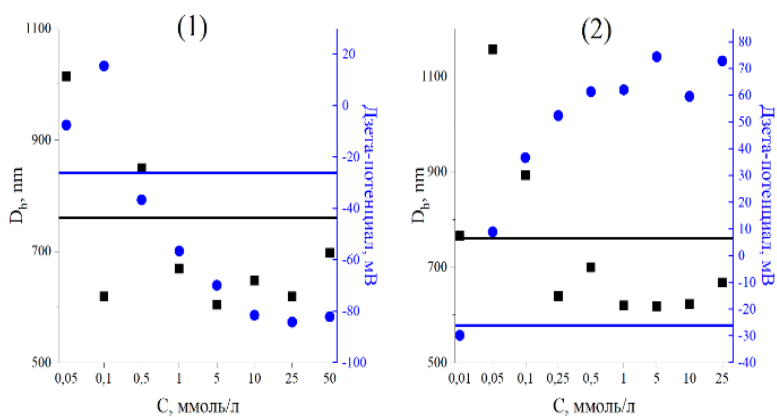


Рис. 3. Гидродинамический диаметр (D_h , черные точки) и дзета-потенциал (синие точки) 0.01% дисперсий НЧ TiO_2 в растворах SDS (1), СТАВ (2) и в отсутствие ПАВ (линии)

Исследования проведены при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-13-20016).

OPTIMIZATION OF DELAYED COKING FOR PROCESSING OF HEAVY OIL RESIDUES WITH USED MOTOR OIL

Yelzhas N.B., Aubakirov E.A.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
Research supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Professor E.A. Aubakirov
kingofhimselfworld@gmail.com

Heavy oil residues (HOR) are significant waste streams in the petroleum refining industry. At present, Kazakhstan oil refineries have not implemented the stage of complete processing of this byproduct. Therefore, today, oil residues are sold to foreign countries at low prices or burned as a fuel with low energy value, which poses serious environmental problems, including air and soil pollution.

It is worth mentioning that heavy oil residues are formed during oil distillation processes in the form of fuel oil (a fraction with a boiling point of more than 350 °C) and tar (a fraction with a boiling point of more than 500 °C). There are 2 main advanced methods for processing of HOR: bitumen production and thermal destruction [1]. However, bitumen production does not ensure complete utilization. Therefore, the introduction of an additional processing stage, which allows for thermal destruction, can significantly increase the depth of processing, as well as achieve economic advantages. And with growing demand for sustainable practices and dwindling supplies of light crude oil, there is growing interest in optimizing the use of alternative feedstocks such as HOR and used motor oil [2].

The work uses delayed coking, which is one of the methods of thermal destruction. Among the many processes used in petrochemical processing, delayed coking stands out as a promising method for processing HOR, as the method allows the use of a wider range of raw materials. Delayed coking is a thermal cracking process widely used for processing heavy hydrocarbon fractions in the absence of oxygen at high temperatures into valuable products such as gasoline, kerosene, diesel fuel, and petcoke [3,4].

This work explores an innovative approach to adding used motor oil to delayed coking processes, which may highlight its potential benefits for improving process efficiency. Used motor oil, a byproduct of automotive operations, is often disposed of improperly, posing a threat to the environment. Therefore, the use of used motor oil containing various hydrocarbons in coking allows for sustainable use of resources and environmental protection.

Previous studies have examined delayed coking of HOR and various feed mixtures to improve yield and product quality. Temperature is a critical parameter in delayed coking, affecting cracking reactions, product distribution, and coke formation. However, limited research has specifically addressed the use of used motor oil in delayed coking processes and its interaction with heavy oil residues.

The aim of the work is to study the influence of temperature and the quantitative ratio of raw materials on the yield of the product, its quality and the efficiency of delayed coking. The experimental setup involves catalyst-free delayed coking using a laboratory-scale reactor. 10 g of HOR and the required amount of used motor oil were introduced into the reactor, and coking was carried out at various temperatures. In the work, 4 different ratios of raw materials were used: 1.4, 1.5, 1.6 and 1.7; for example, a coefficient of 1.4 means 10 g HOR and 4 g oil. Optimization of temperature parameters of delayed coking to maximize the use of heavy residues in combination with used motor oil was also studied in the temperature range of 480-520 °C with an interval of 10 °C. When gradually heated to such high temperatures without oxygen, oil residues are destroyed into coke and other heavy hydrocarbons, and the motor oil undergoes a pyrolysis process, which results in the formation of liquid fuel fractions. For each temperature range and raw material ratio, product yields, their composition, qualities and process efficiency were analyzed and compared.

Coking products are: petroleum coke, fuel fractions and a mixture of gases. The results show significant changes in the yield and quality of the product at different raw material ratios and with

increasing temperature in the specified range. The resulting gas was collected in a gasometer and its volume and density were determined. The fuel mixture was divided into 3 fractions by distillation depending on the temperature: up to 180 °C the gasoline fraction was collected, from 180 to 250 °C the kerosene fraction and from 250 to 350 °C the diesel fraction was collected.

As a result of the work, the dependence of the product yield ratio on temperature was established: with increasing temperature, the amount of coke and gas increases, and the volume of liquid fractions decreases. This is explained by the fact that higher temperatures promote more intense cracking of heavy hydrocarbons, which leads to an increase in the yield of gas products and to greater coke deposition. However, excessively high temperatures can reduce the efficiency of the process. Based on this and by taking into an account that the main economic benefit of the process is fuel fractions, optimal temperature conditions were determined to achieve maximum product yield: 490-500 °C. By optimizing temperature parameters within a given range, it is possible to increase the productivity, quality and efficiency of the process. While the integration of used motor oil into delayed coking systems holds enormous promise, a number of challenges and considerations must be addressed, including ensuring feedstock quality and consistency, and optimizing process parameters to achieve maximum efficiency.

This work demonstrates the potential of using heavy oil residues mixed with used motor oil in delayed coking processes. Based on the results of the work, it can be said that the addition of motor oil to the coking process represents a limitation of the environmental impacts of petrochemical processes and a contribution to the transition to a more sustainable energy future. Further research is recommended to examine additional factors such as residence time, pressure and catalyst addition in order to further optimize the delayed coking of alternative feedstocks.

This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP19679889).

References

- 1.R. Murray Gray. Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils. 1994.
- 2.R.R. Aznabaev, T.R. Tangatarov, M.N. Rakhimov, V.P. Zaporin, V.I. Miniakhmetov, A.R. Galiakbirov, T.I. Kalimullin. Qualitative assesment of heavy oil residues as potential raw materials of delayed coking plants // Oil and Gas Business, no. 2, pp. 185–203, 2023
- 3.M.A. Flórez, J.E. Guerrero, R. Cabanzo, E. Mejía-Ospino. SARA analysis and Conradson carbon residue prediction of Colombian crude oils using PLSR and Raman spectroscopy // Petroleum Science and Engineering, no. 156, pp. 966–970, 2017.
- 4.B. Wang, X. Gong, Z. Zhang, Q. Zhu, W. He. Modelling and understanding deposit formation of hydrocarbon fuels from the coke characteristics // Fuel, no. 319, pp. 123745, 2022.

ДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО СОЕДИНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ФЕНАНТРЕНА

Аканова З.Б., Байкенов М.И.

Карагандинский университет им. акад. Е.А. Букетова

Научный руководитель: д. х.н., профессор-исследователь М.И. Байкенов

Исследование донорной способности высокомолекулярного соединения, такого как полиэтилен, в процессе каталитической гидрогенизации фенантрена представляет собой актуальную и перспективную область исследований в химической науке. Наше исследование направлено на изучение влияния полиэтилена на эффективность каталитической гидрогенизации фенантрена и выявление возможных механизмов взаимодействия между этими соединениями.

Основные цели и задачи:

- Изучение влияния полиэтилена на кинетику реакции гидрогенизации фенантрена.
- Определение оптимальных условий процесса с использованием полиэтилена в качестве донора водорода.
- Анализ механизмов взаимодействия полиэтилена с ароматическими углеводородами на молекулярном уровне.

Методология: Экспериментальная часть исследования будет основана на использовании катализаторов на основе наночастиц металлов и нанокompозитов, синтезированных с применением различных техник. Для анализа кинетики реакции и выявления механизмов взаимодействия между полиэтиленом и фенантrenom будут применены методы спектроскопии, хроматографии и масс-спектрометрии.

Ожидаемые результаты и значимость исследования:

Ожидается, что результаты данного исследования позволят расширить наше понимание механизмов каталитической гидрогенизации ароматических соединений и роли полиэтилена в этом процессе. Выявление оптимальных условий и механизмов взаимодействия между полиэтиленом и фенантrenom может стать основой для разработки новых эффективных методов преобразования ароматических углеводородов в ценные химические продукты. Этот прогресс в области катализа и химической технологии имеет потенциал привести к созданию более эффективных и экологически чистых процессов в химической промышленности.

Заключение:

Исследование донорной способности полиэтилена в процессе гидрогенизации фенантрена представляет собой важный шаг в развитии катализа и химической технологии. Результаты данного исследования могут иметь значительное практическое значение для промышленности, способствуя созданию новых методов преобразования углеводородных сырьевых материалов и повышению эффективности производства химических продуктов.

Список литературы

1. Ма Фэн-Юнь, Байкенов М.И., Гудун К.А. // Вестник Карагандинского университета. Серия Химия. 2012. № 1. С. 51.
2. Мейрамов М.Г. // ХТТ. 2017. № 2. С. 42. [Solid Fuel Chemistry, 201, vol. 51, no. 2, p. 107. DOI:10.3103/S0361521917020070] <https://doi.org/10.7868/S0023117717020074>.

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИТРАЛЯ В НЕНАСЫЩЕННЫЕ СПИРТЫ ГЕРАНИОЛ/НЕРОЛ НА Pt КАТАЛИЗАТОРАХ

Корешкова Д.А.^{1,2}, Симакова И.Л.²

¹Новосибирский государственный технический университет;

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

24.koreshkova.diana.02@mail.ru

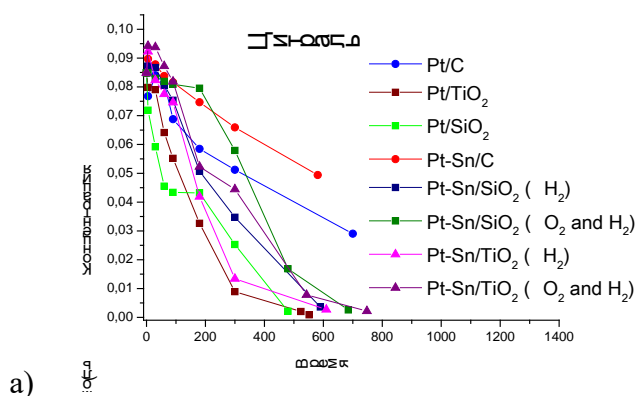
Гераниол – это душистое вещество, имеющее низкую токсичность для человека и окружающей среды, что обеспечивает его активное потребление при составлении парфюмерных композиций, ароматизации бытовых средств и косметики. Также данный монотерпеновый спирт нашел широкое применение в медицине, демонстрируя различную биологическую активность, включая противоопухолевую, противовоспалительную, антиоксидантную, нейропротекторную и др. Гераниол и его цис-изомер нерол биосинтезируются большим количеством ароматических растений, их можно выделить из эфирных масел розы, герани, вербены, бергамота и многих других. Однако растущий спрос на эти соединения стимулирует разработку альтернативных способов синтеза, и по-прежнему прилагаются большие усилия для увеличения реакционного выхода. Одним из перспективных способов синтеза гераниола/нерола является селективное гидрирование цитраля.

Проведенный анализ научной литературы показал, что катализаторы на основе Pt имеют сильную гидрирующую способность и могут обеспечивать высокий выход целевых продуктов [1-5].

Целью данной работы было исследование каскадного превращения цитраля в ненасыщенные спирты в присутствии 1%Pt и 1%Pt-0,2%Sn катализаторов, нанесенных на углеродный и оксидные носители, такие как Сибунит, TiO_2 , SiO_2 .

Эксперименты по гидрированию цитраля проводили в автоклаве при следующих условиях: 70°C, 10 атм H_2 , 150 мг катализатора, 0,086 М раствор цитраля в циклогексане (15 мл). Количественный анализ продуктов осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Идентификацию продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии-масс-спектрологии (ГХ-МС). В качестве носителей были выбраны С, TiO_2 , SiO_2 . Pt-Sn катализаторы на основе диоксидов титана и кремния готовились двумя способами: 1) предварительное восстановление (H_2); 2) предварительное прокаливание с последующим восстановлением (O_2 и H_2).

Наиболее быстрая и полная конверсия цитраля наблюдается на катализаторе Pt/ TiO_2 (рис. 1, а), что обеспечивает наибольший выход гераниола/нерола (рис. 1, б), который далее превращается в цитронеллол и 3,7-диметилгептанол-1 (рис. 2, а, б), по схеме (Рис. 3).



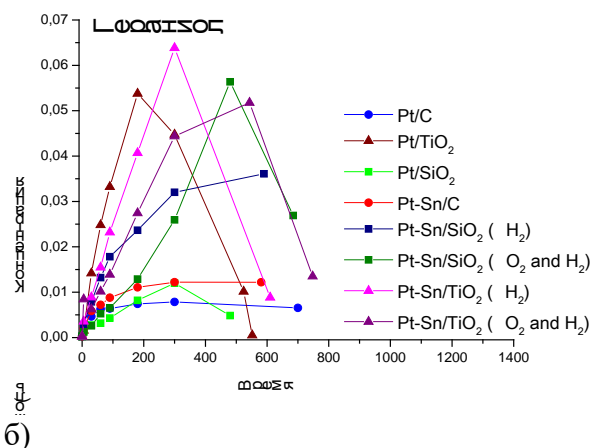
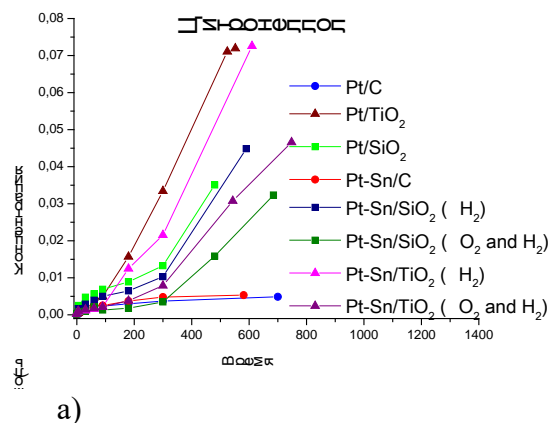
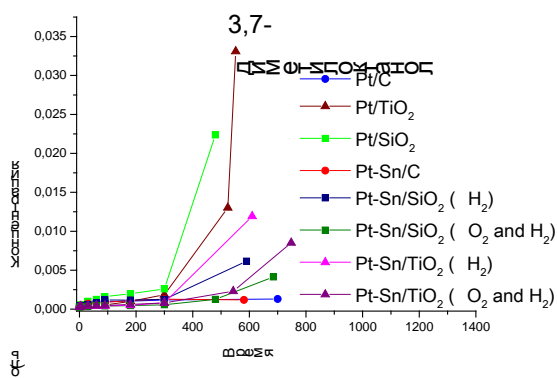


Рис. 2. Кинетические кривые превращения цитраля а); образования гераниола/нерола б).

С целью исследования процесса гидрирования цитраля в присутствии биметаллических катализаторов образцы были допированы 0,2 масс. % Sn. Установлено, что добавление олова к Pt катализатору на основе TiO₂, а также и SiO₂ повышает селективность по ненасыщенным спиртам и немного замедляет превращение цитраля, что в дальнейшем может позволить избежать образования продуктов последующего гидрирования. Такой эффект может быть вызван частичным декорированием активных центров Pt оловом. Было изучено влияние давления и температуры, найдены и сопоставлены величины E активации в присутствии Pt и Pt-Sn катализаторов.



а)



б)

Рис. 3. Кинетические кривые образования а) цитронеллола; б) 3,7-диметилгексанола

Образцы на основе Сибунита в качестве носителя характеризуются наименьшей степенью превращения цитраля, а также низким выходом гераниола и нерола. Кроме того, в присутствии данных катализаторов ненасыщенные спирты почти не образуются.

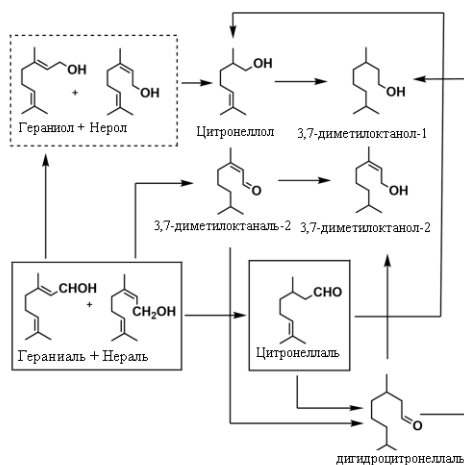


Рис. 4. Маршруты превращения цитраля (гераниаль + нераль)

Таким образом, в результате проведенных экспериментов было установлено, что наибольшей конверсией цитраля и селективностью по ненасыщенным спиртам обладают катализаторы Pt/TiO₂ и Pt-Sn/TiO₂. При добавлении олова в Pt катализатор селективность по отношению к неролу и гераниолу увеличивается, однако каталитическая активность снижается, по-видимому, из-за уменьшения количества активных центров Pt на катализаторе.

Список литературы

1. Vilella I.M., Borbath I., Margitfalvi J.L., Lazar K., de Miguel S.R., Scelza O.A. PtSn/SiO₂ catalysts prepared by controlled surface reactions for citral hydrogenation in liquid phase // *Applied Catalysis A: General.* – 2007. – Vol. 326, - P. 37-47.
2. Mukherjee S., Vannice M.A. Solvent effects in liquid-phase reactions I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO₂ and evaluation of mass transfer effects // *Journal of Catalysis.* – 2006. - Vol. 243. - P. 108–130.
3. Rautio A-R., Mäki-Arvela P., Aho A., Eränen K., Kordas K. Chemoselective hydrogenation of citral by Pt and Pt-Sn catalysts supported on TiO₂ nanoparticles and nanowires // *Catalysis Today.* - 2015. - Vol. 241, - P. 170-178.
4. Protasova L.N., Rebrov E.V., Skelton H.E., Wheatley A.E.H., Schoutena J.C. A kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of citral on Au/TiO₂ and Pt-Sn/TiO₂ thin films in capillary microreactors // *Applied Catalysis A: General.* – 2011. – Vol. 399, - P. 12-21.
5. Vilella I.M.J., de Miguel S.R., de Lecea C.S-M., Linares-Solano A., Scelza O.A. Catalytic performance in citral hydrogenation and characterization of PtSn catalysts supported on activated carbon felt and powder // *Applied Catalysis A: General.* – 2005. – Vol. 381, - P. 247-258.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИЛАКТИДА

Михайленко М.А.¹, Шарафутдинов М.Р.^{1,3}, Антонов И.М.¹, Толочко Б.П.^{1,2},
Улихин А.С.¹, Коробейников М.В.²

¹Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

³Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Института катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

mikhailenkoma79@gmail.com

Поли(молочная кислота) (PLA) представляет собой биоразлагаемый полимер-заменитель пластиков на нефтяной основе с широким спектром применения [1]. Основная особенность PLA – это его внутренняя медленная скорость кристаллизации, которая обычно обуславливает аморфную структуру при получении изделий [2]. Ранее малоугловое рентгеновское рассеяние применялось для исследования структурных характеристик пористых матриц на основе полилактида [3], которые являются перспективными биорезорбируемыми материалами.

Для практического применения получаемых материалов необходима разработка способов их стерилизации. Термические и химические способы стерилизации в случае полимеров имеют малую применимость ввиду очевидных изменений формы и свойств изделий [4].

Целью работы было исследование влияния ионизирующего излучения на термические превращения на кристаллического и аморфного ПЛА.

Экспериментальная часть

Кристаллический ПЛА получали в виде пленок при медленном испарении растворов ПЛА в ацетонитрилле. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии отсутствуют тепловые эффекты стеклования.

Аморфный ПЛА получали быстрым охлаждением расплава.

Электронно-лучевую обработку проводили с использованием импульсного линейного ускорителя ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН). Энергия электронов 2,4 МэВ, ток пучка 328 мА, частота импульсов 2 Гц. Обработку проводили путем перемещения образцов под выпускным окном ускорителя.

Калориметрические исследования проводили с использованием калориметра ДСК-500 (Россия).

Дифрактометрические эксперименты проводили с использованием синхротронного излучения, станция «Дифракционное кино» УНУ комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000 (ЦКП СЦТИ, ИЯФ СО РАН).

Результаты и их обсуждение

Проведенные *in situ* исследования с использованием синхротронного излучения аморфного ПЛА показали, что в образцах происходит значительная кристаллизация при нагревании свыше 100 °С. На рисунке 1 приведены температурные зависимости изменения интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Данные получены при нормировании на ток пучка синхротронного излучения. Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния пропорциональна количеству неоднородностей в образце – внутренним границ раздела.

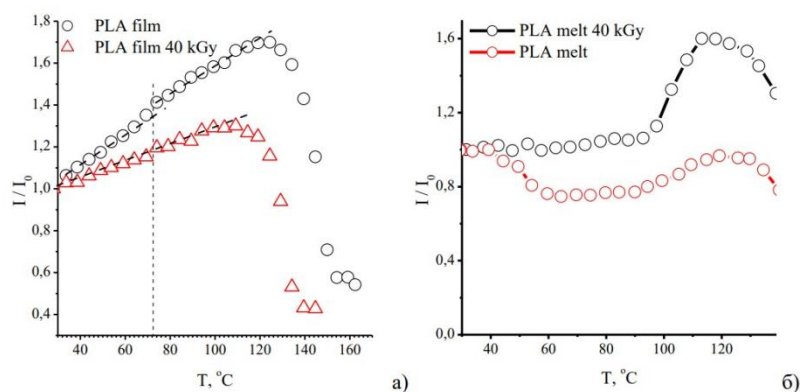


Рис.1. Температурные зависимости интенсивности МУРР: а - кристаллический ПЛА, б - аморфный ПЛА.

В случае кристаллических образцов ПЛА (PLA film) наблюдается рост интенсивности малоуглового рассеяния, что говорит о формировании микротрещин в образцах. Электронно-лучевая обработка приводит к снижению интенсивности образования микротрещин в кристаллическом ПЛА.

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР) выявило наличие превращений в аморфном ПЛА (PLA melt) связанных с уменьшением внутренних границ в образце при температурах около 40°C .

Электронно-лучевая обработка образцов аморфного ПЛА приводит к уменьшению теплового эффекта стеклования. In situ исследование поведения обработанного ПЛА (PLA melt 40 kGy) при нагревания показало, что радиационная обработка аморфного ПЛА способствует затруднению его кристаллизации.

Таким образом, электронно-лучевая обработка может рассматриваться в дальнейшем не только как способ стерилизации, но и как способ дополнительного увеличения стабильности изделий из ПЛА.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

Список литературы

1. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Eds.; Biomaterials science. An introduction to materials in medicine. 3rd ed.; Academic Press: Boston, MA, USA, 2012. DOI: 10.1016/C2009-0-02433-7
2. Lim L.T., Auras R., Rubino M. Processing Technology for Poly(lactic acid) // Progress in Polymer Science. 2008. 33, 820-852. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
3. Buzmakov A.V., Dunaev A.G., Krivonosov Y.S. et al. // Polymers. 2021. 13(7). Article number 1021; <https://doi.org/10.3390/polym13071021>
4. Chernonosova V.S., Kuzmin I.E., Shundrina I.K. et al. Effect of Sterilization Methods on Electrospun Scaffolds Produced from Blend of Polyurethane with Gelatin // Journal of Functional Biomaterials. 2023. 14(2). Article number 70. DOI: 10.3390/jfb14020070

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

Басбаева Г.С.^{1,2}, Кадирбеков К.А.^{1,2}

¹Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы

²Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

В связи с быстрым ростом экономики и индустриализацией загрязнение воздуха является одной из наиболее серьезных угроз для человеческого общества, включая угрозу здоровью, смертность, госпитализацию из-за респираторных и сердечно-сосудистых заболеваний, рака и изменения климата. Одной из главных целей общественного здравоохранения в развивающихся странах является сокращение выбросов загрязняющих веществ в воздух с целью снижения смертности, вызванной ими [1]. Загрязнение воздуха также является движущей силой потепления Земли, вызванного парниковым эффектом. Происходят изменения в частоте, интенсивности, типе осадков и экстремальных погодных явлениях, таких как аномальная жара, засухи, наводнения, метели, грозы, песчаные бури и ураганы [2].

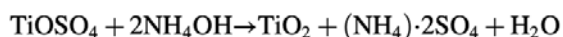
По сообщению ВОЗ от 4 апреля 2022 года, почти все население земного шара (99%) дышит воздухом, качество которого превышает установленные ВОЗ нормы и угрожает их здоровью. В настоящее время в рекордном количестве - более чем в 6000 городах в 117 странах - ведется мониторинг качества воздуха, но люди, живущие в них, по-прежнему вдыхают вредные для здоровья частицы и диоксид азота, причем люди в странах с низким и средним уровнем дохода подвергаются наибольшему воздействию. Твердые частицы, особенно PM_{2,5}, способны проникать глубоко в легкие и попадать в кровоток, вызывая сердечно-сосудистые, цереброваскулярные (инсульт) и респираторные заболевания. Появляются доказательства того, что твердые частицы воздействуют на другие органы и вызывают другие заболевания. NO₂ связан с респираторными заболеваниями, особенно с астмой, что приводит к респираторным симптомам (таким как кашель, свистящее дыхание или затрудненное дыхание), госпитализации и посещению отделений неотложной помощи [3].

В 2023 году Казахстан занял 40-е место в списке самых загрязненных стран мира. Большинство городов Казахстана не включены в глобальные рейтинги качества воздуха из-за отсутствия данных мониторинга, связанных с глобальными базами данных. Национальная система мониторинга качества воздуха принадлежит и управляется официальными органами Казахстана и не предоставляет данные IQAir [4]. Стандарты качества воздуха, принятые в Казахстане, устарели. Например, предприятия могут на законных основаниях производить выбросы, которые приводят к концентрации SO₂ в 500 мкг/м³ на границе санитарно-защитной зоны, что в двадцать пять раз превышает среднее предельное значение ВОЗ за 24 часа (20 мкг/м³). Устаревшие методологии оценки и представления данных, такие как суммирование загрязняющих веществ с различными уровнями токсичности или использование нескольких определений пыли, приводят к тому, что информация о выбросах и уровнях качества воздуха остается скрытой и неясной. В Казахстане существует острая необходимость в гармонизации стандартов и методологий качества окружающей среды для сбора и представления экологических данных в соответствии с новейшими научными знаниями и международной практикой [5]. По результатам оценки загрязнителей воздуха, вызванное бензолом, толуолом и ксилолом в ТОО «Kazakhstan Petrochemical Industries Inc». в 2021-2022, концентрация бензола в местах отбора проб в течение зимы и лета превышала рекомендованное Американской конференцией правительственных специалистов по промышленной гигиене (ACGIH) значение [6].

Наиболее эффективным способом улучшения качества воздуха является применение фотокатализаторов на основе диоксида титана. Известен способ получения фотокатализатора на основе диоксида титана, заключающийся в приготовлении водного раствора сульфата титанила и его гидротермальной обработке, отличающийся тем, что концентрация сульфата

титанила в водном растворе составляет 0,1-1,0 моль/л, в раствор добавляют кислоту до получения концентрации 0,15-1 моль/л, раствор подвергают гидролизу в гидротермальных условиях при температуре в диапазоне 100-250°C в течение 0,5-24 ч, после чего полученную суспензию пористого диоксида титана высушивают. По результатам определения размеров ОКР образцов, синтезированных из раствора $TiOSO_4$, предварительно стабилизированного серной кислотой, образец, полученный гидротермальным синтезом из 0,5М раствора $TiOSO_4$, характеризуется размерами ОКР 60 ± 6 нм. При синтезе из более разбавленного (0,25М) раствора $TiOSO_4$ размеры ОКР полученного образца практически не меняются и составляют 54 ± 5 нм. При дальнейшем снижении концентрации раствора сульфата титанила до 0,15М размеры ОКР полученного образца уменьшаются до 22 ± 2 нм. Таким образом было установлено, что частицы с наименьшими размерами и наибольшей площадью поверхности образуются при низкой концентрации раствора сульфата титанила [7].

Наилучшие фотокаталитические полупроводники получают при неорганическом синтезе наночастиц TiO_2 с использованием простых реагентов и воды в ходе реакции в одном реакторе и без дальнейшей термообработки. Наночастицы, синтезированные путем контролируемого осаждения с использованием соли металла и гидроксида аммония, оказались жизнеспособным и многообещающим способом, поскольку нет необходимости в последующей термообработке. Этот способ представляет собой быстрый однократный метод получения фотокаталитических наночастиц TiO_2 с использованием простых солей в качестве прекурсоров и воды в качестве растворителя без дальнейшей термической обработки для разложения органического вещества. Были проведены реакции синтеза с использованием $TiOSO_4$ и NH_4OH в стехиометрическом равновесии, как показано в уравнении:



Во время синтеза раствор NH_4OH (250 мл) добавляли капельным способом к раствору $TiOSO_4$ (250 мл). Раствор постоянно перемешивали на протяжении всего этапа капания в магнитной мешалке с регулировкой температуры (SPlabor SP10206/A). Во время синтеза в химический стакан помещали термометр для контроля температуры и настольный рН-метр (Hanna рН 21) для определения рН. Синтез проводили при температуре 25 и 50 °С. Во время синтеза реакции не протекали при температурах, превышающих запрограммированные. Синтез осуществлялся путем капания в течение примерно 18 минут, а затем при перемешивании в течение 5 или 30 минут. В конце реакции все синтезированные вещества оставались кислыми (рН~ 2). В экспериментах, где рН контролировался, в конце синтеза добавляли еще 3 моля NH_4OH , что приводило к изменению рН реакции до 8. Последовательно продукты реакций промывали 5 раз в деионизированной воде и центрифугировали в течение 10 мин (центрифуга Daiki 80-2B) при 4000 оборотах в минуту. Наночастицы помещали в печь еще на 24 часа при температуре 60 °С для сушки, а затем подвергали деагломерации в агатовой ступке [8].

Литература

1. Kazemi, Z., Jafari, A.J., Kermani, M. et al. Evaluating the photocatalytic performance of MOF coated on glass for degradation of gaseous styrene under visible light. *Sci Rep* 14, 1083 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-51098-w>
2. D'Amato, G. and Akdis, C.A. (2020), Global warming, climate change, air pollution and allergies. *Allergy*, 75: 2158-2160. <https://doi.org/10.1111/all.14527>
3. WHO. Billions of people still breathe unhealthy air: new WHO data. Available online: <https://www.who.int/news/item/04-04-2022-billions-of-people-still-breathe-unhealthy-air-new-who-data> (2022)
4. IQAir World's most polluted country and region ranking based on annual average PM2.5 concentration ($\mu g/m^3$) in 2018-2023 | AirVisual. Available online: <https://www.iqair.com/world-most-polluted-countries>

5. Assanov, D.; Zapasnyi, V.; Kerimray, A. Air Quality and Industrial Emissions in the Cities of Kazakhstan. *Atmosphere* 2021, 12, 314. <https://doi.org/10.3390/atmos12030314>
6. "Researchers from Abai Kazakh National Pedagogical University Detail Research in Toxicology (Evaluation of Air Pollutants Caused by Benzene, Toluene, and Xylene at Kazakhstan Petrochemical Industries Inc. LLP in 2022)." *Health & Medicine Week*, 29 Dec. 2023, p. 5457.
7. Патент РФ RU2408427С1. Способ получения фотокатализатора на основе диоксида титана. Зверева И.А., Чурагулов Б.Р., Иванов В.К. и др. Опубликовано: 10.01.2011
8. Mariana de Souza-Pereira, Renata Martins Benetti, Gécica Cardoso Bellettini de Souza, Fábio Elyseu, Adriano Michael Bernardin. Direct synthesis of nanostructured TiO₂ from inorganic metal salt for heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Volume 447, 2024, 115265, ISSN 1010-6030, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115265>

ФЛОРОГЛЮЦИН-МЕЛАМИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ КВЕРЦЕТИНА

Петрова Ю.Ю.¹, Булатова Е.В.¹, Дюбо П.В.¹, Матейшина Ю.Г.²

¹Сургутский государственный университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

petrova_juju@surgu.ru

Для повышения селективности и чувствительности извлечения биологически активных соединений природного происхождения в последнее время активно применяют молекулярно-импринтированные полимеры, в том числе гидрофильные молекулярно-импринтированные смолы (МИС). В данной работе исследовали флороглюцин-меламин-формальдегидные смолы (ФМФ) с молекулярными отпечатками кверцетина (Qu), полученные путем полимеризации в объеме (МИС) и на поверхности носителя (ПМИС) – наноструктурированного кремнезема или силанизированных магнитных наночастиц. Методика синтеза основана на реакции поликонденсации флороглюцина и меламина (соотношение мономеров 3:1) в присутствии формальдегида. Образцы ФМФ МИС получали в присутствии порогена – полиэтиленгликоля (ПЭГ) с варьируемой средней молекулярной массой (M_w 6000-10000 Да).

На ИК-спектрах всех образцов идентифицированы характерные полосы колебаний функциональных групп мономеров: валентные колебания $C=N$ триазинового кольца меламина ($1330-1350\text{ см}^{-1}$ и $1550-1565\text{ см}^{-1}$), валентные колебания $C=C$ связей ароматического кольца флороглюцина ($1500-1510\text{ см}^{-1}$ и $1610-1620\text{ см}^{-1}$), деформационные внеплоскостные колебания $N-H$ связей ($811-814\text{ см}^{-1}$), внеплоскостные колебания $C-H$ ароматического кольца (786 см^{-1}), валентные колебаниям $O-H$ и $N-H$ групп (широкая полоса $3100-3400\text{ см}^{-1}$). Также на спектрах интенсивно выражена полоса поглощения в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям кислородных мостиков $C-O-C$, образующихся в результате поликонденсации с формальдегидом. На ИК-спектрах образцов ПМИС присутствуют полосы поглощения носителя, соответствующие валентным колебаниям $Si-O-Si$ ($1000-1100\text{ см}^{-1}$) и валентным колебаниям связей $Fe-O$ силанизированных наночастиц ($560-565\text{ см}^{-1}$).

Изучение морфологии поверхности частиц образцов смол методом сканирующей электронной микроскопии показало, что образцы МИС и МИС ФМФ-4К, полученные в присутствии ПЭГ с M_w 4000 Да, представляют собой агрегаты микросфер, размер которых варьируется в пределах $0.6-1\text{ мкм}$ у МИС и $1.0-1.6\text{ мкм}$ у МИС. Аналогично для МИС ФМФ-6К (ПЭГ с M_w 6000 Да) размер микросфер варьировал в диапазоне $0.8-3.0\text{ мкм}$. Образцы МИС ФМФ-6К, а также МИС и МИС ФМФ-10К представляли собой смесь микросфер, сфероподобных частиц размерами до 10 мкм , а также более крупных агломератов. ПМИС и ПМИС представлены очень крупными частицами неправильной формы с гладкой поверхностью, которые состоят из смолы с распределенными в ее объеме частицами носителя.

Анализ распределения по объемным фракциям (q , % от d , мкм) частиц в водных суспензиях образцов МИС и МИС методом лазерной дифракции показал, что медианный диаметр (D_{50}) распределения ФМФ МИС возрастает с увеличением средней молекулярной массы порогена от 21.8 (M_w 4000) до 54.1 мкм (M_w 10000). Для образцов ФМФ ПМИС наблюдали значительное увеличение размеров частиц по отношению к размеру частиц носителя.

Дифференциальный термический анализ образцов в окислительной атмосфере (воздух, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) показал, что смолы термостабильны до 200°C , а в интервале температур $250-450^\circ\text{C}$ подвергаются термическому разложению, которое сопровождается экзотермическим эффектом. Кроме того, было установлено, что в диапазоне температур $200-$

800°C потеря массы образцов ФМФ ПМИС достигает ~80%, т.е. массовое соотношение МИС – носитель в ПМИС составляет 4:1.

ФМФ МИС с ростом средней молекулярной массы ПЭГ показали увеличение степени извлечения и сорбционной емкости. Так, у образца ФМФ-10К МИС, синтезированного в присутствии ПЭГ 10000, максимальные значения степени извлечения и сорбционной емкости достигали соответственно 43% и 4.7 мкмоль Qu/г, а максимальный импринтинг фактор - 1.4. Максимальные значения степени извлечения и сорбционной емкости ФМФ@SiO₂ МИС, полученные на поверхности наноструктурированного кремнезема составили 37% и 3.8 мкмоль Qu/г соответственно, при этом максимальный импринтинг фактор возрос до ~1.6.

Кинетику повторного связывания кверцетина ФМФ МИС и ПМИС лучше описывает кинетическая модель псевдо-второго порядка. Анализ кинетических данных в рамках диффузионных моделей свидетельствует о смешанно-диффузионном механизме сорбции. Изотермы сорбции кверцетина ФМФ МИС лучше описывает уравнение теории объемного заполнения микропор Дубинина-Радушкевича, что может быть обусловлено малым размером пор ФМФ смол (≤ 2 нм).

Была изучена селективность повторного связывания ФМФ МИС по отношению к флавоноидам рутину (флавонол), нарингенину (флаванон) и фенольному гликозиду салицину (не являющемуся структурным аналогом темплата). Селективность изучали путем построения изотерм сорбции модельных соединений из водных растворов. Было установлено, что ни один из образцов ФМФ МИС и МИС салицин не адсорбировал. Максимальную сорбционную емкость МИС по отношению к модельным соединениям наблюдали в случае повторного связывания нарингенина, с ростом M_w (ПЭГ) она возрастала от 4.9 до 16.4 мкмоль/г. По отношению к рутину она составила 6.6 мкмоль/г (образец ФМФ-6К). Было показано, что ФМФ-6К и ФМФ-10К МИС более селективно адсорбируют нарингенин (в диапазоне концентраций 40-70 мкМ) и рутин, чем темплат – кверцетин, а образец ФМФ-4К МИС более селективен только по отношению к нарингенину. Таким образом, для повторного связывания этих соединений кверцетин играет роль псевдо-темплата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа-Югры (проект 2023-227-28) и Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра мирового уровня.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ ДОБАВКИ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $(\text{H-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$

Стебницкий И.А.^{1,2}, Матейшина Ю. Г.^{1,2}, Уваров Н. Ф.^{1,3}

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН

³Новосибирский государственный технический университет

Научный руководитель: Ю.Г. Матейшина

i.stebnitskii@g.nsu.ru

Одно из важнейших направлений современного материаловедения – поиск новых и совершенствование известных твёрдых электролитов для использования в различных электрохимических накопителях энергии. Твёрдые электролиты могут обеспечить лучшие механические свойства устройств, увеличить их мощность, повысить безопасность за счёт большей термической и электрохимической стабильности, однако их существенным недостатком является низкая ионная проводимость по сравнению с жидкими аналогами.

Перспективным классом твёрдых электролитов являются органические ионные пластические кристаллы, представителями которых являются соли замещенного аммония. Отличительными особенностями солей замещенного аммония являются повышенная пластичность, высокая термическая и электрохимическая стабильность, а также относительно высокая ионная проводимость [1]. Как правило, значения удельной электропроводности не превышают 10^{-5} См/см вблизи температуры плавления, что не позволяет использовать их на практике.

Классический способ улучшения транспортных свойств ионных солей – гетерогенное допирование, приводящее к образованию композита. Наиболее часто данный метод используется для неорганических соединений, на примере которых выявлены основные закономерности изменения транспортных свойств от особенностей гетерогенной добавки. В ряде работ показано, что наибольшие значения удельной электропроводности достигаются при использовании наноразмерных добавок таких, как оксиды металлов и неметаллов (MgO , Al_2O_3 , SiO_2) и наноалмазов [2]. Также в неорганических системах установлено, что транспортные свойства, как правило, зависят от химической природы допанта [3].

На данный момент известно, что путём введения наноразмерных добавок удается улучшить ионную проводимость солей замещенного аммония. Так, путём введения Al_2O_3 с площадью удельной поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$ в $(\text{H-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ удельная электропроводность увеличивается на 2,1 порядка до значения $2,1 \cdot 10^{-4}$ См/см при $130 \text{ }^\circ\text{C}$ [4]. Однако нет систематических исследований композитов на основе солей замещенного аммония с различными гетерогенными добавками.

В данной работе были синтезированы твёрдые композиционные электролиты $(\text{H-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4\text{-A}$ ($\text{A} = \text{MgO}$, SiO_2 , наноалмазы) в широком диапазоне концентраций для определения влияния химической природы гетерогенной добавки на транспортные свойства композитов. Физико-химические свойства электролитов изучались комплексом методов: дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовым анализом, импедансной спектроскопией. Результаты исследований обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-13-00302.

Список литературы

1. Zhu H., MacFarlane D.R., Pringle J.M., Forsyth M. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes // Trends in Chemistry, 2019. Vol. 1, № 1. P. 126–140.
2. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.

3. Mateyshina Y., Uvarov N. The effect of oxide additives on the transport properties of cesium nitrite // *Solid State Ionics*, 2018. Vol. 324, 2018. P. 1–6.
4. Ulihin A.S., Uvarov N.F., Rabadanov K.S., Gafurov M.M., Gerasimov K.B. Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_{4-x}Al_2O_3$ // *Solid State Ionics*, 2022. Vol. 378.

UPCONVERSION PHOTOCATALYST FOR H₂ PRODUCTION BY WATER SPLITTING

Zhamantay N.K.¹, Toshtay K.¹
¹Al-Farabi Kazakh National University
Zhamantay.nadir.2001@gmail.com

The efficient production of hydrogen (H₂) through water splitting is crucial for sustainable energy solutions. In this study, we explore the potential of Y₂Ti₂O₅S₂, an upconversion photocatalyst synthesized using the solid-state method. Our surface-modified catalyst demonstrates remarkable efficiency, suppressing undesirable back electron transfer and improving water splitting activity up to a hundredfold.

Water splitting, driven by solar energy, offers a promising route to produce clean H₂. Traditional semiconductors generate electron-hole pairs for water splitting, but charge recombination limits their efficiency. However, the electron-accepting species competes with the hydrogen photocatalyst, leading to suboptimal energy conversion.

Solid-State Synthesis: Y₂Ti₂O₅S₂ was prepared using the solid-state method, which involves heating precursor mixtures at high temperatures.

Surface Modification: We surface-modified the resulting catalyst to minimize unintended electron transfer.

Y₂Ti₂O₅S₂: A Remarkable Photocatalyst

Y₂Ti₂O₅S₂ is an intriguing oxysulfide photocatalyst with remarkable properties. It is particularly attractive for water splitting under visible light, absorbing wavelengths up to 640 nm. Unlike some other materials, it doesn't contain expensive elements and has demonstrated the ability to promote overall water splitting when loaded with suitable cocatalysts 1.

Synthesis Method: Solid-State Reaction

Traditionally, Y₂Ti₂O₅S₂ has been synthesized using a solid-state reaction (SSR). However, this method has its limitations:

It requires several days.

The resulting particles are relatively large (tens of micrometers).

High defect density may affect catalytic activity.

An Alternative Approach: Thermal Sulfidation

In our recent work, we explored an alternative synthesis route based on thermal sulfidation under a H₂S flow. Here's how it works:

Precursor Mixture: We start with a precursor mixture.

Heating: The mixture is heated at 1423 K for several hours.

Smaller Particles: The result is Y₂Ti₂O₅S₂ particles, albeit with some impurities (Y₂O₂S and TiS_x). These particles are smaller and exhibit plate-like shapes with exposed (001) facets on the basal plane. Additionally, they tend to aggregate into secondary particles measuring 1–2 μm in size.

Catalytic Activity

After loading Y₂Ti₂O₅S₂ with suitable cocatalysts, we observed enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution. The modified Y₂Ti₂O₅S₂ exhibits improved charge separation, efficient electron-hole pair utilization, and reduced recombination losses. Our findings contribute to the development of sustainable energy solutions through efficient water splitting.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ПРИМЕНЕНИЯ ПАВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Каленов Г.М.¹, Алишева Ж. Н.¹, Панфилова И.В.², Керимбекова Д.С.^{1,2}, Сапобекова Д.Д.³

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Университет Лотарингии, Лаборатория энергетики и теоретической и прикладной механики, F-54000 Нанси, Франция

³Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан
kalenov.galamat2000@gmail.com

В условиях постоянного роста спроса на энергоносители добыча из истощенных и трудно извлекаемых пластов с помощью методов повышения нефтеотдачи пластов (EOR) значительно возросла [1]. В последнее время большое внимание уделяется химическому повышению нефтеотдачи пластов и, в частности, закачке поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2]. Этот метод доказал свою эффективность, поскольку он увеличивает нефтеотдачу за счет влияния нескольких механизмов. К ним относятся снижение межфазного натяжения, изменение смачиваемости, пенообразование и эмульгирование. Несмотря на свою популярность, заводнение ПАВ по-прежнему сопряжено с рядом проблем, включая нестабильность в суровых (или нормальных) пластовых условиях и чрезмерную адсорбцию. Эти проблемы влияют на ожидаемую нефтеотдачу и, таким образом, снижают экономическую отдачу от проектов по повышению нефтеотдачи пластов. Тем не менее, ПАВ могут быть правильно подобраны в зависимости от условий залежи и типа породы [3].

В [3] говорится, что различные операции EOR в конечном счете направлены на повышение общей эффективности вытеснения нефти, которая зависит от эффективности вытеснения на микроскопическом и макроскопическом уровнях. Такое улучшение достигается в результате воздействия на одно или несколько из следующих параметров: вязкость нефти, смачиваемость породы, межфазное натяжение и капиллярные силы, а также за счет изменения соотношения подвижности между вытесняющей и вытесняемым флюидами до более благоприятных значений.

ПАВ играют одну из ведущих ролей в различных областях применения, включая добычу нефти, вытеснение нефти и восстановление водоносных горизонтов. Успешная реализация этих процессов в значительной степени зависит от понимания поведения и взаимодействия ПАВ в сложных системах коллекторов. Данное научное исследование направлено на изучение поведения ПАВ при вытеснении нефти из водоносных горизонтов с акцентом на использование магнитно-резонансной томографии (МРТ) для получения подробного представления об этом процессе.

Экспериментальный протокол состоит из трех этапов: загрязнение пористой среды, моделирование вторичной добычи нефти с использованием воды и очистка загрязненных водоносных горизонтов с применением ПАВ. Цель состоит в том, чтобы смоделировать процессы, связанные с загрязнением нефтью, вытеснением и последующей очисткой водоносных горизонтов, одновременно отслеживая эффективность ПАВ в повышении нефтеотдачи пластов. В эксперименте используется МРТ-модель для непрерывного наблюдения и анализа процессов.

На первом этапе пористая среда загрязняется путем закачки нефти в модель МРТ с помощью двух насосов. Нефть закачивается со скоростью 0,12 мл/мин на насос в течение 15 часов и 14 минут. Во время процесса выполняется магнитно-резонансная томография, позволяющая фиксировать вертикальные и горизонтальные разрезы.

Второй этап включает моделирование вторичной добычи нефти с использованием воды, имитируя метод заводнения, обычно используемый при добыче нефти. В МРТ-модель вводят

120 мл воды со скоростью потока 0,08 мл/мин. В процессе заводнения, как показано на рисунках 1a (вертикальный разрез) и 1c (горизонтальный разрез), начинается нагнетание воды. На этих начальных этапах пористая среда все еще обладает значительной нефтенасыщенностью. Однако наблюдаются заметные изменения, указывающие на вытеснение нефти водой. На рисунках 1b (вертикальный разрез) и 1f (горизонтальный разрез), которые представляют завершение процесса затопления водой, модель окрашена в более темный цвет. Этот более темный внешний вид указывает на присутствие атомов водорода из воды в системе, что указывает на повышенную водонасыщенность.

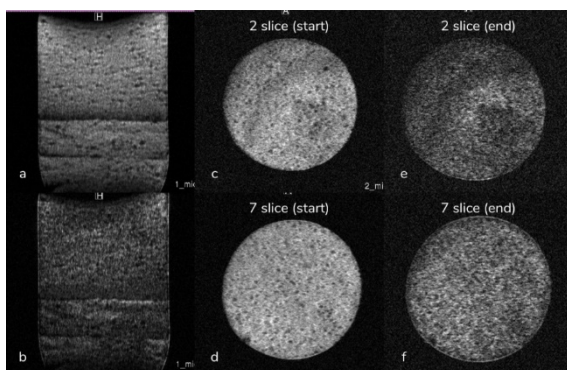


Рис. 1. Процесс затопления водой

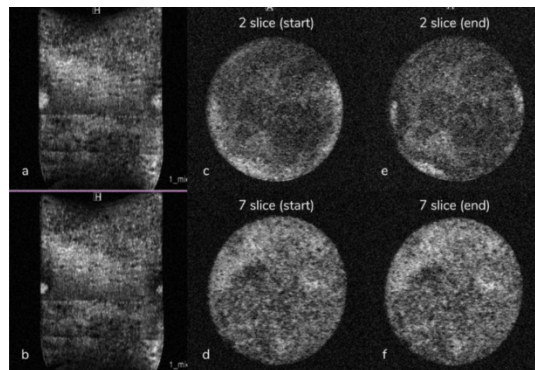


Рис. 2. Процесс введения ПАВ

На третьем этапе оценивается эффективность ПАВ в очистке загрязненных пористых сред и повышении нефтеотдачи пластов. Эксперимент разделен на три части общей продолжительностью 66 часов 30 минут. В первой части в МРТ-модель закачивается смесь ПАВ в течение расхода 0,08 мл/мин в течение 25 часов. Во второй части продолжается закачка поверхностно-активного вещества со скоростью 0,12 мл/мин в течение 16 часов и 30 минут. Третья часть включает в себя непрерывную закачку смеси ПАВ со скоростью потока 0,12 мл/мин в течение 25 часов.

На представленном изображении (рис. 2) мы наблюдаем заключительный этап закачки ПАВ, который продолжается с предыдущего этапа. Очевидно, что значительная часть нефти сосредоточена в нижней части модели, в то время как повышенное содержание нефти наблюдается в верхней части. Это указывает на то, что ПАВ постепенно вытесняют нефть из пористой среды. Концентрация нефти в нижней части модели позволяет предположить, что ПАВ эффективно мобилизуют и вытесняют нефть, что приводит к ее накоплению в этой области.

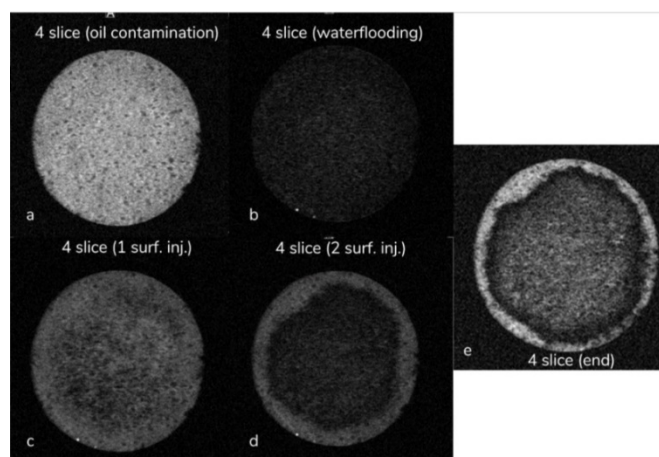


Рис. 3. Горизонтальные срезы неоднородной области модели

На рисунке 3 мы можем видеть горизонтальный разрез (срез 4) области, на которой появляется отчетливая черная полоса, как и на вертикальном разрезе. Это указывает на появление неоднородности, неравномерного распределения и загрязнения пористой среды нефтью. В последствии мы можем наблюдать, что значительная часть воды сосредоточена в этой области, в то время как нефть имеет тенденцию растекаться по краям модели.

Ссылаясь на работы [4,5] где говорится, что после введения воды с ПАВ остаточное насыщение уменьшается из-за снижения поверхностного натяжения между двумя несмешивающимися фазами, что приводит к уменьшению величины капиллярной силы. Экспериментальные наблюдения и составленная численная модель показывают эффективность использования ПАВ очистки загрязненной LNAPL пористой среды. Результаты данного исследования способствуют пониманию процессов рекультивации на основе ПАВ и оптимизации стратегий очистки загрязненных пористых сред. Информация полученная в результате этого исследования, могут быть в дальнейшем использованы для улучшения методов добычи нефти и рекультивации, что приведет к более эффективным и экологичным решениям.

Список литературы

1. Satyajit Chowdhury, Saket Shrivastava, Abhijit Kakati, and Jitendra S. Sangwai. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2022 61 (1), 21-64. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c03301
2. Chegenizadeh Negin, Saeedi Ali, Quan Xie, Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery, *Petroleum*, Volume 3, Issue 2, 2017, Pages 197-211, ISSN 2405-6561, <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.007>.
3. Osama Massarweh, Ahmad S. Abushaikh, The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances, *Energy Reports*, Volume 6, 2020, Pages 3150-3178, ISSN 2352-4847, <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.009>.
4. Diana Kerimbekova, Irina Panfilov, Antonio Pereira, Didier Stemmelen, Sebastien Leclerc, et al.. Surfactant-enhanced remediation of LNAPL contaminated porous medium. 16emes Journées d'étude sur les milieux poreux (JEMP 2023), Oct 2023, Rueil-Malmaison, France.
5. D. Kerimbekova, I. Panfilov, A. Pereira, D. Stemmelen, S., Leclerc European Association of Geoscientists & Engineers, 84th EAGE Annual Conference & Exhibition, Jun 2023, Volume 2023, p.1 – 5, DOI: <https://doi.org/10.3997/2214-4609.202310602>

НОВЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕЦЕПТОРЫ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ

Курманалиев М.К., Шаихова Ж.Е., Алимкулова Ж.Д.
Алматинский технологический университет
e-mail: zh.shaikhova1965@gmail.com

Азот- и серосодержащие краун-эфиры образуют устойчивые комплексы с переходными металлами, что служит основой их применения в качестве эффективных реагентов в методах экстракции и сорбции, в ион-селективных электродах, для получения координационных соединений, проявляющих каталитическую активность в реакциях органического синтеза, и т.п. Тиакраун-эфиры являются перспективными соединениями для селективного извлечения металлов платиновой группы, в частности, палладия, из технологических растворов, образующихся при переработке различных видов сырья, по “методу молекулярного распознавания” [1,2].

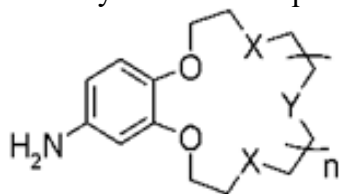
Особый интерес для практического применения представляют собой краун-эфиры, имеющие в своём составе бензольный цикл. Несмотря на многолетние разработки методов синтеза бензокраун-эфиров различного состава, подходы к получению их функциональных производных остаются недостаточно изученной областью органического синтеза. Прямая функционализация бензокраун-эфиров, содержащих в составе макроцикла атомы серы, в условиях реакций электрофильного замещения в бензольном ядре во всех случаях приводит к деструкции макроцикла. Поэтому проблема поиска методов эффективного синтеза функциональных производных бензотиакраун-эфиров и выявление возможностей их практического применения являются актуальными [3].

Целью данной работы является синтез супрамолекулярных рецепторов на основе бензотиакраун-эфиров и изучение их комплексообразующих способностей к ионам палладия.

Нитробензодитиакраун-эфиры были получены методом темплатного синтеза реакцией конденсации 1,2-бис(2-галогенэтокси)-4-нитробензолов с терминальными (окса)алкандитиолами в присутствии карбонатов щелочных металлов в водном этаноле. Для подавления побочных процессов конденсацию проводили в условиях высокого разбавления.

Высокие выходы при использовании Li_2CO_3 в синтезе 15-членного макроцикла, Na_2CO_3 – в синтезе 18-членного макроцикла и K_2CO_3 – при получении 21-членного макроцикла, скорее всего, обусловлены наилучшим соответствием размера частично или полностью гидратированного в водно-спиртовом растворе катиона металла полости интермедиата на стадии циклизации в дитиакраун-эфир. Образование с хорошим выходом 12-членного макроцикла в случае использования Cs_2CO_3 , вероятно, связано с особым темплатным эффектом иона Cs^+ , наблюдаемым при получении серосодержащих краун-эфиров с различным размером макроцикла.

Восстановлением нитропроизводных бензотиакраун-эфиров гидразингидратом в присутствии катализатора Pt/C были получены аминопроизводные с выходами 80 - 92%:



a-e: X = S, Y = O; n = 0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d); **e:** X = O, Y = S; n = 1

Синтез селективных сорбентов проводили путем иммобилизации аминопроизводных бензотиакраун-эфиров на хлорметилованный сополимер стирола и дивинилбензола. Реакцию проводили в среде диметилформаида при температуре 90°C в течение 6 часов. В

таблице представлены данные реакции иммобилизации макроциклов на полимерные носители и сорбционная емкость сорбентов по иону палладия (II).

Комплексообразующая способность полимерных сорбентов зависит от соотношения реагентов, природы палладийсодержащего реагента, размера макроцикла и дентатности лиганда, определяемой количеством серы в составе триакраун-эфиров. Максимальная сорбционная емкость достигнута в случае использования 15-членного краун-эфира.

Таблица 1. Результаты иммобилизации макроциклов на полимерные носители

Аминобензотиа краун-эфир	Степень превращения, %	СОЕ, ммоль/г	Сорбционная емкость по иону Pd ²⁺ ммоль/г
a	92,1	2,5	1,6
b	91,2	2,3	2,2
c	90,8	2,0	1,4
d	89,0	1,8	1,2
e	92,0	2,4	0,9

Таким образом, полученный супрамолекулярный рецептор рекомендуется для сорбции и разделения ионов палладия из растворов, содержащих Pd (II), Pt (IV) и Rh (II). Показано, что сорбционная способность сорбента зависит от размера краун-кольца. Максимальная сорбционная емкость по иону палладия составляет 2,2 ммоль/г

Список литературы

1. Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. Полимеры на основе краун-соединений. – Ғылым, Алматы, -1994.
2. Сид, Дж.В. Супрамолекулярная химия: в 2 кн. / Дж.В. Сид, Дж.Л. Этвуд. – М.: Академкнига, 2007.
3. Буслаева Т. М., Громов С. П., Сидоренко Н. И. Комплексообразование палладия (II) с макроциклическими лигандами. // Рос. хим. ж. – 2006. – Т. 50. - № 4. – С. 26-35.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕВЕРС-ПРОЦЕССА В РЕАКТОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ПОДАЮЩИХ ПАТРУБКОВ

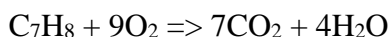
Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н.

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

Переработка отходящих газов различных промышленных предприятий, содержащих относительно низкие концентрации (ниже 10 г/м^3) примесей летучих органических соединений (ЛОС) является важной проблемой, т.к. требует больших энергетических затрат в традиционных методах каталитического и термического дожигания. С точки зрения экономики и экологии наилучшим образом в данном вопросе себя показывают адсорбционно-каталитические и каталитические реверс-процессы [1, 2], каждый в своем диапазоне содержания примесей. Каталитические реверс-процессы способны перерабатывать газовые смеси с содержанием ЛОС выше 1 г/м^3 в автотермичном режиме, т.е. не требуя дополнительных энергетических затрат.

Как правило математическое моделирование реверс-процесса в литературе выполнено с помощью одномерных моделей. Такие модели априори не могут учесть радиальное распределение параметров и переменных, а также асимметрию геометрии системы. В случае асимметричных конструкций наблюдаются также и асимметрии в циклических режимах работы реверс-процесса. Такое поведение приводит к изменению его эффективности.

В данной работе методом математического моделирования (ПО Comsol Multiphysics) изучался каталитический реверс-процесс в двух соединяющихся цилиндрических секциях [3]. Рассмотрены боковое, осевое и тангенциальное расположения входных/выходных и соединяющих патрубков, а также их комбинации. На рис. 1 представлено по одному из реакторов для каждого случая. В качестве модельной реакции была выбрана реакция окисления толуола:



Каталитический слой рассматривался, как пористая среда в трехмерной геометрии, модель учитывала изменение скорости газа и давления, концентраций компонентов среды за счет переноса и химических реакций, а также температуры. Процесс циклический и после определенного периода направление подачи газовой смеси менялось на противоположное. Для каждого периода вычисления проводились либо до стабилизации циклов, либо до затухания слоя.

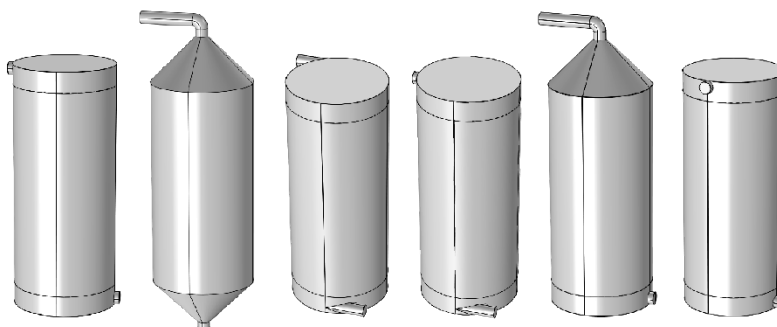


Рис. 1. Геометрия одного из реакторов для различных систем подачи в реверс-процессе

На рис. 2 показаны зависимости средней конверсии толуола и максимальной температуры слоя от времени процесса для циклов длительностью 60 (слева) и 65 мин

(справа). При 60-минутном цикле процесс стабилизируется после 3 цикла, а при цикле 65 мин процесс затухает и слой остывает после 7 цикла.

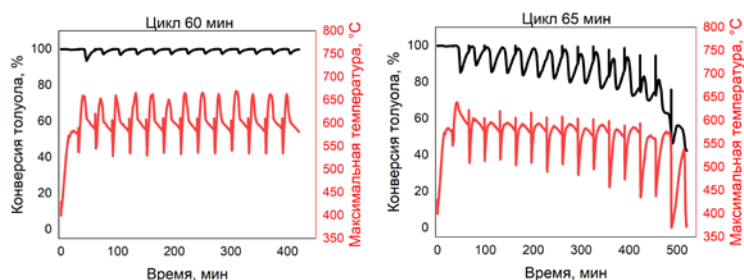


Рис. 2. Конверсия толуола и максимальная температура при 60 и 65-минутных циклах

На рис. 3 представлено распределение температуры в различные моменты стабилизированного цикла для боковой (60 мин) и тангенциальной (88 мин) подачи газа. В работе показано существование значительных радиальных градиентов температуры и концентраций при боковой подаче потока. Такая неравномерность приводила к появлению неактивных застойных зон в слое, за счет чего снижалась стабильность работы реверс-процесса. В случае тангенциального ввода потока в слое образуется незначительная спиралевидная тепловая волна, позволяющая охватывать большую часть слоя, что повышает общую стабильность процесса. В частности, применение тангенциальных входа и выхода газового потока позволило увеличить максимальную длительность стабильного цикла на 10%, что в итоге ведет к повышению энергоэффективности реверс-процесса и среднеинтегральной степени очистки.

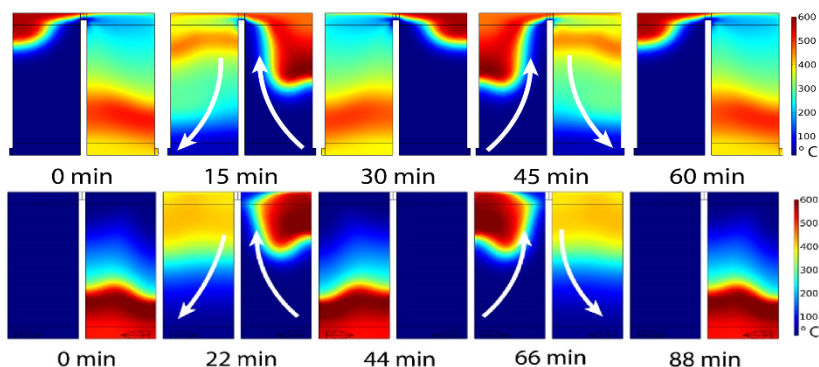


Рис. 3. Распределение температуры для боковой (сверху) и тангенциальной (снизу) подачи в различные моменты цикла

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № FWUR-2024-0037).

Список литературы

1. Yu.Sh. Matros, G.A. Bunimovich. Reverse-Flow Operation in Fixed Bed Catalytic Reactors. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1996, 38, с.1-68.
2. A.N. Zagoruiko. The reverse-flow operation of catalytic reactors: history and prospects. *Current Topics in Catalysis*, 2012, vol.10, с.113-129.
3. Zazhigalov S., Elyshev A., Zagoruiko A. Catalytic reverse-flow oxidation process in reactors of various designs: Axial, side and tangential gas inlet. *Chemical Engineering: Research and Design*, 2023, vol.191: с. 364-374.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРИСАДОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СМАЗЫВАЮЩИХ МАСЛАХ

Маткир Ж.М.^{1,2}, Тоштай К.¹

¹КазНУ имени аль-Фараби

²Society of Petroleum Engineers

zhanabaymatker@gmail.com

Для сокращения загрязнения окружающей среды от нефтяных продуктов, сейчас все больше внимания уделяется «зеленым» смазывающим материалам. На данный момент популярны исследования растительных и синтетических масел в связке с различными наночастицами, связи с увеличением работ, показывающих их положительное влияние на качества, такие как эффективность, стабильность и т.д. Несмотря на движения в сторону экологичности, также использование наночастиц исследуется вместе с традиционными базовыми маслами с целью усовершенствовать уже имеющиеся характеристики. Обобщая, смазывающие масла с добавками наночастиц в виде присадок называются наносмазками.

В список перспективных присадок изучаемых в наносмазках входят: наночастицы LaF₃, покрытые органическим соединением, содержащим серу и фосфат (LaF₃-DDP) показывают результаты в увеличении эффективности передачи энергии между поверхностями, поверхностно-модифицированные золь-гелевым методом синтезированной тетрафторбензойной кислотой наночастицы TiO₂ уменьшает износ трущиеся поверхностей на 54%, а также композиты оксидов алюминия и кремния (Al₂O₃/SiO₂), добавка которых уменьшало трение между поверхностями в сравнении с базовым маслом более чем на 50% [1,2]. Стоит также упомянуть что данные присадки сложны в производстве, вследствие которых цена на них выше химических аналогов, но несмотря на это остаются рентабельными в связи их очень малой концентрации в готовом продукте. Сложности также могут возникнуть в долгосрочном использовании, связанные с их стабильностью в растворе. Однако, решением является дополнительная добавка в смазку поверхностно-активных веществ, что увеличивает время стабильности наносмазки [3].

Механизм действия улучшения качеств смазочных материалов делится на 4 типа: (а) небольшие сферические наночастицы перекатываются между поверхностями трения и преобразуют трение скольжения в трение качения (эффект качения), (б) наночастицы полируют контактную поверхность, тем самым уменьшая шероховатость поверхности (эффект полировки), (в) наночастицы образуют физическую пленку и компенсируют потерю массы (эффект починки) и (г) меньшие размеры наночастицы образуют защитную пленку между парами трения. Тем не менее, изучение механизмов действия все еще продолжаются и растут, что показывает заинтересованность и перспективность направления [3].

Список литературы

1. Thampi A.D. et al. The effect of nanoparticle additives on the tribological properties of various lubricating oils – Review // Mater Today Proc. Elsevier, 2021. Vol. 47. P. 4919–4924.
2. Charoo M.S., Hanief M. Improving the tribological characteristics of a lubricating oil by nano sized additives // Mater Today Proc. Elsevier, 2020. Vol. 28. P. 1205–1209.
3. Pownraj C., Valan Arasu A. Effect of dispersing single and hybrid nanoparticles on tribological, thermo-physical, and stability characteristics of lubricants: a review // J Therm Anal Calorim. Springer Science and Business Media B.V., 2021. Vol. 143, № 2. P. 1773–1809.

ОЧИСТКА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРООРГАНИЗМОВ

Касенова Ж.М.^{1*}, Тастамбек Қ.Т.², Ермагамбет Б.Т.¹, Сламия М.Г.¹, Имбаева Д.С.¹,
Саулебекова М.Е.¹

¹ТОО Институт химии угля и технологии

²НАО Казахский национальный университет имени Аль-Фараби

*zhanar_k_68@mail.ru

Ключевые слова: нефтезагрязненная почва, гуминовые вещества, гуматы калия, микроорганизмы.

Введение

Способность утилизировать трудноразлагаемые вещества антропогенного происхождения (ксенобиотики) обнаружена у многих организмов. Это свойство обеспечивается наличием у микроорганизмов специфических ферментных систем, осуществляющих катаболизм таких соединений. Поскольку микроорганизмы обладают относительно высоким потенциалом к уничтожению ксенобиотиков, проявляют способность к быстрой метаболической перестройке и обмену генетическим материалом, они имеют большое значение при разработке путей биоремедиации загрязненных объектов [1].

Термин «биоремедиация» обычно понимается как использование технологий и устройств, предназначенных для биологической очистки почвы, то есть для удаления из почвы загрязняющих веществ, которые уже находятся в ней.

Биоремедиация включает в себя два основных подхода:

1. биостимуляция - активация разрушающей способности нативной микрофлоры путем введения биогенных элементов, кислорода и различных субстратов;
2. Биодобавка - введение природных и генно-инженерных штаммов-деструкторов чужеродных соединений.

При этом обеспечивается преимущественный и избирательный рост тех микроорганизмов, которые способны наиболее эффективно утилизировать данный загрязнитель. "Активированная" микрофлора вводится в загрязненный объект одновременно с необходимыми добавками, повышающими эффективность удаления загрязняющих веществ [2].

Цель: Целью исследования было выделение микроорганизмов-нефтедеструкторов и создание ассоциаций, способных эффективно разлагать нефтезагрязненные почвы с перспективой их использования для биоремедиации

Материалы и методы: Питательные среды, ИК-спектроскопия, термостат, сита, анализатор MettlerToledo, счетчик клеток EVEN PLUS, дистиллированная вода, краситель трипановый синий

Используемые питательные среды: синтетическая среда Е-8 с добавлением масла Арыскума и Макада, мясопептонный агар МРА (г/л): пептон - 5,0, NaCl - 5,0, мясной экстракт - 1,5, дрожжевой экстракт - 1,5, агар - 15,0. Синтетическая среда Е8 с добавлением масла (г/л): 0,7 г KH_2PO_4 , 1,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0,8 г MgSO_4 , 0,5 г NaCl, 15 г агар-агара, 20 г угля

Исследование образцов нефтезагрязненной почвы с использованием ИК-спектроскопии FTIR:

Образцы нефтезагрязненных почв из Атырауской области фильтруются диаметром 2 мм и помещаются при температуре 100°C на 24 часа. С помощью модуля DRIFT используется и изучается ИК-спектроскопия Alpha II немецкой компании Bruker.

Определение рН и электропроводности: Почву для исследования просеивали через сито диаметром 2 мм, затем сушили в термостате с температурным режимом 100 С0 в течение 24 часов. Высушенные 20 граммов грунта разводят в 100 мл дистиллированной воды и оставляют в шейкере на 60 минут при обороте 180 об/мин. После перемешивания колбы выдерживают при комнатной температуре в течение 30 минут. С помощью анализатора MettlerToledo,

оснащенного кондуктометром и рН-метром, анализируют надосадочную жидкость в колбе без разбавления осадка [3].

Счетчик клеток. Были проведены исследования загрязненной почвы, далее просто “почва”, с целью обнаружения и подсчета основных почвенных микроорганизмов с использованием счетчика клеток EVE PLUS. Этапы работы [4]:

1. 1 грамм почвы разводили в 10 мл дистиллированной воды.

2. Из полученного разведения отбирали 10 мкл жидкости и затем окрашивали красителем трипановый синий.

3. Окрашенный почвенный раствор в объеме 5 мкл вносили на предметное стекло для обнаружения и подсчета клеток.

Посев методом селекции Коха:

Почву, загрязненную маслом, разбавляли методом разведения Коха до 10⁶ градусов и ниже по сравнению со 2-м, 4-м, 6-м разведениями в 0,1 мл среды ЕРА. Термостат с температурой 35°С был установлен на 48 часов. Затем чистые штаммы проросших колониальных бактерий были помещены в синтетическую среду Е8, содержащую масло.

Идентификация штаммов по видам с использованием молекулярно-генетических методов: Идентификация на основе рибосомальной РНК 16S проводится с помощью универсальных праймеров 1492г и 27F и по смежной области. Кроме того, определяется, какой вид сходен с исследуемым штаммом [5].



Рис. 1. Общий микробиологический ландшафт почвы, загрязненной нефтью

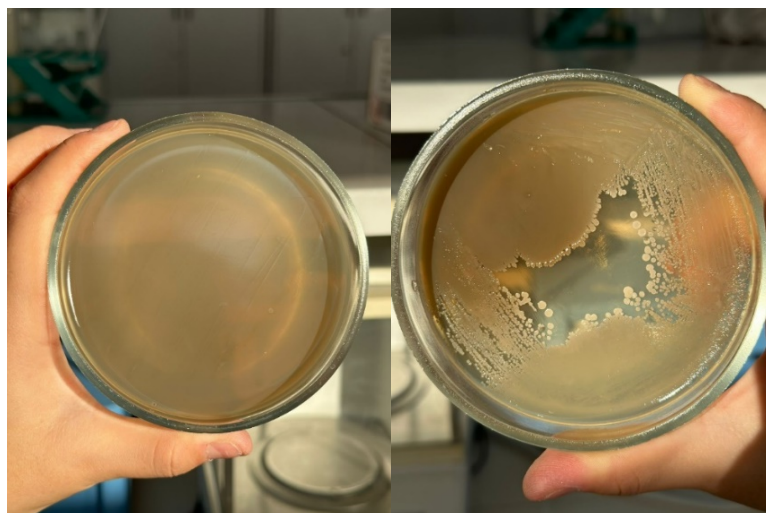


Рис. 2 Выделение темного пигмента штамма S6

Таблица 1. Рост разлагающих нефть штаммов при МПА


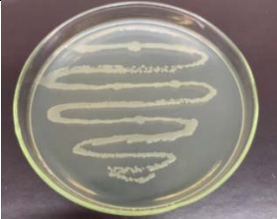
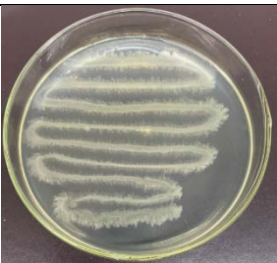

Название штамма	Рисунок
A1	
S3	
S4	
S6	

Таблица 2. Идентификация штаммов по видам с использованием молекулярно-генетических методов Для идентификации использовали праймер и область продолжения для 2 различных бактерий для каждого штамм

Stemsandprimer/area	Identity %	Identification
A1 1492R	99.50	<i>Kocuria rosea</i> штамм DSM 20447
A1 27F	98.42	<i>Kocuria rosea</i> штамм DSM 20447
A1 contigue area	99.72	<i>Kocuria rosea</i> штамм DSM 20447
S3 1492R	99.07	<i>Cytobacillus firmus</i> штамм IAM 12464
S3 27F	96.31	<i>Cytobacillus oceanisediminis</i> штамм H2
S3 contigue area	97.53	<i>Cytobacillus firmus</i> штамм NBRC 15306
S4 1492R	99.48	<i>Stutzerimonas chloritidis</i> штамм AW-1
S4 27F	99.68	<i>Pseudomonas zhaodongensis</i> штамм NEAU-ST5-21
S4 contigue area	98.82	<i>Stutzerimonas chloritidis</i> штамм AW-1
S6 1492R	98.98	<i>Bacillus atrophaeus</i> штамм JCM 9070
S6 27F	99.12	<i>Bacillus atrophaeus</i> штамм JCM 9070

Результаты

Данные получены с помощью устройства для подсчета ячеек EVE Plus.

При определении рН и электроотрицательных свойств почвы были получены следующие результаты: рН: 7,97 (слабощелочная почва); электропроводность: 6,811 дС/м. Общее количество обнаруженных клеток, как показано на рисунке, составило $4,62 \cdot 10^6$ клеток/мл. Из них количество живых клеток составило $3,94 \cdot 10^6$ клеток/мл, а количество мертвых клеток составило $6,78 \cdot 10^5$ клеток/мл. 85,32% микроорганизмов, обнаруженных в почве в целом, были идентифицированы как живые, что, в свою очередь, полностью подтверждает наличие в почве активных микроорганизмов, разлагающих нефть.

Посев методом селекции Коха 6 различных штаммов бактерий, выращенных в 3-й степени разведения, были инокулированы в отдельные среды Е-8 с 2 различными источниками масла. В результате было обнаружено, что только 4 из 6 штаммов способны расти в маслосодержащей среде и, следовательно, способны разлагать масло.

Заключение

Исследование показало, что почва, загрязненная нефтью, и культуры, выделенные из самой нефти, показали хороший рост в синтетической среде Е-8 с добавлением масла. Основываясь на результатах идентификации и научной литературе, мы видим, что выделенные бактериальные культуры обладают высоким потенциалом к разложению нефти. Были обнаружены 3 бактерии, относящиеся к *Bacillus* (*Bacillus cereus*, *Bacillus atrophaeus*), псевдомонаде (*Pseudomonas zhao dongensis*) и бактерии *Coccuriarosea*, относящейся к классу актиномицетов. Учитывая, что виды, близкие к *Bacillus* и *Pseudomonas*, часто используются для биоремедиации загрязненных нефтью экосистем, перспективы использования штаммов при очистке нефти высоки.

Данная работа была выполнена в рамках грантового финансирования проекта KN MNVO по теме IRN AR19679324 “Исследование и рекультивация загрязненных нефтью земель с гуминовыми веществами”

Список литературы

- 1 Аверко-Антонович Ю.О. Технология переработки поливинилхлорида / Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Я. Омельченко, Н.А. Охотина – Л.: Химия, 1991. – 352 с.
- 2 СПОСОБНОСТИ. С.Т. Минзанова С.Т.1,2, Е.В. Чекунков1, До Тхи ... Биоремедиация»; «Экологически чистое жилье ...370 страниц
- 3 <https://analitika.millab.ru> > catalog > ik-fure-spektrometry
- 4 <http://sifibr.irk.ru> > images > bacadapt_sifibr_2022
- 5 <https://ulsu.ru> > mu_metodi_hastnoi_bakterologii

NI-СОДЕРЖАЩИЙ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНОЛИЗА ПРОПАНА: ВЗАИМОСВЯЗЬ АКТИВНОСТИ И МЕТОДОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Сибая Мохамд^{1,*}, В.Б. Харитонцев¹, А.Н. Загоруйко^{1,2}, А.В. Елышев¹

¹Тюменский государственный университет, 625003, Россия, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15А

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск,

пр.акад. Лаврентьева, 5

m.sibaa@utmn.ru

Повышение эффективности переработки углеводородного сырья является актуальной научной и практической задачей в сфере рационального использования сырьевых ресурсов РФ [1].

Газовый конденсат (ГК) является ценным источником углеводородов (УВ) для нефтеперерабатывающей промышленности, который может быть переработан на начальном этапе в стабильный конденсат и первичные продукты: бензин, дизтопливо, ШФЛУ, сжиженные газы, мазут, газ стабилизации. Но месторождения ГК не всегда обладают нужной инфраструктурой для его транспортировки и дальнейшей переработки. Одним из перспективных решений данной проблемы является переработка ГК с применением процесса гидрогенолиза. Продуктами гидрогенолиза ГК являются легкие парафины, в первую очередь метан, который далее может использоваться для нужд нефтехимической промышленности, непосредственно на месторождении для его энергообеспечения или далее транспортироваться вместе с основным потоком добываемого природного газа.

Гидрогенолиз УВ считается прототипом структурно-чувствительной реакции, для которой скорости реакции, сильно зависят от физико-химических параметров активного компонента (АК) катализатора, которые в свою очередь зависят от методов приготовления катализатора [2].

В данной работе показано влияние методов приготовления никельсодержащих стекловолоконистых катализаторов (Ni/СВК) на конверсию пропана в процессе ГЗ.

В качестве носителя использовалась высокосиликатная стеклоткань (КТ-11-ТО), модифицированная слоем вторичного носителя на основе золя SiO₂. Образцы Ni/СВК с содержанием никеля 10 масс. % приготовлены методами поверхностного термосинтеза (ПТ) и импульсного поверхностного термосинтеза (ИПТ) [3-5]. В качестве источника никеля использовался его нитрат. Для оценки каталитических свойств полученных катализаторов применялся образец стандартного промышленного катализатора (ПК), содержащий 16 масс. % никеля на алюмооксидной основе. В качестве источника УВ для процесса ГЗ применялась газовая смесь N₂/C₃H₈ с содержанием C₃H₈ равным 3%. Условия проведения эксперимента: атмосферное давление; диапазон исследуемых температур 25 – 450°C; соотношения потоков газов N₂/C₃H₈: 10/1; общий расход смесь – 45,5 мл/мин; масса катализатора 0,2 г. Характеристики кварцевого реактора: длина 25 см; внутренний диаметр 0,9 см. Предварительно катализаторы восстанавливались в потоке H₂ (150 мл/мин, 5 ч) при 550°C.

Размер кристаллитов АК после восстановления катализаторов рассчитывался с использованием Лоренцовой конволюции в программном комплексе TOPAS3 по данным рентгенофазового анализа образцов.

В таблице 1 представлены значения размеров кристаллитов АК в зависимости от метода приготовления катализатора и ПК.

Температурная зависимость конверсии пропана на никелевых катализаторах, приготовленных различными методами и ПК представлены на рисунке 1.

В ходе эксперимента установлено, что катализатор, приготовленный методом ПТ, имеет более высокую активность, чем приготовленный методом ИПТ. Наилучшую каталитическую активность среди всех исследуемых катализаторов также продемонстрировал

катализатор, приготовленный методом ПТ (рис. 1), с размером кристаллитов АК равным 62,9 нм.

Табл. 1.

Образец	Температура восстановления, °С	Методы приготовления	АК	Размер кристалла, Нм
1	550	ПТ	Ni	62,9
2		ИПТ		49,5
3		ПК		24,9

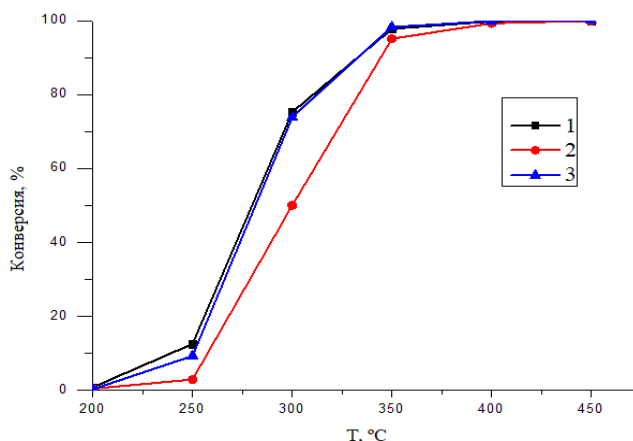


Рис. 1. Температурная зависимость конверсии пропана: 1- ПТ; 2- ИПТ; 3- ПК

Из зависимостей также видно (рис. 1.), что ПК (размер кристаллитов 24,9 нм) демонстрирует более высокую каталитическую активность, чем Ni/СВК приготовленный методом ИПТ. Но с учетом более низкого содержания никеля в СВК, данный образец проявляют относительно высокую активность. Это может указывать как на более предпочтительное состояние никеля в СВК, так и на большую доступность активных центров для реагентов за счет более эффективного массообмена в микроволокнистом катализаторе.

Список литературы:

1. Итоги работы Минэнерго России и основные результаты функционирования топливно-энергетического комплекса в 2020 году. Задачи на 2021 год и среднесрочную перспективу. Апрель 2021. 70 с.
2. Flaherty D. W. // Journal of the American Chemical Society. 2013. 135.49. P. 18586–18599.
3. Larina T.V., et al. // Catalysis for Sustainable Energy. 2016. V. 2. P. 87–95.
4. Mikenin P. E., et al. // Catalysis in Industry. 2015. V. 7. P. 155–160.
5. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов: монография / А.Н. Загоруйко, С. А. Лопатин. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. 207 с.

ПОЛУЧЕНИЕ КОКСА ИЗ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

Легкая И.В.*, Смагулова Н.Т., Ыбайхан А.М.
Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби
Научный руководитель: к.х.н., доцент Н.Т. Смагулова
*ina.legkaya@bk.ru

Антраценовая фракция является промышленным продуктом, который образуется в процессе перегонки каменноугольной смолы и содержит большое количество 2-4 колечные ароматические циклы. Фененатрен, антрацен, флуорен, флуорантен и пирен составляют более 50 мас.% его компонентов. После термической или каталитической переработки антраценовая фракция преобразуется в смолоподобный продукт, тем самым показывая высокую потенциальность в применении в качестве сырья для углеродных прекурсоров [1].

Антраценовая фракция используется в качестве сырья для производства пека, игольчатого кокса, сажи, а антраценовое масло, получаемое после отделения сырого антрацена при переработке антраценовой фракции, - для антисептирования древесины и других целей [2].

Благодаря компонентному составу, антраценовая фракция является потенциальным и перспективным сырьем в производстве кокса и получении синтетического пека. Спектры ЯМР антраценовой фракции коксохимической смолы были исследованы на спектрометре Bruker Ascend™ 400, спектры химического сдвига получены в ядре ^1H .

Значение сдвига составляет 2,18 ppm, а интегральное значение равно 2, триплетный сигнал соответствует протону ароматической группы. Значение химического сдвига составляет 6,66 ppm, а интегральное значение равно 1, триплетный сигнал соответствует протону группы ароматических фениламинных соединений.

Сигнал дублета со значением сдвига 6,75 ppm, интегральное значение которого равно 1, соответствует протону группы ароматических фенольных соединений. Сигналы с интегральными значениями 1, значениями сдвига 7,01-7,28 соответствовали протону гетероароматической группы соединений.

Процесс гидрогенизации проводился в лабораторной установке высокого давления с пустотелым реактором объемом 0,25 дм³ и с мешательным устройством. Рабочее давление водорода 5,0 МПа, температура 350-450°C. Время реакции 15 мин. Данные технологические параметры получены на основе результатов наших ранее проведенных исследований по гидроизоляции каменноугольной смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения с участием синтезированного наногетерогенного молибден сульфидного катализатора *in situ* из водного раствора парамолибдата аммония [3], в результате которых были выбраны оптимальные технологические параметры для осуществления глубокой переработки смолы 4 МПа и 400°C.

Образовавшийся гидрогенизат фракция с т.кип. до 280°C подвергалась перегонке и направился на получение химических продуктов, а фракция с т.кип. выше 280°C направлена на получение кокса. Фракционирования гидрооблагороженной каменноугольной смолы проводилось на автоматизированной фракционирующей установке АРН-ЛАБ-03. Кокс был получен путем термической обработки фракции каменноугольной смолы с температурой кипения выше 280°C. Метод термической обработки коксохимической смолы при высоких температурах и избыточном давлении считается наиболее перспективным.

Преимущества данного процесса заключаются в том, что при регулировании и изменении значения давления изменяется термодинамическое равновесие основных реакций, что собственно приводит к снижению содержания непредельных соединений во фракциях. Так же, изменяется и фазовое равновесие системы, что в свою очередь, приводит к переводу группы высококипящих соединений, находящихся в антраценовой фракции, из паровой фазы в жидкую [4].

Термообработку дистиллятной фракции каменноугольной смолы, выкипающей выше 280°C, проводилось на лабораторной установке высокого давления. Изучено влияние параметров процесса (давления, температуры и времени выдержки под давлением) на выход полученного продукта. По результатам эксперимента при увеличении давления с 1.5 до 4.0 МПа выход кокса значительно повысился с 32.8 до 56.0 мас.%, что сопровождалось очевидным снижением выхода газа и потерь с 56.7 до 35.0 мас.%. В ходе процесса, основная масса легких углеводородов удалялась из зоны реакции. В процессе термообработки при влиянии высокого давления образовались высокомолекулярные конденсированные ароматические соединения, которые определяют повышенное содержание углерода в продуктах. Исследована ароматическая структура полученных образцов кокса методом Раман спектроскопии.

Повышение интенсивности полосы поглощения с 550 а. б. до 120 а. б., характерного для волны ароматического кольца в образцах кокса при увеличении давления процесса с 1,5 МПа до 4,5 МПа свидетельствует преобладанием ароматических структур.

Список литературы

1. Bermejo J., Menendez R., Fernandez A.L., Granda M., Suelves I., Herod A.A. A comparative study of the composition of anthracene oil polymerized by different treatments // Fuel 2001, No. 80, 2155–62
2. Semenov L.V., Davydov V.P. Economics of chemical processing of coal. – М.: Metallurgy, 1972, 32 p.
3. Smagulova N.T., Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Kudreeva L.K., Sabitova A.N. // Chemistry of solid fuels. 2020. №4. С.32-36.
4. Tarasyuk Yu.Ya., Serik D.T., Letter A.A., Ivashchenko E.Yu., Cheshko F.F. Technological features of the production of coal pitch from a mixture of coal tar from different manufacturers and options for improving the process.// Coal Chemical Journal. – 2012. - No.5-6. – p.55-63

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ КУЛАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ СОВМЕСТНОЙ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Аубакиров Е.А.¹, Ташмухамбетова Ж.Х.¹, Нуртазина Н.Д.^{1*}, Иманбаев Е.И.²,
Кенжеев Б.Ж.¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Институт проблем горения», Алматы, Казахстан
nurtazina.nn@gmail.com

Введение

Одной из актуальных задач в области ресурсосбережения является вовлечение в переработку в качестве вторичных ресурсов отходов на основе углеродсодержащего сырья. Особый интерес представляют отходы угледобычи, которые в виде угольной мелочи и пыли скапливаются на производственных площадках, угольных карьерах, при складировании, хранении и транспортировке. Объем образующихся скоплений некондиционных углей достаточно велик, что позволяет рассмотреть варианты их промышленного освоения, так как многие угли по содержанию органических веществ представляют значительный интерес как сырье для производства некоторых видов продукции и топлив.

В последнее время широкое распространение получили методы термодеструктивной обработки углей в области низких и средних температур. Большое внимание уделяется совместной переработке углей с другими углеродсодержащими промышленными и бытовыми отходами, такими как госсиполовые смолы хлопкового производства, нефтешламы, изношенные шины и резинотехнические изделия, пластмассы и другие вторичные ресурсы.

Настоящее исследование посвящено изучению морфологического и петрографического состава угольной пыли Куланского месторождения в качестве источника получения дополнительных углеводородных продуктов путем термодеструктивной переработки при низких и средних температурах 500-700 °С в атмосфере азота. Целью исследования также являлось оценка перспективности угольной пыли для дальнейшей пиролизической переработки в присутствии других углеродсодержащих промышленных и бытовых отходов.

Экспериментальная часть

В работе изучен пиролиз угольной пыли (УП) Куланского месторождения, Казахстан. Степень дисперсности УП регулировали путем предварительного измельчения угля в шаровой мельнице и пропускания его через стальные сита различной крупности. Пиролиз УП проводили на установке со стационарно закрепленной фарфоровой лодочкой в стальном трубчатом термостатированном реакторе горизонтального типа, помещенном в автоматизированную терморегулируемую печь пиролиза. Предварительно измельченную до определенной степени дисперсности УП (90, 100, 160 мкм, соответственно) в количестве ~14,00-14,50 г загружали в фарфоровую лодочку длиной 19,5 см и шириной 1,7 см. Процесс проводили в атмосфере азота при скорости подачи газа в реактор 8-9 мл/мин. Пиролиз угольной фракции проводили при температурах 500 °С, 600 °С, 700 °С. Смолу пиролиза собирали в охлаждаемый приемник, образующийся газ в градуированный газометр. Оставшийся в лодочке полукокс взвешивали.

Все исходные образцы и продукты пиролиза анализировались с использованием современных физико-химических методов исследования. Были изучены зольность, влажность, распределение пор по размеру и морфология поверхности УП. УП различной степени дисперсности исследовалась методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА, «Фокус-М2», Россия), энергодисперсионной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (ЭДС-СЭМ, Quanta 3D 200i Dual system, FEI Company, США), ИК-спектроскопии (Spectrum 65, Perkin Elmer, США) и лазерной дифракции (Winner 2000E, Laser

Particle Sizer, Китай). Состав газов пиролиза УП определяли на хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия).

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по пиролизу УП различной дисперсности (90, 100, 160 мкм) были проведены при температурах 500 °С, 600 °С, 700 °С и атмосферном давлении в среде азота. Как показали результаты исследования, оптимальный выход смолы и пиролизных газов был при 700 °С, а скорость подачи азота в реактор составляла 8-9 мл/мин. На основе расчета материального баланса процесса пиролиза УП с различной степенью дисперсности было изучено влияние дисперсности угля на выход продуктов пиролиза – смол, газообразных продуктов и полукокса (табл. 1). Наибольший выход пиролизной смолы 15,3 % наблюдался при пиролизе УП со степенью дисперсности 90 мкм. Наибольшее газообразование 14,70 % наблюдается при дисперсности УП 160 мкм. Выход полукокса и кокса варьируется в зависимости от степени дисперсности УП в диапазоне от 73,86 до 78,37 %. Незначительное смолообразование при дисперсности 160 мкм, очевидно, обусловлено большим размером частиц УП, которые, по-видимому, могут снижать полноту превращения органической массы угля из-за ограниченного контакта с источником деструктивного расщепления.

Таблица 1. Влияние дисперсности УП на выход продуктов пиролиза – смол, газообразных продуктов и полукокса при T=700 °С в атмосфере N₂

Дисперсность УП, мкм	Продукты пиролиза, масс. %		
	Смола	Газ	Полукокс
90	15.30	7.19	77.51
100	13.22	12.92	73.86
160	6.93	14.70	78.37

По данным ЭДС-СЭМ в составе УП с D=160 мкм содержится 70.78 % углерода и 21.15 % кислорода, а также алюмосиликаты, железо, щелочные и щелочноземельные металлы. Образец содержит 0,44 % серы. Изучение морфологии и элементного состава исходных образцов УП и пиролизного полукокса, полученного при T=700 °С в атмосфере N₂, показало, что процесс термодеструктивного расщепления органической массы протекает в исследованных образцах УП различной дисперсности примерно одинаково при не очень значительном изменении их элементного состава, а тип морфологии обусловлен образованием более крупных агломератных образований в результате их спекания за счет разложения органической массы угля. Вполне вероятно, что это явление обусловлено неоднородностью изученных образцов УП по компонентному составу и неравномерным распределением минеральных включений. Такие элементы, как Sr, As, S, Zn, встречаются в угольной пыли и полукоксе в незначительных количествах по сравнению с другими элементами и, по-видимому, неравномерно распределены в изученных образцах.

В ИК-спектрах исходной угольной пыли и полукокса ее пиролиза обнаружены близкие по природе функциональные группы, незначительно различающиеся по интенсивности. В полукоксе наблюдается небольшое снижение интенсивности волновых колебаний групп атомов по сравнению с исходной угольной пылью, что, по-видимому, связано с деструктивными изменениями в структуре угля за счет высокотемпературного расщепления углеводородов с последующим газоотделением, смолообразованием и коксованием.

Из результатов анализа распределения частиц по размерам в исходной УП с D=160 мкм и в продукте ее пиролиза – полукоксе, наблюдаемое снижение содержания мелких и средних частиц угля и увеличение размера крупных частиц в полукоксе по сравнению с исходной УП может быть связано с образованием устойчивых агломератов в связи с деструктивным расщеплением угля с последующим смолообразованием и газообразованием в процессе пиролиза.

Хроматографический анализ пиролизного газа, полученного из УП с $D=100$ мкм показал, что газ преимущественно обогащен метаном (CH_4) с незначительным содержанием C_2 - C_4 насыщенных и ненасыщенных углеводородов нормального и изостроения (этан, этилен, пропан, пропилен, бутан, бутен-1, пентан, изо-пентан), представляющих собой ценное сырье для основного органического синтеза. Помимо перечисленных выше газов, пиролизный газ содержит инертные носители газовой фазы (азот и гелий) в преобладающих количествах и, возможно, очень небольшие количества серосодержащих газов, таких как CS , CHS , H_2S , которые не были идентифицированы.

Заключение

На основании проведенных исследований впервые оценена пригодность угольной пыли Куланского месторождения для термодеструктивной комплексной переработки в качестве альтернативы нефтегазовому сырью. Изученная угольная пыль представляет промышленный интерес как дополнительный сырьевой ресурс для получения органических смол, непредельных газов, кокса и полукокса, а также перспективна для совместной переработки с углеродсодержащими промышленными и бытовыми отходами.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR18574207 «Разработка технологии утилизации твердо бытовых и органических отходов путем комплексной их переработки для решения региональных экологических проблем»).

OXIDATION OF *p*-XYLENE WITH OXYGEN OVER THE MAGNETIC COMPOSITE Fe₃O₄/ POLYVINYLPIRROLIDONE

Ilmuratova M.S.¹, Sassykova L.R.¹, Dossumova B.T.², Shakiyeva T.V.²,
Dzhatkambayeva U.N.²

¹Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty 050040, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical-Chemical Methods of Research and
Analysis, Almaty 050012, Kazakhstan

Scientific supervisor: Prof. L.R. Sassykova
ilmuratova97@mail.ru

The Republic of Kazakhstan has huge reserves of oil, gas and coal raw materials. In addition to the production of various types of liquid fuels, oils and tar-asphaltene components, the oil refining industry of the Republic of Kazakhstan is faced with the urgent issue of obtaining oxygen-containing compounds that can be used as solvents, starting materials for numerous organic syntheses, as monomers in the production of polymer materials, dyes, synthetic fibers, medicines, raw materials for synthetic detergents products, flavorings, surfactants, etc. The catalytic oxidation of hydrocarbons and other organic compounds is important for the national economy and forms the basis for the production of various industrially important oxygen-containing products [1-3]. Therefore, the development of nanoscale magnetically controlled composites for the production of oxygen-containing compounds from hydrocarbons deserves the closest attention. Such catalytic systems make it possible to carry out the process of oxidation of hydrocarbons under mild conditions in the liquid phase. These catalysts have a large surface area, ease of separation from the reaction mixture, and their activity and selectivity can be controlled by a magnetic field. Oxygen and hydrogen peroxide are ideal oxidizing agents from the point of view of “ecological” purity, since the product of their reduction is water.

The purpose of this study is the oxidation of *p*-xylene with oxygen in the presence of a magnetically controlled magnetic catalyst based on magnetite stabilized with polyvinylpyrrolidone, as well as the determination of the characteristics of the catalyst by physico-chemical research methods.

A simplified scheme of liquid-phase oxidation of *p*-xylene is shown in Figure 1.

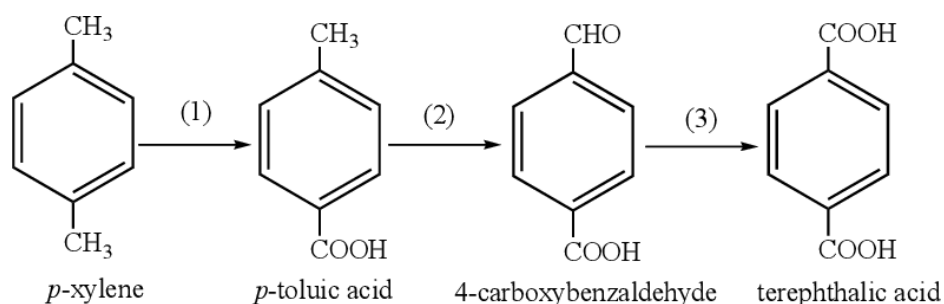


Fig.1. Scheme oxidation of *p*-xylene in the presence of catalysts

Nanoscale magnetic composites stabilized by PVP (polyvinylpyrrolidone, Mw = 10,000) based on magnetite were obtained by chemical deposition. To obtain spinel ferrites by co-precipitation, iron (III) chloride (FeCl₃·6H₂O), iron (II) sulfate (FeSO₄·6H₂O), ammonium hydroxide (25%NH₄OH) were used. Magnetite nanocrystals stabilized by PVP were obtained by chemical co-precipitation of the corresponding salts: divalent and trivalent iron ions in an alkaline solution [4]. The composition and structure of the synthesized catalysts were determined by the methods of SEM, Mossbauer and IR-Fourier spectroscopy. The Vertex 70v IR Fourier spectrometer (Bruker, Germany) with a computer system for recording and processing spectra was used [4]. The reaction products were

analyzed by gas chromatography with mass spectrometric detection (7890A/5975C), as well as IR spectroscopy.

The phase state of the magnetic composite Fe₃O₄/PVP has been studied. The study of electronic diffractograms showed that the main phase formed during chemical co-deposition is represented by Fe₃O₄ magnetite (Table 1).

Table 1. Results of X-ray diffraction analysis of the obtained Fe₃O₄/PVP magnetic composite

Phase	a, nm	c, nm	Concentration, %	X-ray density, g/cm ³	Space group
Fe ₃ O ₄ – spinel (Magnetite)	0.83564	-	100	5.271	Fd-3m

Grain size = 9.37 nm

Figure 2 shows the Fe₃O₄/PVP X-ray diffraction pattern. Diffractograms were measured in the Bregg-Brentano geometry in the angle range $2\theta = 15-100^\circ$. The peaks and their relative intensities confirm that the resulting composite is a single phase with a spinel structure, the unit cell parameter $a = 0.83564$ nm (Space group Fd-3m).

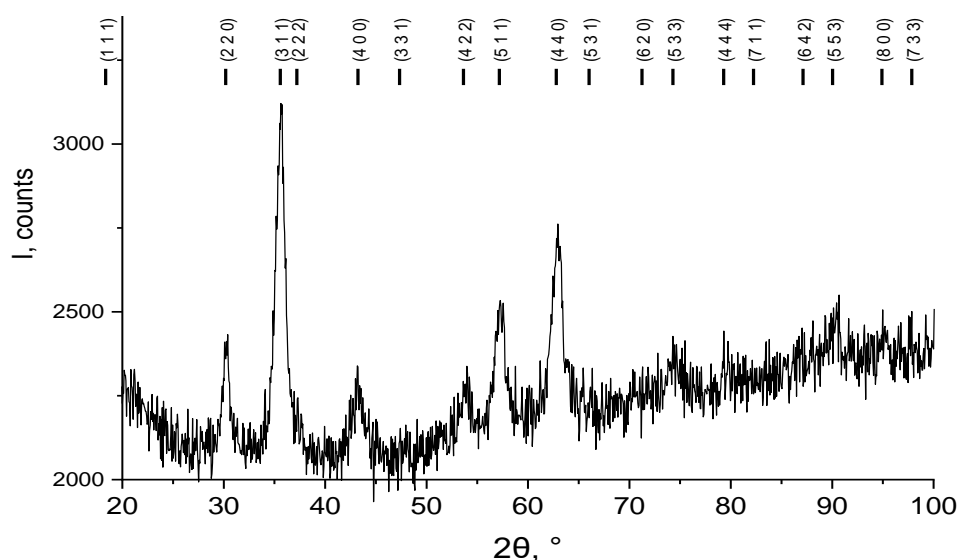


Fig.2. Results of X-ray diffraction analysis of Fe₃O₄/PVP

The obtained Fe₃O₄/PVP catalyst was used to study the oxidation of para-xylene under optimal conditions studied during the research.

Figure 3 shows the conversion curves of the oxidation of p-xylene with oxygen, in coordinates $SiO_2 = f(QO_2)$. Here: W is the rate of oxygen absorption in mol/l·min; Q is the amount of absorbed O₂, mol/l.

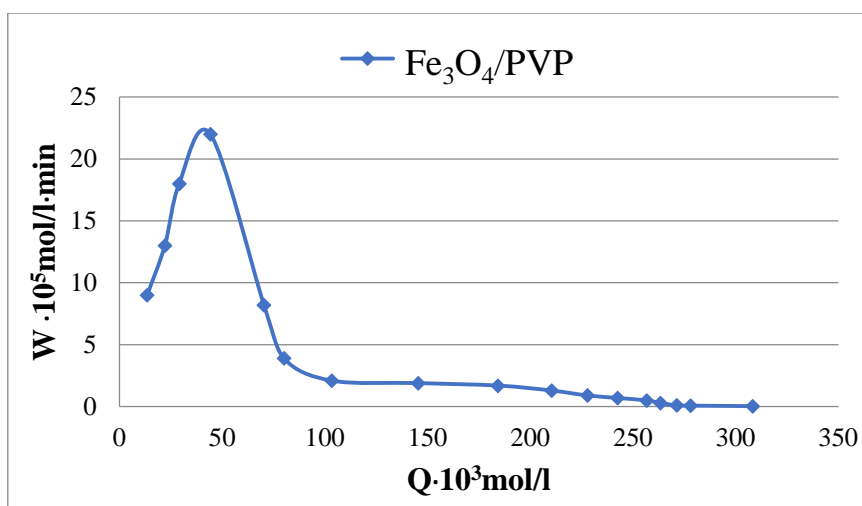


Fig.3. Conversion curves of the dependence of the oxidation of p-xylene on Fe₃O₄/PVP; condition: T=333K, P_{O2}=93.3 kPa, m_{catalyst}= 1g.

The results of the reaction products of chromatographic analysis with mass spectrometric detection are shown in Table 2.

Table 2. Chromatographic analysis results of paraxylene oxidation over Fe₃O₄/PVP catalyst

No	Holding time, min	Compounds	Probability of identification, %	Content, %
1	1.09	(2-Aziridinyethyl)amine	74	0.21
2	1.81	Acetonitrile	99	2.75
3	3.69	Benzene, 1,3-dimethyl-	95	4.63
4	11.77	Acetic acid	97	30.70
5	17.85	Benzaldehyde, 4-methyl-	96	28.14
6	24.88	Phenol	94	1.15
7	25.99	1,1'-Biphenyl, 2,2',5,5'-tetramethyl-	90	0.25
8	26.44	Phenol, 2,5-dimethyl-	96	1.89
9	26.71	Isopropyl myristate	83	0.34
10	30.44	2-(p-Tolylmethyl)-p-xylene	91	0.66
11	31.34	[1,1'-Biphenyl]-2-ol, 5-(1,1-dimethylethyl)-	77	0.27
12	34.15	Benzaldehyde, 4-[(2-methylphenyl) methoxy]-	82	0.25
13	34.48	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	94	0.47
14	35.64	Phthalic acid, butyl hept-4-yl ester	86	0.30
15	36.83	Dibutyl phthalate	98	27.35
16	36.90	Tetradecanoic acid	66	0.24
17	40.45	1,4-Benzenediol, 2,5-dimethyl-	92	0.40

According to the chromatographic analysis of the final sample after the reaction, the main product of the paraxylene oxidation reaction are n-toluyaldehyde and dibutyl phthalate. The IR spectra of the reaction product show the presence of CH in the aromatic ring and double C=C

bonds, valence vibrations of C=O groups of carbonyl compounds, and fluctuations in the bonds of hydroxyl groups. A broadened band is observed in the region of 2915-2843 cm^{-1} , into which valence vibrations of the CH bonds of the methylene and methyl groups fall.

Thus, we can conclude that the studied $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVP}$ magnetic composite can be used as an active catalyst to produce oxygen-containing compounds, in particular toluyl aldehyde, dibutyl phthalate, which are widely used for basic organic synthesis.

Funding

This study was carried out under the Project No. AP14870308 “Development of technology for catalytic petrochemical synthesis of oxygen-containing compounds from aromatic hydrocarbons in the presence of nanoscale magnetic composites”.

Reference

1. Bukharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Digurov N.G., Shulyak S.E. Liquid-phase oxidation of paraxylene by air in the presence of metals of variable valence // *Chemical industry*, 2013, No. 6, pp.32-39 (in Russian)
2. Suboch A.N., Gromov N.V., Medvedeva T.B., Kibis L.S., Gerasimov E.Y., Ayusheev A.B., Podyacheva O.Y., Taran O.P. Catalytic liquid-phase oxidation of phenol with atmospheric oxygen in the presence of catalysts of highly dispersed ruthenium deposited on carbon nanotubes // *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2018. No. 11. pp. 65-82 (in Russian)
3. Danov S.M., Orekhov S.V., Fedosov A.E., Fedosova M.E. Investigation of the oxidation of phenol with an aqueous solution of hydrogen peroxide on powdered titanium silicalite (TS 1) // *Chemical industry today*, 2014, No. 4, pp. 7-14 (in Russian)
4. Dossumova B.T., Sassykova L.R., Shakiyeva T.V., Ilmuratova M.S., Sassykova A.R., Batyrbayeva A.A., Zhaxibayeva Z.M., Dzhatkambayeva U.N., Baizhomartov B.B. Catalysts Based on Nanoscale Iron and Cobalt Immobilized on Polymers for Catalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbons: Synthesis, Physico-Chemical Studies, and Tests of Catalytic Activity. *Processes* 2024, 12, 29. <https://doi.org/10.3390/pr12010029>

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО АСФАЛЬТА В ОТКРЫТОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

Егорова В.В.¹, Поваляев П.В.²

¹Сургутский государственный университет

²Томский политехнический университет

Научные руководители: к.тех.н. Е.В. Францина, к.х.н. Ю.Ю. Петрова

arkachenkova_vv@surgu.ru

Накопление остатков и отходов нефтяной промышленности приводит к проблеме повышенных экологических рисков и необходимости поиска способов их рациональной переработки и/или утилизации. Одним из перспективных способов переработки является плазменная переработка под действием дугового разряда [1,2]. Нефтяные отходы в таких условиях перерабатываются в полезные материалы: технический углерод, графен, наноразмерные материалы (нанотрубки, фуллерены, полиэдрический графит), карбиды.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности переработки в плазменном электродуговом реакторе открытого типа технологического асфальта - промышленного отхода процесса сольвентной деасфальтизации.

Переработку проводили при силе тока 100 А в течение 30 с.

Технологический асфальт (ASA) и продукт его плазменной переработки – углеродные материалы (СМАСА), характеризовали комплексом физико-химических методов: рентгеновская дифрактометрия, пиро-ГХМС, сканирующая и просвечивающая электронная спектроскопия.

По результатам рентгеновской дифрактометрии, проведенной на приборе XRD 7000s Shimadzu, полученный продукт плазменной переработки технического асфальта имеет графитоподобную структуру.

Пиролиз сырья и продукта проводили на квадрупольно-времяпролетном масс-селективном детекторе Agilent 7250 Q-TOF. Условия пиролиза: скорость нагрева 600°C/мин, выдерживанием 0.2 мин при 600°C. Регистрация хроматограмм проводилась в режиме: выдержка 3 мин при 42°C, подъем температуры до 150°C со скоростью 12.5 °C/мин, нагрев от 150 до 300°C со скоростью 3°C/мин и выдержка при 300°C 15 мин. На хроматограмме ASA (Рис. 1) присутствуют пики насыщенных и ароматических углеводородов свидетельствующее о наличии аморфной фазы в образце. В образце СМАСА (Рис. 2) данные пики отсутствуют, что свидетельствует о полном разрушении аморфной фазы при плазменной переработке. Насыщенные и ароматические углеводороды в процессе плазменной переработки разрушаются и удаляются в виде газов.

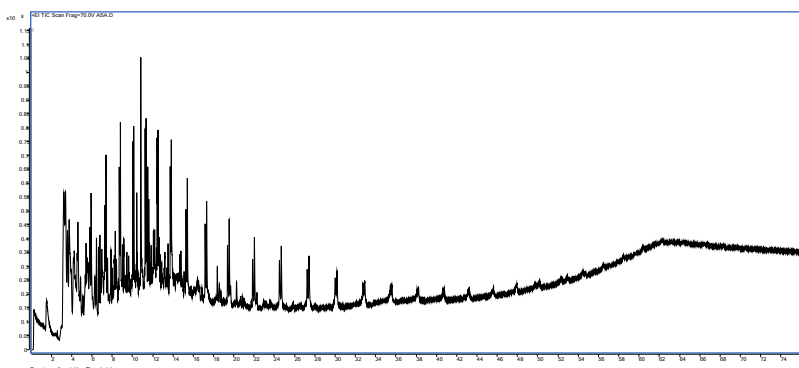


Рис. 1 Хроматограмма летучих продуктов флеш-пиролиза ASA

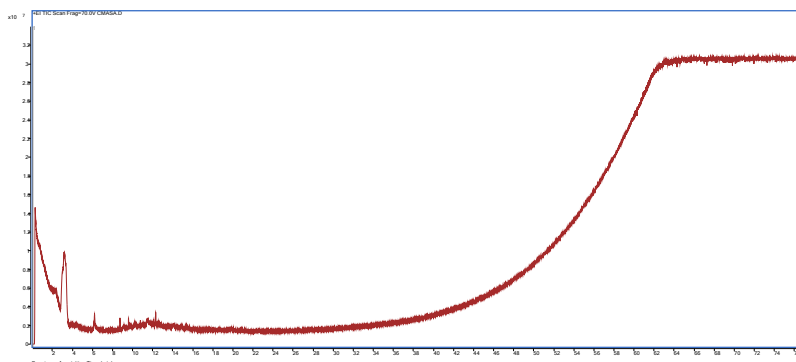


Рис. 2 Хроматограмма летучих продуктов флеш-пирозила CMASA

После плазменной переработки образец CMASA исследовали методами электронной (Tescan Vega 3, Рис. 3) и просвечивающей (JEOL JEM 2100F, Рис. 4) микроскопии.

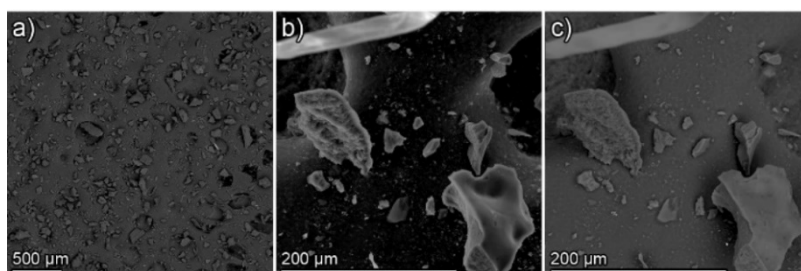


Рис. 3 Результаты электронной микроскопии образца CMASA: а) обзорное SE-изображение полученного образца, б) SE-изображение образца при большем увеличении, в) BSE-изображение образца при большем увеличении

По данным электронной микроскопии (Рис. 3) размерность частиц в среднем 70 – 150 мкм. Остроугольные зерна характеризуются плотным, местами пористым строением, отличаясь в отдельных местах наличием мелких пор на порядок меньше самих частиц (5-15 мкм). В углеродном материале концентрируются большое разнообразие элементов, главной примесью выступает S, помимо этого, присутствуют V, Na и Ni. Содержание данных элементов обусловлено наличием их в исходном образце технического асфальта. Основным элементом выступает углерод, его содержание в образце составляет $\approx 95\%$.

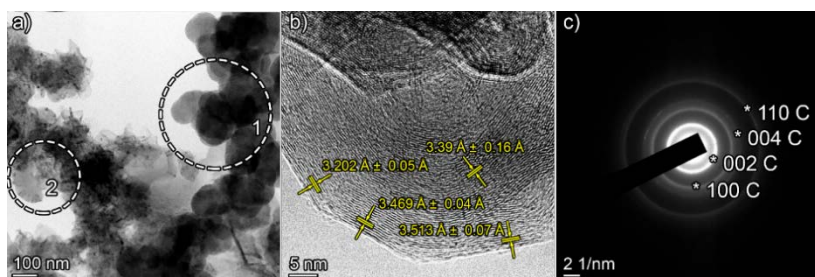


Рис. 4 Результаты просвечивающей микроскопии образца CMASA: а) обзорный светлопольный снимок; б) изображение частицы полиэдрического графита в режиме прямого разрешения, с обозначенными межплоскостными расстояниями; в) картина дифракции электронов

По результатам просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 4) можно отметить, что в продукте плазменной переработки CMASA представлена смесь частиц разных аллотропных модификаций углерода, такие как нанолуковицы (Рис. 4а поле 1), полиэдрический графит (Рис. 4а поле 2 и Рис. 4б с большим разрешением).

Заключение:

1. В результате плазменной переработки технологического асфальта образуются углеродные материалы графитоподобной структуры.

2. Пиро-ГХМС технологического асфальта показал, что после плазменной обработки происходит разрушение всей аморфной гало в образце и удаление ее в виде газов.

3. Размер частиц продукта плазменной переработки технологического асфальта лежит в пределах 70 – 150 мкм с включением агломератов 5 – 15 мкм. Основным элементом СМАСА является углерод (до 95 масс. %) с включением примесей элементов S, V, Na и Ni.

4. Продукт представляет собой смесь аллотропных модификаций углерода: нанолуковиц и полиэдрического графита.

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

Список литературы

1. Frantsina E.V., Petrova Yu.Yu. [et. al.] The influence of composition of asphaltenes of different genesis on the properties of carbon materials manufactured from them by plasma processing // Petroleum Science. –2023.

2. Petrova Yu.Yu., Frantsina E.V. [et. al.] Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes // Materials Today Communication. – 2022. V. 33. P. 25.

ГИДРОДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ СМЕСИ ТЯЖЕЛОЙ ФРАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СМОЛЫ И УГОЛЬНОГО СЛАНЦА АО «ШУБАРКОЛЬ КОМИР»

Избастенова Д.С.¹, Айтбекова Д.Е.¹, Балабекова Д.А.², Байкенов М.И.¹

¹Карагандинский исследовательский университет имени академика Е.А. Букетова,

²Испытательная лаборатория «Севказгра Плюс»

Научный руководитель: М.И.Байкенов

Dom_dariya@mail.ru

Твердое и тяжелое углеводородное сырье, такие как уголь, сланец, тяжелые нефтяные остатки и каменноугольные смолы, представляют собой значимый источник ценных элементов (Ga, Ge, V, Ni) и редкоземельных металлов [1-2]. Каменноугольные смолы и горючие сланцы обладают наибольшим содержанием ценных микроэлементов, содержание которых сравнимо с промышленными рудами [3-5].

Перспективным направлением является деметаллизация, путем деструктивной конверсии смеси угольной смолы с угольным сланцем с обеспечивается максимальная степень конверсии смеси тяжелой фракции низкотемпературной смолы и угольного сланца АО «Шубарколь Комир» и минимальное образование непревращенного остатка, содержащего металлы сырья.

Учитывая сложный состав смеси тяжелой фракции угольной смолы и угольного сланца, ключевым фактором для разработки эффективных и селективных процессов переработки является детальное изучение кинетики деструкции их органической массы при воздействии температуры.

Цель данного исследования заключается в изучении кинетики процесса термодеструкции и гидродеметаллизации смеси тяжелой фракции низкотемпературной угольной смолы с угольным сланцем АО «Шубарколь Комир».

Кинетику процесса гидродеметаллизации смеси проводили согласно формализованной схеме (рис. 1), где C_1 – содержание микроэлементов в смеси угольного сланца и тяжелой фракции низкотемпературной смолы с температурой кипения выше 300°C, %, C_2 – содержание микроэлементов в гидрогенезате, %, C_3 – содержание микроэлементов в твердом остатке, %.

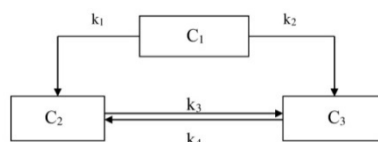


Рис. 1. Формализованный механизм кинетики гидродеметаллизации смеси тяжелой фракции низкотемпературной смолы и угольного сланца АО «Шубарколь Комир»

Константы скорости были определены на основе экспериментальных данных, которые проводились в течение 15–75 минут при температурах от 380 до 420°C в реакторе высокого давления с перемешивающим устройством объемом 0,5л. Начальное давление водорода 4 МПа, масса загрузки смеси тяжелой фракции низкотемпературной угольной смолы с угольным сланцем АО «Шубарколь Комир» составила 4 грамма

Исходя из предложенной методики, была разработана кинетическая модель процесса гидродеметаллизации смеси, представленная следующим образом:

$$\frac{dc_1}{d\tau} = -(k_1 + k_2)C_1 \quad (1)$$

$$\frac{dc_2}{d\tau} = k_1C_1 - k_3C_2 + k_4C_3 \quad (2)$$

$$\frac{dc_3}{d\tau} = k_2C_1 - k_3C_2 + k_4C_3 \quad (3)$$

где $C_1 - C_3$ содержание микроэлементов в момент времени t .

Система дифференциальных уравнений была решена с применением метода Давидона-Флетчера-Пауэла и метода случайного поиска.

Для определения концентрации микроэлементов в исходной смеси, гидрогенизате и твердом остатке использовался атомно-эмиссионный спектральный метод.

Мы вычислили константы скорости реакции превращения компонентов в соответствии с разработанной формализованной схемой. Константы скорости k_1, k_2, k_3, k_4 характеризуют скорость реакции гидродеметаллизации смеси и распределение микроэлементов в компонентах.

Полученные значения прямых констант скорости процесса гидродеметаллизации указывают на быстрое протекание прямых реакций гидродеметаллизации смеси (k_1, k_2, k_3), в то время как обратная константа скорости (k_4) и содержание микроэлементов в гидрогенизате развиваются с меньшей скоростью. Расчет констант скорости основан на экспериментальных данных гидродеметаллизации смеси низкотемпературной угольной смолы с угольным сланцем АО «Шубарколь Комир».

В процессе разработки кинетической модели гидродеметаллизации смеси требовалась оценка констант скорости при различных температурах. В табл. 1 представлены рассчитанные значения констант скорости процесса гидродеметаллизации смеси тяжелой фракции низкотемпературной угольной смолы с угольным сланцем АО «Шубарколь Комир».

Табл.1. Константы скоростей реакций гидродеметаллизации смеси угольного сланца и тяжелой фракции угольной смолы с температурой кипения выше 300°C

Температура,	Константы скоростей, мин ⁻¹			
	k_1	k_2	k_3	k_4
380	0.0029	0.00396	0.0295	0.0033
400	0.0036	0.00465	0.048	0.00687
420	0.00405	0.0056	0.08	0.005
Энергия активации, кДж/моль				
E	30.7	32.1	91.3	67.5
Коэффициент корреляции, R				
R	0.99	0.98	0.99	0.99

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что с увеличением температуры наблюдается увеличение константы скорости. Одновременно процессы распределения микроэлементов в гидрогенизате из исходной смеси (k_1) и распределения микроэлементов в гидрогенизате из твердого остатка (k_4) характеризуются относительно низкими значениями констант скоростей реакций. Максимальная скорость распределения микроэлементов достигается в твердом остатке из гидрогенизата (k_3).

С использованием уравнения Аррениуса была определена энергия активации. Результаты указывают на то, что концентрация микроэлементов в гидрогенизате и твердом остатке, а также значения энергии активации, составили 30,7 кДж/моль, 32,0 кДж/моль, 67,47 кДж/моль и 91,3 кДж/моль соответственно. Эти данные указывают на то, что процессы распределения микроэлементов в гидрогенизате и твердом продукте являются наименее энергетически затрудненными. Энергия активации для процесса распределения микроэлементов из гидрогенизата в твердый остаток и обратно оказалась в три раза выше, чем для стадии перехода C_3 в C_2 , составив 91,3 кДж/моль. Это свидетельствует о необходимости ограничения повышения температуры процесса для обеспечения селективности гидродеметаллизации и распределения микроэлементов в твердый остаток со снижением их содержания в гидрогенизате.

Список литературы

1. Сорокин А.П., Агиев О.А., Дугин С.В., Попова А.А. Металлоноситель бурых углей Райчихинского месторождения (Приамурье, Дальний Восток): условия накопления распределения, перспективы освоения (обзор)//Химия твердого топлива. -2023.- №1.-С. 13-31
2. Лapidус А.Л., Худяков Д.С., Бейлина Н.Ю., Трухина М.А., Козлов А.М., Жагфаров Ф. Твердые горючие ископаемые как источник микроэлементов//Химия твердого топлива. - 2022.-№1.-С. 3-18
3. Шпирт М.Я., Нуkenов Д.Н., Пунанова С.А., Висалиев М.Я.//Химия твердого топлива.- 2013.- №2.-С. 3
4. Tashmukhambetova Z. K. et al. Hydrogenation processing of carbon-containing wastes in a mixture with oil shale from the Kenderlyk deposit //Solid Fuel Chemistry. – 2016. – Т. 50. – №. 4. – С. 220-225.
5. Kadiev K. M. et al. Hydrofining of Oil Shale Pyrolysis Tar in the Presence of Ultradispersed Catalysts //Solid Fuel Chemistry. – 2018. – Т. 52. – С. 336-342.

ГИДРИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПО ПРИРОДЕ МОНОНИТРИЛОВ НА Ni-Nb-ск. КАТАЛИЗАТОРЕ В ЩЕЛОЧНО-СПИРТОВОЙ СРЕДЕ

Абильдин Т.С.^{1,2}, Досумова Б.Т.², Искакова Р.А.¹, Наренова С.М.¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби

²НИИ новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан
abildin54@mail.ru

В нефтяной промышленности амины применяют в качестве ингибиторов сероводородной коррозии и стабилизаторов топлива, в горнорудной - как флотореагенты, в резиновой - как стабилизаторы синтетического каучука, в химической - для получения различных пластмасс, синтетических красителей, в сельском хозяйстве и в медицине в виде различных фармацевтических препаратов [1].

Для получения нитрилов и динитрилов из которых синтезируются моно-, диамины в качестве основного вида сырья могут быть использованы продукты глубокой переработки нефти и угля. Благодаря развитию процессов окислительного аммонолиза углеводородов, нитрилы стали весьма доступным сырьем для получения аминов [2].

Для достижения наилучших результатов в процессе каталитического гидрирования моно-, ди динитрилов алифатического и ароматического ряда до соответствующих моно -, диаминов процесс может быть достигнут в присутствии аммиака в алифатических спиртах под давлением водорода или путем введения вещества оновного характера (KOH, NaOH и др.) в реакционную среду [1, 3-5].

Ранее нами были приведены сравнительные результаты гидрирования ароматических моно-, динитрилов в спирте под давлением водорода на промотированных никелевых катализаторах в присутствии аммиака [5]. Установлено, что при гидрировании мононитрилов различного строения активность Ni-Nb_{ск} (H-5_{ск}) катализатора в 4 раза выше, чем Ni_{ск} (никель-Реней) и в 2 раза выше активности Ni-Ti_{ск} (A-3_{ск}). Показано, что выход первичных аминов и скорость процесса гидрирования мононитрилов растет с увеличением концентрации аммиака. Максимальный выход целевого продукта 96-98 % соответствует весовому соотношению нитрил: аммиак, равном 1:3 в этаноле.

В данной работе с целью замещения токсичного метанола и аммиака, применяемого в производстве при каталитическом синтезе первичных аминов из соответствующих нитрилов, нами при гидрировании нитрилов в качестве растворителя использовался этиловый спирт с добавлением гидроксида натрия (этанол + NaOH). Изучалось влияние добавки NaOH в соотношении нитрил:NaOH (г/г) = 2:1÷1:2 при гидрировании мононитрилов 3,0 МПа и 333 К в этаноле на Ni-Nb_{ск} (H-5_{ск}) катализаторе. Показано, что выход первичных аминов и скорость гидрирования соответствующих мононитрилов растет с увеличением концентрации гидроксида натрия. Максимальный выход 95-97 % соответствует весовому соотношению нитрил: NaOH, равном 1:2 на Ni-Nb_{ск} (H-5_{ск}) катализаторе

Каталитическое гидрирование мононитрилов различного строения проводилось в жидкой фазе в изобарно-изотермическом режиме на кинетической установке высокого давления (КУВД), позволяющей контролировать расход водорода в единицу времени [8]. Реактор представляет собой «каталитическую утку» из нержавеющей стали. Объем реакционного сосуда - 0,15 л, число односторонних качаний 600-700 в мин. Растворитель – спирт + NaOH. Гидрирование осуществляют до прекращения поглощения водорода из газовой фазы. Для анализа продуктов гидрирования были применены потенциометрическое титрование, ИКС, Фурье-спектроскопия. Аппаратура и методика эксперимента описана нами ранее [3], катализаторы готовились по известной методике.

С целью увеличения скорости процесса и десорбции продуктов применяют повышенную температуру и давление.

Влияние температуры опыта при гидрировании мононитрилов на катализаторе Ni-Nb_{ск} (H-5_{ск}) изучено в интервале 313 – 373 К в этаноле при 3,0 МПа в присутствии NaOH. Как видно из табл. 1 повышение температуры опыта способствует увеличению скорости реакции и влияет на выход продуктов реакции.

Таблица 1 – Гидрирование мононитрилов на Н-5_{ск} катализаторе при различных температурах в этаноле в присутствии NaOH

Нитрилы (молекуляр. масса – М)	Т = 313 К		Т = 333 К		Т = 353 К		Т = 373 К	
	τ, мин	Выход первичны х аминов, масс. %	τ, мин	Выход первичных аминов, масс. %	τ, мин	Выход первичны х аминов, масс. %	τ, мин	Выход первичны х аминов, масс. %
Бензонитрил (М=103)	26	93-94	20	96-97	9,5	95-96	5	94-95
Олеонитрил (М=263)	65	91-93	33	94-96	18	94-96	13	93-95
β – ДОПН (М=211)	80	92-94	65	95-96	32	94-95	17	93-94
Стеаронитрил (М=265)	84	92-93	70	94-96	36	94-96	20	93-95

Примечание: $q_{кат} = 0,5$ г; $A_{2H_2-3H_2} = 1000$ см³ H₂, $P_{H_2} = 3,0$ МПа, Нитрил:NaOH=1:2 (г/г),
τ – продолжительность процесса

Установлено, что при более высоких температурах наряду с ростом скорости реакции возрастает степень превращения и в то же время растет роль побочных реакций. В данном случае это образование вторичных и третичных аминов [1, 3-5/3-6]. В изученном в интервале удельная активность катализатора Н-5 увеличивается в 4-5 раза.

Из табл. 1 следует, что с повышением температуры опыта от 313 до 353 К продолжительность процесса сокращается в 3-4 раза, выход первичных аминов увеличивается от 92-94 до 96-97 %, а повышение температуры еще на 20⁰ С (до 373 К) снижает выход целевого продукта на 1-2%. Вероятно, при высоких температурах происходит гидрогенолиз образующегося амина.

С присутствием NaOH в реакционной среде энергия связи водорода с поверхностью катализатора увеличивается, активность и селективность катализатора Н-5_{ск} в данном случае можно связать с высокой степенью обогащения его прочносвязанным адсорбированным водородом, количество которого в 2-3 раза больше по сравнению с Ni_{ск} [3-5].

Список литературы

1. Ключев М.В. Абдуллаев М.Г. Каталитический синтез аминов. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. - 160 с.
2. Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. - М.: Химия, 1978.- 200 с.
3. Абильдин Т.С., Василина Г.К., Елубай М.А., Сулейменов М.А., Мухитов К., Кажобаева М., Жаркенова Д. Гидрирование ароматических моно-, динитрилов на промотированных никелевых катализаторах под давлением водорода // Изв. НАН РК. – Серия химии и технологии. – 2017. – № 3 (423). С.29-36.
4. Павленко Н.В., Трипольский А.М., Голодец Г.И. Реакционная способность алифатических нитрилов в реакции гидрирования на никелевом катализаторе // Кинетика и катализ. - 1988. - Т.29, Вып.3. - С. 746-748.
5. Әбілдин Т.С., Оңласын А.Ғ., Нұрмұханбетов Р.Қ., Болат А.М., Еңсебаева Қ.Т. Гидрирование алифатических и ароматических мононитрилов различного строения на скелетных катализаторах. - 6-ой междуна. Российско-Казахстанский науч.-практ. конф. «Химические технологии функциональных материалов». – Алматы-Новосибирск, 2020 г. - С. 210-212.

ОКИСЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Баранов Д.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.

Институт Катализа им. Г.К. Борескова

dmitriy.bdv@gmail.com

В современной промышленности, для производства электроэнергии, и обогрева помещений используются различные топлива, в том числе и углеводородные. При их сжигании в окружающую среду выделяются токсичные продукты. Это создает необходимость поиска решений, позволяющих сократить количество таких выбросов. Одним из направлений в данной области является разработка каталитических систем на основе стекловолокнистых катализаторов (СВК) [1].

Целью данной работы является анализ способности катализатора ИК12-С-111 к окислению различных ЛОС, и анализ его устойчивости к дезактивации при обработке катализатора в различных средах, для процессов экологически чистого сжигания углеводородных топлив.

Для исследования наблюдаемой активности СВК был изготовлен структурированный каталитический картридж. СВК синтезировался с использованием ткани типа «сатин», методом пропитки по влагоемкости, с использованием платины, в качестве активного компонента. Содержание платины составляло $\sim 0,08\%$ масс. Слои катализатора располагались продольно относительно направления потока реакционной смеси (рис. 1). Картридж структурировался с использованием гофрированной металлической сетки с высотой канала 5 мм и плоской металлической сетки между слоями катализатора

Исследования наблюдаемой активности проводили на лабораторной установке. Реакционную смесь получали в результате смешения воздушного потока и воздушной смеси исследуемых ЛОС из сатуратора. Состав реакционной смеси на входе и выходе из реактора анализировался на газовом хроматографе Crystal-2000М. Концентрация исследуемых веществ в смеси на входе в реактор поддерживалась на уровне ~ 200 ppm. Все эксперименты проводились при объемном расходе исходного реакционного потока 2,5 л/мин на 1 грамм катализатора. Вариация температур была 100-350°C, с подъемом температуры и снижением.

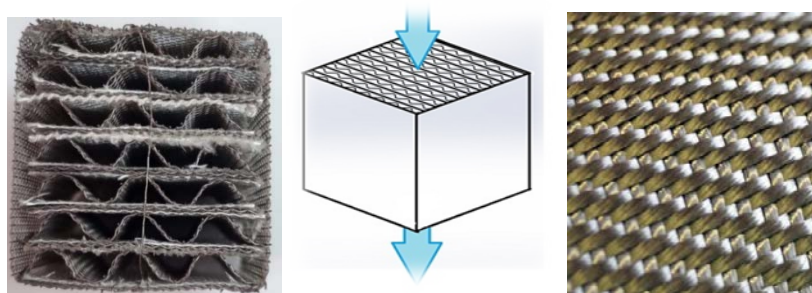


Рис.1-Слева направо: структурированный каталитический картридж, направление фильтрации относительно поверхности СВК, плетение стеклоткани «сатин»

На графике (рис. 2) приведена сравнительная кинетика глубокого окисления летучих органических соединений на платиновом стекловолокнистом катализаторе ИК-12-С111 на примере декана, этанола, ацетона и гексана. Видно, что наибольшая активность наблюдается при окислении этанола, рост конверсии начинается уже при 100°C, однако в результате реакции образуется промежуточный продукт, - ацетальдегид, конверсия этанола при 200°C достигает 55%. Так же проявляется способность СВК к окислению декана, который достигает конверсии 50% при температуре ~ 200 °C. Медленнее происходит окисление гексана и ацетона, которые достигают конверсии 50% при температуре около 300°C.

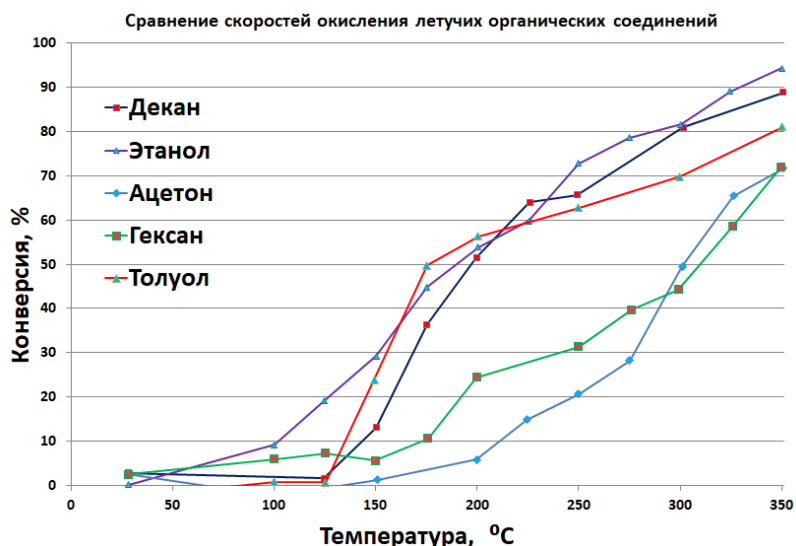


Рис.2 Сравнительная кинетика глубокого окисления летучих органических соединений на примере декана, этанола, ацетона и гексана

Для исследования устойчивости к дезактивации была проведена серия экспериментов конверсии на примере толуола, где каталитический картридж поочередно помещался в различные среды (рис. 3). После предварительного испытания без обработки, картридж помещался в дистиллированную воду комнатной температуры выдерживался в течении минуты, после чего высушивался и повторно испытывался. Наблюдалось некоторое снижение наблюдаемой активности, вероятно связанное с уносом стеклянных микроволокон и/или платины с поверхности катализатора. После этого картридж пропитывался раствором поваренной соли, с концентрацией 50 г/л, высушивался и испытывался повторно. При этом наблюдалось ожидаемое снижение активности, связанное с блокировкой кристаллами соли доступа реакционной смеси к поверхности катализатора. После повторной обработки водой комнатной температуры, активность частично восстановилась. При обработке в кипящей воде, активность практически восстановилась до уровня первичной обработки. После чего, картридж был пропитан дизельным топливом, высушен при комнатной температуре и вновь испытан. Активность практически сохранилась на уровне первичной обработки.

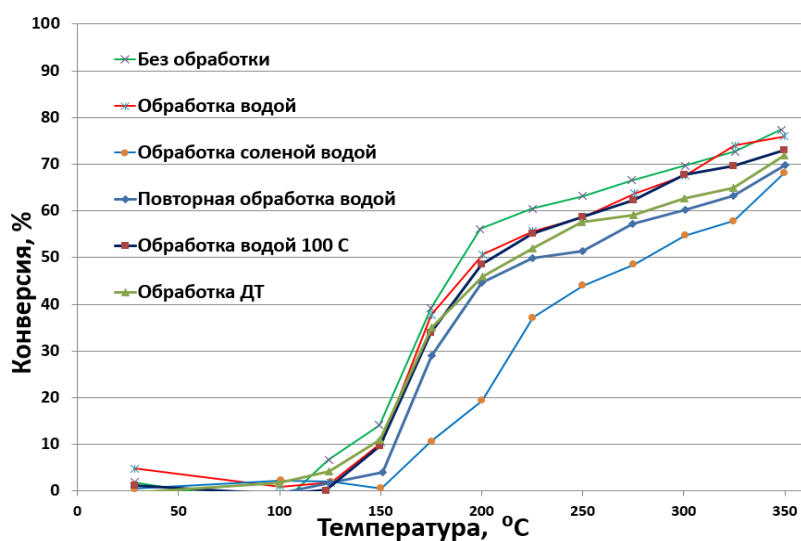


Рис.3 Исследование устойчивости СВК к дезактивации после обработки в различных агрессивных средах

Таким образом, анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что СВК ИК-12-С111 обладает устойчивостью к дезактивации и способен работать в агрессивных средах, сохраняя активность, что так же делает его перспективным, для процессов экологически чистого сжигания углеводородных топлив.

Список литературы

1. A.N. Zagoruiko, S.A. Lopatin. Structured Glass-Fiber Catalysts. Francis & Taylor group, CRC Press, 2019, 158 p., <https://doi.org/10.1201/9780429317569>

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСИ БЕЗНОТИОФЕНА И АНТРАЦЕНА

Жусупов И.Н., Байкенов М.И.

Кафедра химической технологии и нефтехимии, Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова

Научный руководитель: д.х.н., профессор-исследователь М.И Байкенов

Исследование сосредотачивается на разработке и оптимизации процессов гидрогенизации твердых горючих ископаемых для производства синтетических жидких топлив. В свете увеличения стоимости и истощения запасов нефти, такие альтернативные методы становятся все более актуальными. Особый акцент делается на применении гетерогенных катализаторов для обеспечения эффективности процесса. Предыдущие исследования, основанные на использовании каталитических добавок на основе сульфида железа, уже привели к некоторым результатам [1-2]. В данном исследовании осуществляется анализ гидрогенизации на модельных смесях различных углеводородов при использовании разнообразных катализаторов. Эксперименты проводятся в специально оборудованных условиях, и анализ результатов выполняется с применением современных методов хроматографии и масс-спектрометрии. Полученные выводы будут иметь значительное значение для дальнейшего совершенствования процессов гидрогенизации и разработки новых технологий производства синтетических топлив из твердых горючих ископаемых.

Список литературы

1. Ma Feng Yun, Yuang Ven et al. Effect of the nature of the catalyst in the hydrogenation of model compounds anthracene– benzothiophene // Bulletin of KazNU named after Al-Farabi. — 2009. — № 3. — P. 92–98.
2. Vogan D. Chemistry of sulfide minerals. — M.: World, 1981. — 576 p.

REFORMING OF LIGHT HYDROCARBON RAW MATERIALS FOR THE SYNTHESIS OF “BLUE” HYDROGEN AND FUEL COMPOSITIONS ENRICHED WITH IT

Shoganbek D.E.^{1,3}, Tungatarova S.A.^{1,3}, Baizhumanova T.S.^{1,3}, Zhumabek M.³,
Manabayeva A.M.³, Murzin D.Yu.², Mäki-Arvela P.²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²ÅboAkademi University, Turku, Åbo, Finland

³D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

Scientific supervisor: DSC, professor S.A. Tungatarova

dima_box_07@mail.ru

Countries with oil fields have one common problem today - a large amount of natural gas emissions into the atmosphere, which entails negative consequences. To solve this issue, searches and experimental studies of various types of catalysts are taking place all over the world. The use of biogas to produce synthesis gas at this point can solve two issues at once: First, to solve the issue of a large number of emissions of harmful gases into the atmosphere. Secondly, the production of hydrogen, which can be used as fuel.

One of the frequently used methods of natural gas utilization may be the partial oxidation of light alkanes in which carbon dioxide participates as an oxidant. At most facilities, huge amounts of carbon dioxide and light alkanes are contained in natural gas. The simultaneous transformation of methane and carbon dioxide into valuable chemical resources without the release of CO₂ would be the best outcome for everyone [1]. However, achieving such results is a very difficult task, so many studies are focused on this direction.

Catalysts are widely used in the carbon dioxide conversion of methane, mainly nickel, ruthenium, platinum, etc. However, deactivation of catalysts due to carbon formation during the conversion process is a major barrier to the use of these catalysts in industry [2-3]. But do not forget about the economic part, which is no less important in industrial activities, because the cost of precious metals exceeds the cost of cobalt, so there is a great reason to be interested in the development of cobalt catalysts.

Dry reforming takes place according to the following reaction:



Cobalt and aluminum were selected as the basic elements in the composition of the catalyst and, to begin with, their best ratio was established based on the results of experiments in which the best result was shown by a 20% cobalt catalyst (Fig.1).

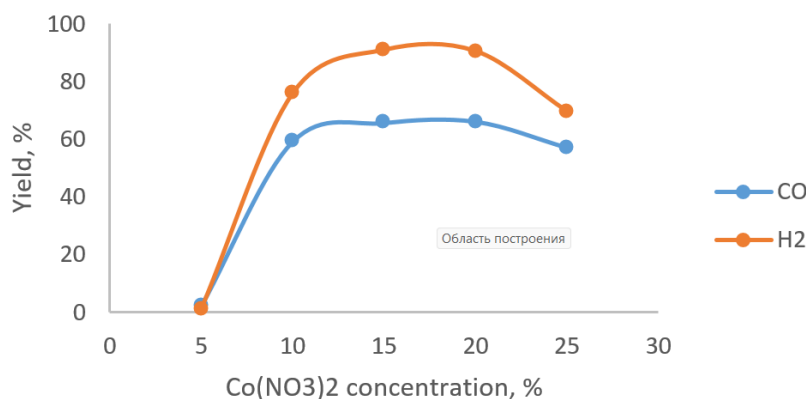


Figure 1 - Co+Al reduced catalysis activity research at 800⁰C

With an increase the concentration of cobalt in the catalyst, the conversion and yield of hydrogen and carbon monoxide increased. After the 5% cobalt catalyst, the difference was already noticeable as soon as an experiment was conducted with a 10% cobalt catalyst, in which the gas output increased significantly. Further, the values on subsequent catalysts were approximately close.

However, the gas output values fell with a 25% cobalt catalyst, after which it was concluded to develop the next catalyst with 20% cobalt in the composition.

Along with cobalt and aluminum, cerium was also included in the composition of the catalyst. Experiments with different cerium ratios have shown that the best ratio is 20%Co+20%Al+10%Ce+50%urea. Experiments on this catalyst have shown that the conversion of CO₂ and CH₄ increases proportionally relative to temperature. The best result of the study was recorded at 900°C (Fig.2). Further, according to the data obtained, the ratio of hydrogen to carbon monoxide was calculated, as well as their yield as separate gases, but in this case, as with conversion, high temperature helps to obtain a higher yield (Fig.3).

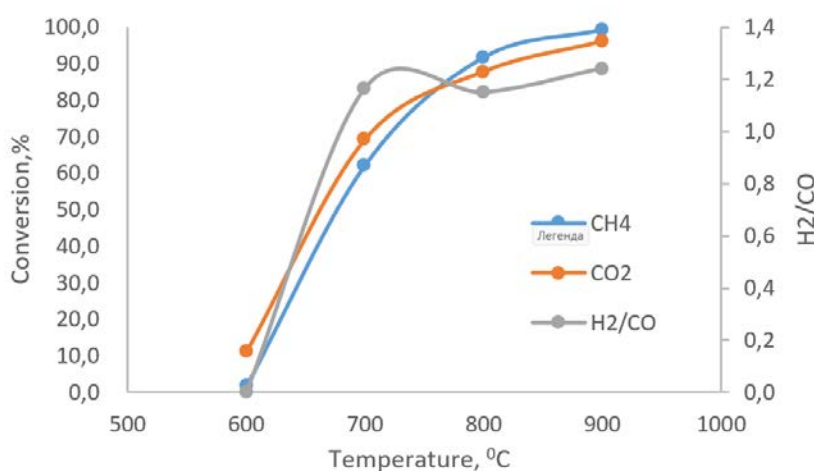


Figure 2 - The dependence of the conversion and the ratio of hydrogen to carbon monoxide on temperature on 20%Co+20%Al+ 10%Ce+50%urea catalyst

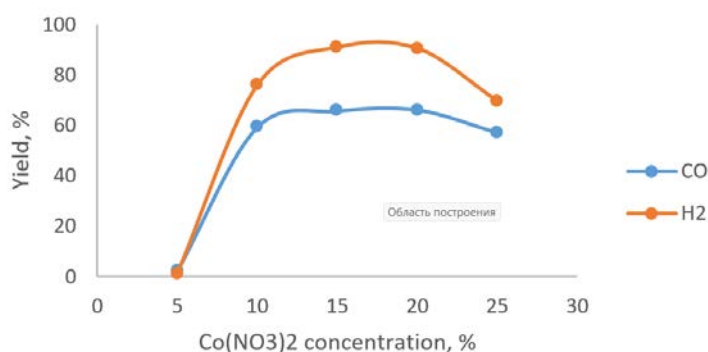


Figure 3 - The effect of temperature on output on 20%Co+20%Al+ 10%Ce+50%urea catalyst

The conversion of CO₂ and H₂ at 900°C showed the best result, which is much better than the results at 600°C. As the temperature increased, the output of CO steadily increased, which can be said about the output of H₂, however, a noticeable difference in output began to appear already at 700°C.

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant no. AP14869966).

References

1. Kurina L.N., Arkatova L.A., Kharlamova T.S., Galaktionova L.V., Naiborodenko Y.S., Kasatsky N.G., Golobokov N.N. CO₂ reforming of methane // The successes of modern natural science. №4, 2006, p.55
2. C. Crisafulli, S. Scire, S. Minico, L. Solarino Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane // Applied Catalysis A General, № 225, 2002, p.1-9.
3. J. Sehested, C.J.H. Jacobsen, S. Rokni, J.R. Rostrup-Nielsen. Activity and Stability of Molybdenum Carbide as a Catalyst for CO₂ Reforming // Journal of Catalysis, № 201, 2001, p.206-212.

PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF COPPER NANOPARTICLES

Serikkyzy A.¹, Maksotova K.S.^{1,2}, Akbayeva D.N.^{1,2}, Bakirova B.S.^{1,2}, Lesbaev B.¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Polymer Materials and Technology, Almaty, Kazakhstan
erkeshka.serikovna@gmail.com

Nowadays nanotechnology is getting more attention and different researches are related to catalytic activity and development of the catalysts [1]. This leads to the more different and creative, ecologically efficient types of nanocatalysts. Due to their small size and the extended surface of nanocatalysts, they become demanded as an interesting candidate at the intersection of homogeneous and heterogeneous catalyst. Nanocatalysts can efficiently increase speed of the reaction. Moreover, nanocatalysts show additional functional abilities like nanomagnetic and photocatalytic activity. In the given research the copper nanoparticles (CuNPs) were used for catalyst preparation. In addition, CuNPs represents big interest due to its outstanding qualities, like high relation of the surface to the volume, flexibility, solidity, strength [2]. Also, copper being one of the d-elements can promote donor acceptor mechanisms. Thus, the study is oriented to synthesis of the Cu²⁺ based nanoparticles and analysis of its catalytic activity.

During this research work the complexation of the catalyst include Cu(NO₃)₂ that was chosen as a basic reagent, sodium tetrahydroborate (NaBH₄) was as reducing agent and the polyvinyl alcohol (PVA) in a water solution was used for stabilization, which prevents nanoparticles from aggregation or dissolving and provides the colloidal stability. During the research work the amount of PVA to Cu²⁺ was identified through the methods of conductometric and potentiometric titrations and it was equal to 1:1 mol/mol ratio respectively. During the FTIR occurrence of donor acceptor interaction within the complexation process and the shifting of PVA's functional group oxygen which demonstrates acceptor ability and copper as donor was proved.

After identification the proportion of copper ions with sodium tetrahydroborate and a polyvinyl alcohol (PVA) in a water solution the preparation of the nanoparticles becomes the next goal of our research. The literature review allowed us to identify correct steps of the preparation copper nanocatalyst [3] (Fig. 1.).

The formation of complex PVA CuNPs/SiO₂ embraced preparation of all of the components in a correct amount which includes Cu(NO₃)₂, PVA in water solution. Firstly, PVA was mixed with copper (II) nitrate and stirred for 5 min, then NaBH₄ was added and blended for hour, after the complex poured into dialysis bag stayed under distilled water for 24 hours. After getting PVA CuNPs/SiO₂ probes from mixture content checked by UV spectroscopy and dynamic scattering of the light (DLS), the results of DLS their medium were identified the hydrodynamic size of the complex which equals 50-280 nm, that means that catalyst based on nanoparticles of copper successfully formed.

For mechanical stability and immobilization of nanoparticles silica SiO₂ was added to the complex. To separate supernatant from the mixture centrifugation was used and produced sediment was washed. Finally, it was filtered and dried in the muffle furnace, under the 400-500 °C till the organic component (PVA) disappeared about 60 min. The freshly prepared copper nanoparticles was successfully tested as catalyst for oxidation of propanol to propionaldehyde on catalytic reactor setup (Fig. 2.)

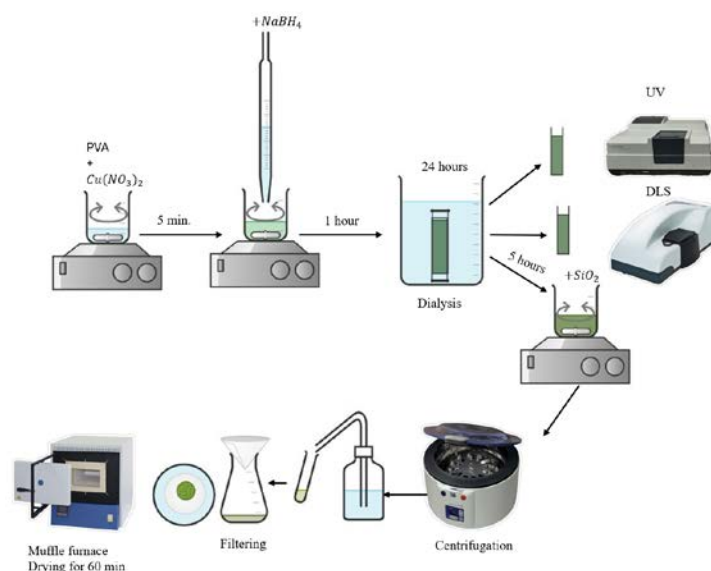


Fig. 1. Scheme for PVA CuNPs/SiO₂ catalyst preparation

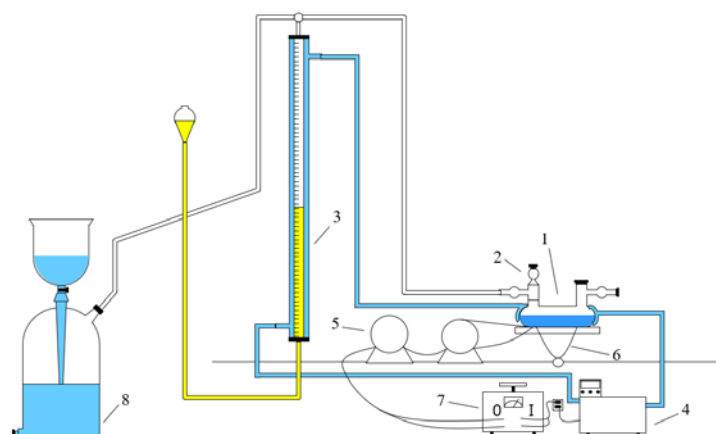


Fig. 2. Catalytic reactor setup for the oxidation of propanol by oxygen: 1 – catalytic “duck”, 2 - valve for taking the probes from of the solution during the reaction, 3 - thermostated burette, 4 - thermostate, 5- electric motor, 6 - shaker, 7 - laboratory autotransformer, 8 - Berzelius laboratory gasholder.

The conversion of propanol into propionaldehyde in good yields (60%) was observed in batch-type reactor under the mild conditions. The morphology of the CuNPs before and after the oxidation was analysed by TEM and SEM.

References

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Ибраева Ж.Е. Полимеры в нанотехнологии. – Алматы: Типография «Центр оперативной полиграфии», 2019. – 388 с.
2. Hajipour A.R., Mohammadsaleh F., Sabzalian M.R. Copper-containing polyvinyl alcohol composite systems: preparation, characterization and biological activity // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2015. – Vol. 83. – P. 96–103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2015.03.010>
3. Selenova B.S., Ayazbayeva A.Ye., Shakhvorostov A.V., Kabdrakhmanova S.K., Nauryzova S.Z., Kudaibergenov S.E., Preparation and study of the characteristics of multilayer polymer composites based on poly(ethyleneimine)-stabilized copper nanoparticles and poly(sodium 2-acrylamide-2-methyl-1-propanesulfonate) // *Chem. Bull. Kazakh Nation. Univ.* – 2021. – Vol. 102, №3. – P. 22-31. <https://doi.org/10.15328/cb1235>

БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДНО-СЕРЕБРЯНОЙ РУДЫ В ПРИСУТСТВИИ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Ануар А., Құсайынова Н.Н., Нуртазина Н.Д., Ажигулова Р.Н.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
aynashanuar209@gmail.com

Введение

Биогидрометаллургия сульфидных руд с тионовыми бактериями – это процесс использования микроорганизмов, таких как тионовые бактерии для извлечения металлов из сульфидных руд. Эта технология может быть экологически более эффективной в сравнении с традиционными методами гидрометаллургии. Использование аспарагиновой кислоты в сочетании с тионовыми бактериями создает уникальное комбинированное воздействие на процесс выщелачивания. Это открывает возможности для оптимизации условий и увеличения эффективности технологии [1-3]. Целью настоящей работы является изучение процесса бактериального выщелачивания медных руд Джекказганского месторождения (Казахстан) растворами тионовых бактерий в кислой среде в присутствии аспарагиновой кислоты. В качестве реагентов растворителей были выбраны *Acidithiobacillus ferrooxidans*, аспарагиновая кислота. Увеличение извлечения меди из сульфидных медных руд, которые трудно обогащаются путем проведения кинетических расчетов с использованием бактериальных реагентов и аспарагиновой кислоты.

Методика эксперимента

Были проведены исследования с целью получения новой информации о биореагенте, образуемом микроорганизмами, а также для объяснения экспериментальных данных по биоокислению и улучшения технологий извлечения металлов из сульфидных руд с применением микроорганизмов. В данной работе исследовано влияние на процесс таких факторов, как процесс извлечения меди из твердой фазы сульфидных минералов в раствор, концентрация растворителя, кислотность среды (рН), концентрация окислителя, продолжительность эксперимента. Процесс выщелачивания меди из образцов был осуществлен в присутствии аспарагиновой кислоты и бактериального раствора *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Для получения кинетических характеристик взаимодействия сульфидных минералов с раствором аспарагиновой кислоты использовали термостатирующую ячейку емкостью 150 см³, в которую заливали 100 см³ растворяющего реагента (раствора аспарагиновой кислоты и биореагент в среде 9К). 50 мл 9К раствора бактериальной культуры, содержащего 0,5 г сульфидного минерального порошка, и 50 мл аспарагиновой кислоты заливали в реакционный реактор и перемешивали с помощью встряхивающего устройства с определенной скоростью (50-160 колебаний/мин). Поведение аспарагиновой кислоты при растворении в присутствии сульфида изучалось индивидуально в зависимости от различных факторов (концентрация, продолжительность перемешивания – время контакта с жидкостью из твердой фазы, скорость перемешивания). После смешивания раствор фильтровали. Массовая доля аспарагиновой кислоты, взаимодействующей с минеральной поверхностью, определялась путем определения ее остаточной концентрации в растворе, а массовая доля меди, прошедшей из твердой фазы в раствор, определялась спектральным атомно-абсорбционным методом в высокотехнологичной исследовательской лаборатории на приборе Agilent Technologies 200Series AA (Agilent AA240FS). Процесс измельчения проводился в Казахском национальном исследовательском техническом университете им. К.И. Сатпаева. Микроорганизмы, использованные в исследованиях, были извлечены из месторождения Шантобе, расположенного в городе Степногорск, Акмолинская область, Казахстан.

Результаты и их обсуждение

В экспериментах первой операцией являлось измельчение минеральных руд. Дробление проб производилось на щековой дробилке Jaw Crusher. Тонкое измельчение проводилось на

шаровой планетарной мельнице Рольганг (Retsch BB 50). Ситовый анализ после этого этапа помогло оценить размеры частиц и качество измельченного продукта. В опытах использовались частицы с размером 0,074 мм.

Для планирования дальнейших действий по изучению руды методом рентгенофлуоресцентного анализа проведен элементный анализ-химический состав руд. Минералогический анализ показал, руда сравнительно несложного минерального состава. Химический состав медной руды: Ag- 48,20%, Al - 5,34% Cu - 4,51%, Fe - 2,40%, S - 2,62%, Si -29,47%.

С помощью низковакуумного сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LA с энергодисперсионной рентгеновской системой микроанализа был подтвержден химический состав медно-серебряной руды (рис. 1). Также проведен анализ энергодисперсионной спектроскопии в национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа при КазНУ им. аль-Фараби.

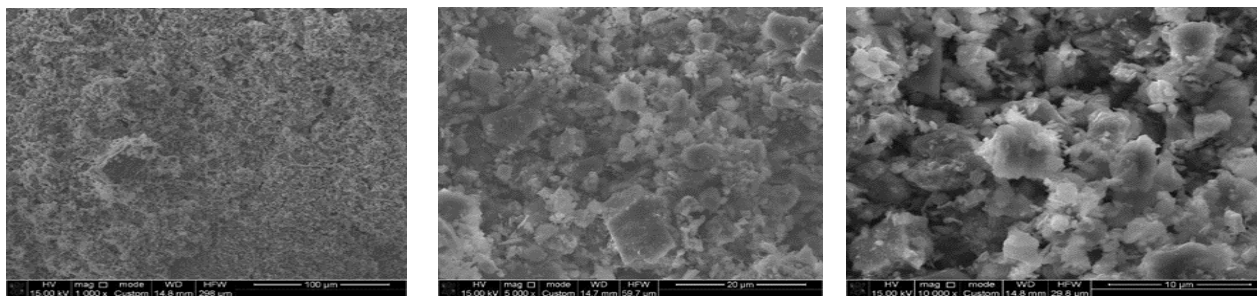


Рис. 1. Микрофотография объекта медно-серебряной руды

В данной работе в качестве основного фона был выбран среда Лундгрена 9К при pH = 1,8. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 9,144 г/л; $(\text{NH})_2\text{SO}_4$ -1,5 г/л; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1,025 г/л; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 0,655 г/л; H_2SO_4 , 94 % - 1г/л (0,546 мл)

В настоящее время недостаточно исследований по биовыщелачиванию в кислых растворах *Acidithiobacillusferrooxidans*. По этой причине изучение биовыщелачивания медных руд с использованием данных реагентов представляло определенный интерес. На рис. 2 представлены кинетические кривые выщелачивания медной руды в бактериальных растворах, с участием аспарагиновой кислоты.

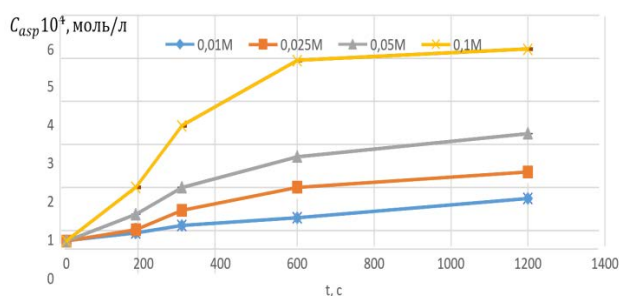


Рис. 2. Кинетические кривые выщелачивания медной руды в бактериальных растворах с участием аспарагиновой кислоты

Порядок реакции взаимодействия медной руды в растворе *Acidithiobacillusferrooxidans*–аспарагиновая кислота найденный в координатах $\lg C_0 = f(\lg \frac{C}{C_0})$, равен $n=0.77$. Порядок реакции меньше единицы указывает на переход из диффузионного режима в кинетический, т.е. во всех случаях повышение концентрации реагента приводит к снижению последовательности реакции на фазовом интерфейсе. Анализ кинетических кривых выщелачивания медной руды в бактериальных растворах показывает, что в пределах концентрации аспарагиновой кислоты

от 0,01 до 0,1 М количество меди, перешедшего из твердой фазы в раствор, увеличивается.

Константа скорости при биовыщелачивании медно-серебряных руд в присутствии аспарагиновой кислоты повышается при увеличении концентрации растворителя и времени выщелачивания, но остается стабильно выше при 600 с во всех концентрациях. Это может указывать на то, что при 600 с происходит оптимальное ускорение реакции извлечения меди и серебра при данной концентрации аспарагиновой кислоты.

Заключение

Взаимодействие медно-серебряных руд с тионовыми бактериями в присутствии аспарагиновой кислоты осуществляется за счет биологической активности бактерий, которые используют сульфиды в качестве источника энергии. В результате биоокисления сульфидов могут образовываться растворы меди и серебра в виде ионов, которые переходят в раствор и могут быть дальше использованы в процессе выщелачивания. Аспарагиновая кислота может служить лигандом, образуя комплексные соединения с металлами, что может улучшить их растворимость. Такие комплексные соединения могут способствовать более эффективному выщелачиванию металлов из руды. Оптимальные условия, такие как pH, концентрация бактерий и аспарагиновой кислоты, могут быть настроены для максимизации эффективности процесса выщелачивания. Таким образом, взаимодействие медно-серебряных руд с тионовыми бактериями в присутствии аспарагиновой кислоты может представлять собой эффективный метод выщелачивания металлов из рудных материалов.

Список литературы

1. Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review part B: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries//Appl.Microbiol.Biotechnol. – 2003. No. 63. – P. 249-257.
2. Grundwell F.K., Ciminelli V.S.T., Garsia O. How do bacteria interact with minerals, Biohydrometallurgy: Fundamentals technology and sustainable development, Amsterdam: Elsevier, 2001. – P. 149-157.
3. Гусаков М.С., Крылова Л.Н. Применение бактериальных сернокислых растворов трехвалентного железа в гидрометаллургии // Металлург. – 2012. – № 4. – С. 89-91.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КРАХМАЛА НА РЕАКЦИЮ ЭТЕРИФИКАЦИИ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ РЕЗИСТЕНТНЫХ КРАХМАЛОВ 4 ТИПА

Догадина А. А.

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Институт химии твердого тела и механохимии сибирского отделения РАН
Научный руководитель: к. х. н. Д. В. Масленников
anna.dogadina16@gmail.com

Крахмал – это природный биоразлагаемый возобновляемый полимер, который является основной формой хранения глюкозы в большинстве растительных культур, таких как картофель, кукуруза, рис, горох и др. Благодаря своей распространённости материалы на основе крахмала используются во многих областях человеческой деятельности: пищевой промышленности, медицине, фармакологии, бумажной и текстильной промышленности. Однако природный, или как его ещё называют, нативный крахмал имеет ряд ограничений в использовании. С целью получения новых функциональных свойств и улучшения уже имеющихся, крахмал подвергают модификациям различной природы – генетическим, физическим, химическим, ферментативным [1].

Данная работа посвящена получению и исследованию цитратных полиэфиров на основе кукурузного крахмала. Актуальность работы обусловлена тем, что различные условия синтеза позволяют получать цитратные полиэфиры со специфическими свойствами, которые могут использоваться в качестве водозапасающих материалов, в производстве биопластика, в качестве систем адресной доставки лекарственных средств и в качестве пребиотических препаратов. Важной задачей является оптимизация процесса синтеза данного вещества и контроль свойств конечного материала.

Процесс этерификации крахмала лимонной кислотой – сложный процесс, при котором может происходить перекрестное сшивание полимерных цепей крахмала, что возможно благодаря полиоосновности лимонной кислоты и её способности дегидратироваться с образованием циклического ангидрида. Таким образом, в модифицированном крахмале присутствуют как моно-, так и диэфирные связи (рис. 1), количество которых и соотношение может варьироваться условиями синтеза.

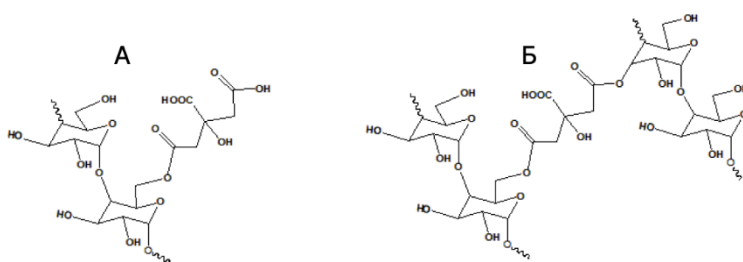


Рис. 1. Моноэфирная (А) и диэфирная (Б) связь в цитратном полиэфире крахмала

В ходе работы было исследовано влияние предварительной термической обработки крахмала на эффективность твердофазной реакции этерификации и проведено изучение функциональных свойств конечных образцов – набухаемости, резистентности к действию амилолитических ферментов, способности сорбировать воду. Эффективность реакции оценивалась по степени замещения. Степень замещения представляет из себя отношение количества лимонной кислоты в образце к количеству ангидроглюкозы. Данная величина рассчитывалась из экспериментальных данных, полученных методом потенциометрического кислотно-основного титрования.

Для предварительной обработки крахмала перед синтезом была выбрана методика сухой термической обработки ДНТ (англ. «dry heat treatment»). В классическом варианте ДНТ представляет из себя выдерживание крахмала с низким процентом влажности при температурах, превышающих 100°C [2] Как было показано в литературе, обработка в таких условиях приводит к разрыву полимерных цепей крахмала и снижению кристалличности. Обработка методом ДНТ может приводить к локальным перегревам крахмала в областях соприкосновения с посудой. Чтобы этого избежать был также реализован метод предварительной термической обработки инфракрасным излучением.

Синтез осуществлялся твердофазным методом: предварительно высушенный образец крахмала с сорбированной лимонной кислотой выдерживался при 140 °С на протяжении 5 часов [3]. В качестве исходного крахмала использовались образцы нативного кукурузного крахмала, предварительно обработанные по методу ДНТ при 170 °С и 180 °С (2ч), а также образец, подвергшийся ИК-нагреву (200 °С, три цикла по 30 мин.).

Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что после твердофазной этерификации кукурузного крахмала лимонной кислотой кристалличность крахмала теряется необратимо. Нативный кукурузный крахмал, обладающий А-типом кристалличности, обработанный в аналогичных условиях без добавления кислоты восстанавливает свою кристаллическую структуру при добавлении воды. По результатам РФА был сделан вывод о локализации процесса этерификации – реакция идет не на поверхности, а внутри гранул. Все полученные образцы имеют степень замещения порядка 0.3, что свидетельствует о том, что предварительная термическая обработка коренным образом не влияет на эффективность реакции этерификации. С помощью стандартизированной методики Megazyme, включающей обработку панкреатической α -амилазой и амилоглюкозидазой, обнаружено, что доля резистентного крахмала в образцах полученных цитратных полиэфиров крахмала достигает 70 %, что значительно выше, чем у нативного кукурузного крахмала (до 10 %). Таким образом, методом твердофазной этерификации кукурузного крахмала лимонной кислотой получены химически модифицированные резистентные крахмалы 4 типа. В работе также исследована способность полученных резистентных крахмалов к набуханию и сорбции воды.

Список литературы

1. Compart J. et al. Customizing starch properties: A review of starch modifications and their applications //Polymers. – 2023. – Т. 15. – №. 16. – С. 3491.
2. Lei N. et al. Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study //International journal of biological macromolecules. – 2020. – Т. 147. – С. 109-116.
3. Wepner B. et al. Citrate starch—Application as resistant starch in different food systems //Starch-Stärke. – 1999. – Т. 51. – №. 10. – С. 354-361.

NEW EFFECTIVE Pd(II)/Fe(III) CATALYTIC SYSTEM IN THE HYDROALCOXYCARBONYLATION OF 1-OCTENE

Bulybayev M., Zhaksylykova G.

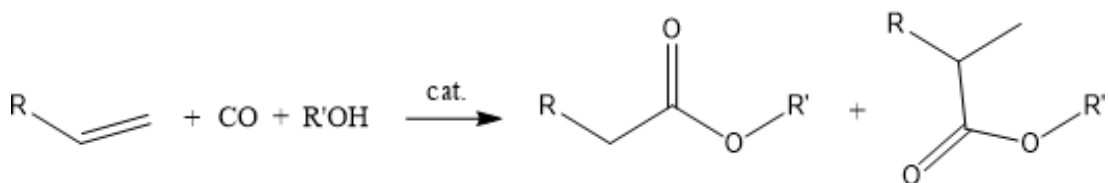
al-Farabi Kazakh National University

Scientific advisor: Ass. professor G. Zhaksylykova

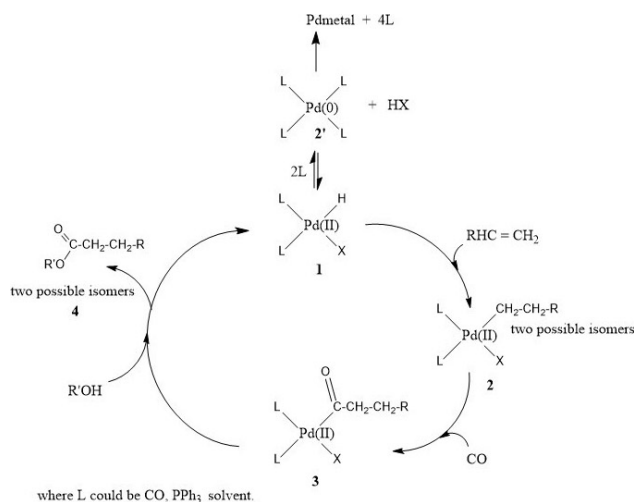
marat.bulybayev14@gmail.com

Introduction

In the today's chemical industry, the esters of carboxylic acid are considered high value-added fine chemicals representing one of the most widely used chemical compound in the world [1–4]. Their simple but versatile chemistry is used in applications as diverse as food essence, pharmaceuticals, plastics, resins, lubricants, paper, bio-fuel, in cosmetics and the personal care industry. The industrial production is still mostly based on the Fisher reaction [5-12], but an interesting alternative is represented by the catalyzed hydroalkoxycarbonylation of olefins, a high versatile and atom-efficient reaction.



Although several transition metal complexes can be used as catalyst (Ru, Pd, Ni or Co complexes), the most promising appear the Pd (II) complexes, in terms of conversion, selectivity and process conditions, as to allow industrial applications. As an example of hydroalkoxy-carbonylation, which has found industrial application, we can mention the Alpha process (developed by Lucite International), which produce methyl methacrylate through the reaction of formaldehyde with methylpropionate. The latter is produced, in the first step of such process, via hydromethoxycarbonylation of ethylene by using a Pd (II)-phosphine complex as catalyst precursor. The choice of the phosphine ligand plays a fundamental role in determining the catalytic activity of the Pd (II)- complex, but the co-presence in solution of an excess of the same ligand and of a Brönsted acid, is almost always needed, in order to obtain the performance required. In fact, the appropriate acidic strength and the coordinative properties of the Brönsted acid (e.g., p-toluenesulfonic acid, TsOH) favor the in-situ formation of active Pd-hydride species, whose decomposition to inactive Pd-metal is efficiently avoided by the presence in solution of the excess of the phosphine ligand (PPh₃) [9] (see Scheme 1).



Scheme 1 Reaction mechanism widely accepted in literature

Experimental

Catalytic reactions

The catalysis has been carried out in a batch reactor of ca. 60 mL provided with a magnetic stirrer. In a typical experiment, $1.50 \cdot 10^{-3}$ mmol of Pd (II) complex (for instance 1.46 mg of $[\text{Pd}(\text{TsO})_2(\text{PPh}_3)_2]$), together with the excess of triphenylphosphine (PPh_3) and the acid in a molar ratio $\text{Pd}(\text{II})/\text{PPh}_3/\text{AlCl}_3 = 1/12/100$ (mol/mol/mol) were added to 20 mL of solvent (methanol). In order to avoid catalyst deactivation, due to the presence of air, the reactor was carefully flushed with CO at room temperature with stirring. The reactor was then heated up to 393 K in ca. 10 min without stirring under a 0.5 MPa of CO pressure. At 393 K the pressure has been then adjusted to the desired value (typically 5.0 MPa of CO) and, while stirring, maintained constant by continuously supplying the CO from a reservoir throughout the experiment (for instance 3 h). At the end of the experiment, the reactor was quickly cooled and carefully depressurized at room temperature.

The reaction products have been detected and quantified by the GC and GC-MS analysis.

All the experiments have been repeated at least twice and the error analysis confirmed the reproducibility of the data with an error of $\pm 1\%$.

Results and discussion

Preliminary tests

The hydromethoxycarbonylation of some 1-olefins has been carried out in the preliminary tests by using the catalyst system $[\text{Pd}(\text{AcO})_2(\text{PPh}_3)_2]/[\text{PPh}_3]/\text{acid} = 1/12/100$ (mol/mol/mol). Table 1 (lines 1–5) shows that the Lewis acid (AlCl_3) is not active toward the hydromethoxycarbonylation of ethylene and propylene, whereas it leads to the best conversion of 1-octene and 1-decene (ca. 80 % molar conversion).

Moreover, the yield to linear isomer obtained with the $[\text{Pd}(\text{TsO})(\text{PPh})]/\text{FeCl}_3/\text{PPh}$ catalyst system (entry 4) is similar to the values reported in the literature. According to literature, Table 2 shows that the weakly coordinating ligands lead to the best catalytic activity (Table 2 lines 1–4). In addition, the influence of different phosphine ligands, in terms of relative nucleophilicity and steric properties, have been also tested substituting the phosphine in both the Pd (II) complex and in the solution as excess (Table 2 lines 5–10).

The results confirm that the optimum combination of the stereo-electronic effects is obtained with PPh_3 , according to the conclusion that more basic ligands disfavor the coordination of the nucleophilic alkene to the metal center, while with the less basic phosphines the alkene binds too strongly to the metal disfavoring the catalysis.

Table 1. Lewis acids tested in the hydroalcoxycarbonylation of 1-octene

No	Co-cat.	Olefin	Conv.* (%)	Linear ester (%)
1	AlCl_3	Ethene ^a	n.d.	/
2	AlCl_3	Propene ^a	trace	/
3	AlCl_3	1-hexene	30	65
4	AlCl_3	1-octene	80	68
5	AlCl_3	1-decene	78	60
6	TsOH	1-octene	95	80
7	SnCl_2	1-octene	20	75
8	YbOTf_3	1-octene	22	80
9	FeCl_3	1-octene	74	75
10	InCl_3	1-octene	23	60
11	LaCl_3	1-octene	58	63
12	PrCl_3	1-octene	77	65

13	YbCl ₃	1-octene	61	60
14	SmCl ₃	1-octene	73	61

Table 2. Influence of different Pd(II) precursor in the hydroalcoxycarbonylation

No	Catalyst precursor	TON ^a (mol/mol)	Linear ester (mol %)
1	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]	520	70
2	[Pd(AcO) ₂ (PPh ₃) ₂]	610	75
3	[PdBr ₂ (PPh ₃) ₂]	627	73
4	[Pd(TsO) ₂ (PPh ₃) ₂]	630	80
5	[PdCl ₂ [P(o-tolyl) ₃] ₂]	125	26
6	[PdCl ₂ [P(o-MeOPh) ₃] ₂]	32	22
7	[PdCl ₂ [P(m-tolyl) ₃] ₂]	520	55
8	[PdCl ₂ (PCy ₃) ₂]	12	71
9	[PdCl ₂ [P(p-tolyl) ₃] ₂]	500	70
10	[PdCl ₂ [P(p-F-Ph) ₃] ₂]	485	66

Run conditions: Pd(II) = 1.50 10⁻³ mmol, Pd(II)/P(PhX*) /FeCl = 1/12/100 (mol/mol/mol), V_{tot} = 20 mL, 1-octene/Pd(II) = 2000/1 (mol/mol), solvent = MeOH, V_{tot} = 20 mL, T = 393 K, P_{tot} = 5.0 MPa (CO), reaction time = 2 h. *

Phosphines used in the relative complexes as ligand. ^a Selectivity to esters (sum of branched and linear) > 99 % molar.

On the catalytic activity of the [Pd(TsO)₂(PPh₃)₂]/FeCl₃/PPh₃ system

The Fig. 1 shows the influence on the catalytic activity of FeCl₃ concentrations, compared to TsOH and AlCl₃. In all the cases, the addition of a co-catalyst is needed and the catalytic activity linearly increases by increasing the co-catalyst/Pd molar ratio following similar trends, even if some differences can be highlighted. For instance, at low concentration (co-catalyst/Pd = 10/1 mol/mol), the more efficient was TsOH (TON = 650 moles of esters/moles of Pd) respect to AlCl₃ (TON = 542) and FeCl₃ (TON = 466). On the other hand, at high concentration (co-catalyst/Pd > 400/1 mol/mol), the FeCl₃ led to the best performance (TON = 1200 moles of esters/moles of Pd) compared to TsOH (TON = 1150) and AlCl₃ (TON = 1100).

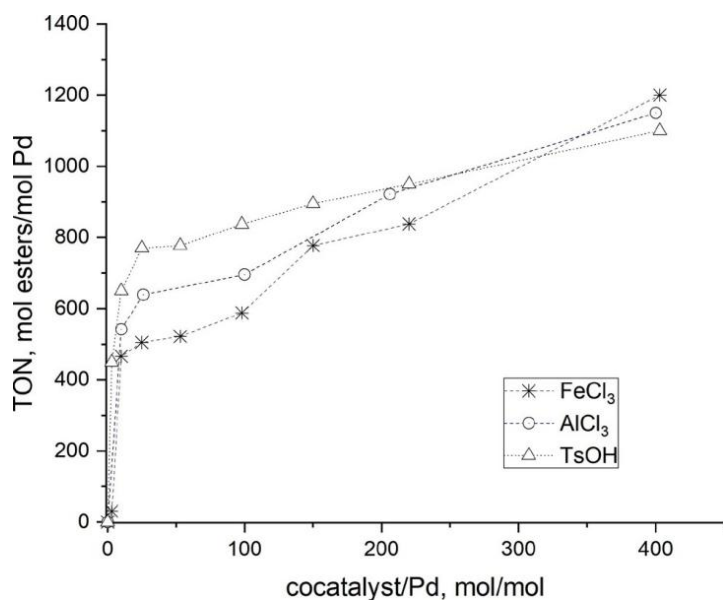


Fig. 1 Influence of co-catalyst on TON Run conditions: $[\text{Pd}(\text{TsO})(\text{PPh})] = 1.50 \cdot 10^{-3}$ mmol (1.46 mg), $\text{Pd}(\text{II})/\text{PPh} = 1/12$ solvent = methanol, $T = 393$ K, $P_{\text{tot}} = 5.0$ MPa (CO), reaction time = 2 h.

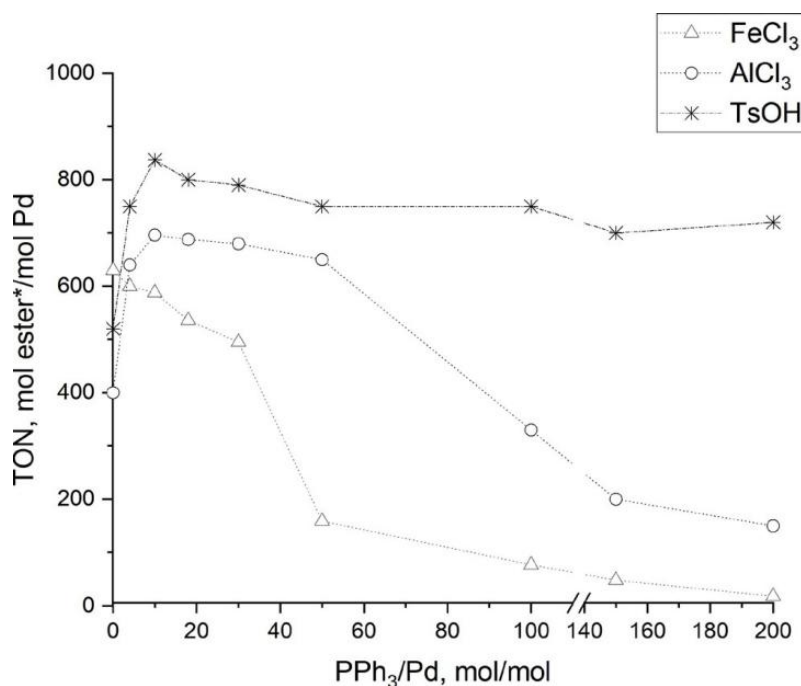


Fig. 2 Influence of PPh_3/Pd molar ratio on TON Run conditions: $[\text{Pd}(\text{TsO})(\text{PPh})] = 1.50 \cdot 10^{-3}$ mmol (1.46 mg), $\text{Pd}(\text{II})/\text{FeCl}_3 = 1/100$ (mol/mol), $V_{\text{tot}} = 20$ mL, $1\text{-octene}/\text{Pd}(\text{II}) = 2000/1$ (mol/mol), solvent = methanol, $T = 393$ K, $P_{\text{tot}} = 5.0$ MPa (CO), reaction time = 2 h. * PPh added in solution

However, by using AlCl_3 instead of TsOH , the TON increases up to a maximum value of ca. 700 (mol/mol) at PPh_3/Pd higher than 12/1 (mol/mol), after then it quickly decreases for $\text{PPh}_3/\text{Pd} > 100/1$ (mol/mol).

On the contrary, by using FeCl_3 , the TON linearly decreases by increasing the PPh_3/Pd molar ratio, through- out the range studied. This suggests that the increase of the PPh_3 concentration favors the formation of phosphine complexes also with Fe, which probably are less or not active as co-catalysts. According to this, the Fig. 2 shows that FeCl_3 was more active in absence of PPh_3 , lead-

ing to a TON of 630 (mol/mol). Such TON can be readily increased by increasing the FeCl₃/Pd molar ratio, reaching for instance ca.1300 (mol/mol) by using the FeCl₃/Pd = 400/1 (mol/mol).

In all the experiments in Figs. 1 and 2, no by-products were detected (selectivity to esters >99%) having a yield to linear ester of 80–82%, by using FeCl₃ and TsOH, and 65–70% by using AlCl₃.

Conclusion

The FeCl₃ results an effective and interesting substitute of the p-toluenesulfonic acid and AlCl₃ as promoter for the hydromethoxycarbonylation of 1-octene. The reaction takes place with the formation of two isomeric products of linear and branched structures without by-products. Under the best reaction conditions tested, the TON (sum of isomeric esters of linear and branched structures) reaches a value of ca.1300 (mol/mol) by using the FeCl₃/Pd = 400/1 molar ratio, with a yield towards the linear isomer of ca.80 %. Furthermore, the use of FeCl₃ as co-catalyst allows to carry out the phosphine-free reaction, avoiding the toxicity related problems.

References

1. ACC "2022 Guide to the Business of Chemistry", [pdf] American Chemistry Council, 2022. Available at: <https://www.american-chemistry.com/chemistry-in-america/data-industry-statistics/resources/2022-guide-to-the-business-of-chemistry> [Accessed: 27 May 2023]
2. Kalck, P., Urrutigoñy, M. "Recent improvements in the alkoxy-carbonylation reaction catalyzed by transition metal complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 431, pp. 110–121, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.02.007>
3. Li, J., Ren, W., Dai, J., Shi, Y. "Palladium-catalyzed regio- and enantioselective hydroesterification of aryl olefins with CO gas", *Organic Chemistry Frontiers*, 5(1), pp. 75–79, 2018. <https://doi.org/10.1039/c7qo00622e>
4. Skoda-Földes, R., Kollár, L. "Transition-Metal-Catalyzed Reactions in Steroid Synthesis", *Chemical Reviews*, 103(10), pp. 4095–4130, 2003. <https://doi.org/10.1021/cr020075g>
5. Skoda-Földes, R., Kollar, L. "Synthetic Applications of Palladium Catalysed Carbonylation of Organic Halides", *Current Organic Chemistry*, 6(12), pp. 1097–1119, 2002. <https://doi.org/10.2174/1385272023373699>
6. Malkar, R. S., Yadav, G. D. "Development of Green and Clean Processes for Perfumes and Flavors Using Heterogeneous Chemical Catalysis", *Current Catalysis*, 9(1), pp. 32–58, 2020. <https://doi.org/10.2174/2211544708666190613163523>
7. Sonawale, S. B., Katkar, D. J. "Synthesis of Perfumery Esters using Green Catalyst", *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR)*, 8(10), pp. c364-c366, 2021. Available at: <http://www.jetir.org/papers/JETIR2110247.pdf> [Accessed: 27 May 2023]
8. Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta, B. (eds.) "Polyesters and Polyamides", Woodhead Publishing, 2008. ISBN 978-1-84569-298-8 <https://doi.org/10.1533/9781845694609>
9. Scheirs, J., Long, T. E. (eds.) "Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters", John Wiley & Sons, Ltd, 2004. ISBN 9780471498568 <https://doi.org/10.1002/0470090685>
10. Zou, Y., Rojas-Pierce, M., Raikhel, N. V., Pirrung, M. C. "Preparation of methyl ester precursors of biologically active agents", *BioTechniques*, 44(3), pp. 377–384, 2008. <https://doi.org/10.2144/000112704>
11. Otera, J., Nishikido, J. "Esterification: Methods, Reactions, and Applications", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. ISBN 9783527322893 <https://doi.org/10.1002/9783527627622>
12. Sa, A. G. A., de Meneses, A. C., Hermes de Araújo, P. H., de Oliveira, D. "A review on enzymatic synthesis of aromatic esters used as flavor ingredients for food, cosmetics and pharmaceuticals industries", *Trends in Food Science & Technology*, 69, pp. 95–105, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.09.004>

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ / ПОСТЕРЫ

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСИММЕТРИЧНЫХ β -ДИКЕТОНАТОВ МАГНИЯ

Крутских С.С.^{1,2}, Кочелаков Д.В.¹, Пищур Д.П.¹, Викулова Е.С.¹, Зеленина Л.Н.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия,

krutskih.sophial@gmail.com

Нанесение покрытий методом осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы (МОСVD) в современном мире заняло свою нишу, и является исследуемой и популярной сферой. Данный процесс проводится путем термического разложения прекурсоров с определенными термодинамическими характеристиками.

Пленки оксидов (MgO) и фторидов магния (MgF₂), востребованные и используемые в различных отраслях, также удобно получать методом МОСVD. MgO используется в изоляционных и буферных слоях многослойных электронных/фотонных устройств [1], MgF₂ широко применяется для тонкослойной оптики и электронной техники [2].

Решающим элементом для успешного роста тонких пленок является наличие эффективных металлоорганических прекурсоров, которые могут обеспечить стабильное давление пара, т.е. поступление металлосодержащих веществ для разложения и последующего роста фазово-чистых пленок на подложках. Для осуществления МОСVD процессов часто используют β -дикетонаты металлов. Увеличение перфторалкильной цепи β -дикетонатного лиганда может способствовать понижению температуры плавления и увеличению летучести соединений. Поэтому целью данной работы был синтез и исследование таких комплексов магния.

Вместе с тем, в случае щелочноземельных металлов, конкретно магния, который имеет координационное число шесть, β -дикетонатные лиганды не могут насытить координационную сферу металла, и в итоге синтез осложнен процессами олигомеризации или координацией с растворителем, что, в свою очередь, приводит к высоким температурам плавления и снижению летучести. Введение нейтрального бидентатного лиганда, например, одного из диаминов (tmeda = (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂), решает проблему олигомеризации комплекса, но усложняет синтез конечного продукта, добавляя еще одну стадию (Рис. 1).

Новые комплексы магния с 1,1,1,2,2-пентафторгексан-3,5-дионатом (pfpac = CH₃C(O)CHC(O)C₂F₅⁻): [Mg(tmeda)(pfpac)₂] **1** и с 1,1,1,2,2,2,3,3-гептафторгептан-4,6-дионатом (hfbac = CH₃C(O)CHC(O)C₃F₇⁻): [Mg(tmeda)(hfbac)₂] **2** синтезированы по 2-х стадийной методике [1] (Рис. 1). Также были получены комплексы, образующиеся на промежуточной стадии синтеза: [Mg(H₂O)(EtOH)(pfpac)₂] **1'**; [Mg(H₂O)₂(hfbac)₂]·H₂O **2'**; [Mg(EtOH)₂(hfbac)₂] **2''**.

Выход конечного продукта ~84%.

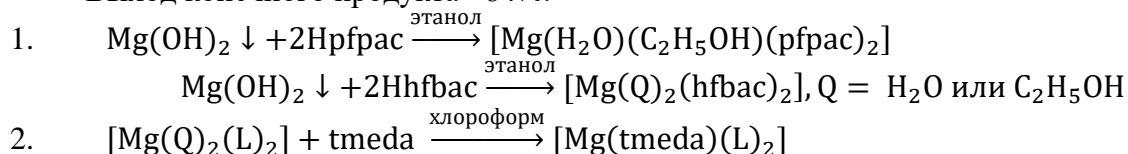
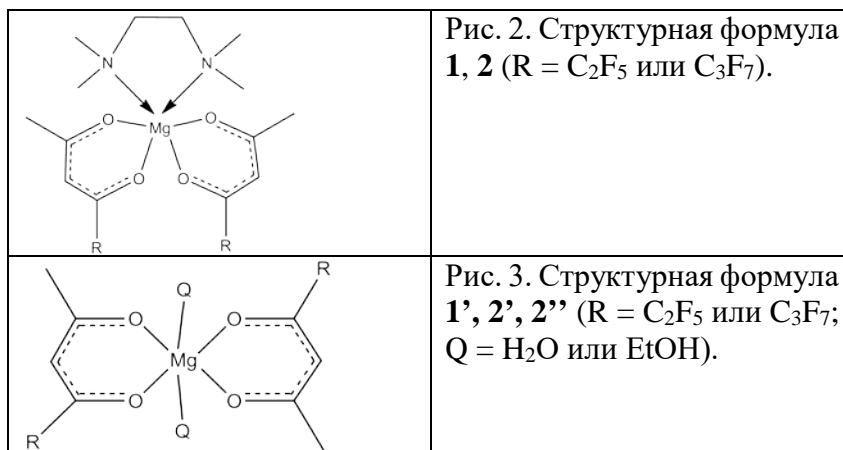


Рис. 1. 2-х стадийная схема синтеза.

При стандартных условиях, комплексы **1**, **1'**, **2'**, **2''** представляют собой кристаллы, а комплекс **2** жидкость. Все они охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, для твёрдых веществ проведены РФА и РСА; для **1** и **2** записаны спектры ЯМР. По данным проведенных анализов, комплексы **1**, **2**, **2'** представляют собой индивидуальные соединения с чистотой 99%, тогда как состав **1'** и **2''** изменяется со временем (лиганды спирта замещаются водой).

Структурные формулы комплексов представлены на рисунках 2 и 3.

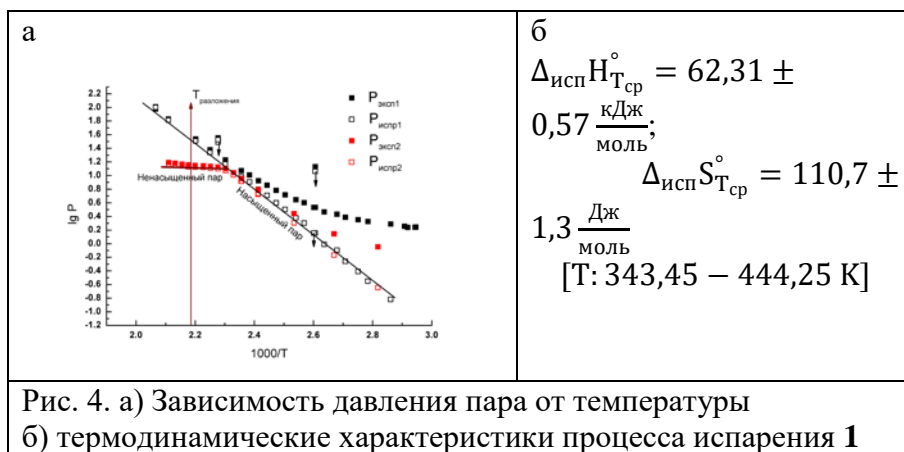


Строение молекул и упаковка комплексов **1'** и **2'** имеют сходства и различия. Комплекс **1'** кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. P-1, **2'** - в моноклинной сингонии, пр. гр. P2₁/c. В обеих молекулах анионы rfras и hfbac координированы стандартным бидентантно-циклическим образом, образуя шестичленные металлоциклы. Фторированные группы лигандов **1'** и **2'** расположены в трансположении, максимально удаленно друг от друга. Молекулы растворителя (вода или спирт) также находятся в транс-положении (углы QMgQ = 178° и 180° для **1'** и **2'**, соответственно). Длины связей Mg-O_w и Mg-O_{EtOH} **1'** отличаются на 0.016 Å, а длины связей Mg-O_{rfras} не эквивалентны (2.02, 2.04, 2.05, 2.09 Å). Для **2'** длины связей Mg-O_{hfbac} не эквивалентны, разница составляет 0.022 Å; связь со стороны фторированной группы больше связи со стороны метильной группы (2.069 Å; 2.046 Å), в случае аква-лигандов соответствующее расстояние Mg-O_w имеет промежуточное значение, в сравнении с парами длин связей Mg-O_{hfbac} (2.056 Å). Координационные полиэдры магния **1'**, **2'** представляют собой слабо искаженные октаэдры. Металлоциклы слабо изогнуты: углы перегиба по линии донорных атомов 15.5° и 18.2° для **1'**, и 12.4° для **2'**.

Термическое исследование выполнено методами ДТА/ТГ, ДСК и статической тензиметрии. ДТА/ТГ использовался для получения рядов летучести исследуемых комплексов. Методом ДСК изучены процесс плавления **1** (T_{пл} = 328.5 К; Δ_{пл}H = 33.2 кДж/моль) и процесс стеклования **2** (T_{ст} = 225.1 К, ΔC_p = 135.3 Дж/моль·К). Температурный процесс плавления промежуточных комплексов **1'**, **2'** изучен визуальным методом на столике Кофлера. Комплекс **1'** оказался более низкоплавким (T = 426 К), в сравнении с более фторированным комплексом **2'** (T = 439 К), что можно объяснить наличием более развитой сети межмолекулярных водородных связей в **2'**.

Для комплекса **1** проведено измерение давления насыщенного и ненасыщенного пара статическим методом с мембранными нуль-манометрами в широком интервале температур (Рис. 4а). Эксперименты проводились на тензиметрической установке с предельной ошибкой измерения давления 0.3 Торр, температуры – 0.5 К [3]. Определены области термической стабильности, впервые получены р-Т зависимость и термодинамические характеристики процесса испарения **1** (Рис. 4б).

Из данных по ненасыщенному пару комплекса **1** сделан вывод о переходе соединения в газовую фазу в виде мономера и по зависимости молекулярной массы газовой фазы от температуры найдена температура разложения (T_{разл.} = 450 К).



Полученные результаты будут использованы для определения условий парообразования при проведении MOCVD процессов получения пленок MgO и/или MgF₂.

Список литературы

1. Lian Wang, Yu Yang, Jun Ni, Charlotte L. Stern, Tobin J. Marks // Chem. Mater. 17 (2005) 5697-5704.
2. Maria E. Fragala, Roberta G. Toro, Patrizia Rossi, et al. // Chem. Mater. 21 (2009) 2062-2069.
3. Zelenina L., Chusova T., Sapchenko S., et. al. // JCT. 67 (2013) 128

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА С β -ДИКЕТОНАТНЫМИ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Барышева А.С.^{1,2}, Викулова Е.С.², Сухих Т.С.², Ильин И.Ю.², Пищур Д.П.²,
Морозова Н.Б.²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск 630073, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск 630090, Россия

Научный руководитель: Е. С. Викулова

a.barysheva.25@gmail.com

Применение серебра в виде наночастиц (AgNPs) и/или пленок востребовано ввиду характерных физико-химических свойств (высокая химическая активность, значительные тепло- и электропроводность, поверхностный плазмонный резонанс) и высокой биоцидной активности данного металла. AgNPs используются в печатных платах, для оптоэлектроники и визуализации, а также в катализе. Способность управлять антибактериальным действием материалов на основе серебра является значимым фактором, позволяющим создавать биоматериалы нового поколения. Это находит применение при совершенствовании медицинских имплантатов путем создания пленочных гетероструктур с благородными металлами, такими как золото, иридий, платина.

Для нанесения равномерных пленок/AgNPs на имплантаты вследствие их сложной формы перспективно использовать МОСVD (metal-organic chemical vapour deposition, химическое осаждение из газовой фазы металлорганических соединений). Однако этот метод пока мало распространен по причине крайне ограниченного набора прекурсоров Ag, эффективных для применения МОСVD, т.е. обладающих высокой летучестью, достаточной стабильностью при парообразовании и реакционной способностью. Один из возможных подходов заключается в сочетании различных типов лигандов, таких как нейтральные и анионные, в соответствующих комплексах.

Данная работа нацелена на проверку возможности использования N-донорных лигандов в качестве «дополнительных» для создания летучих β -дикетонатных прекурсоров серебра. Были получены комплексы Ag(I) с Q = bipy, mTPz (bipy – 2,2'-бипиридин, mTPz – три(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан) и β -дикетонатными лигандами L = hfac, tfac, hfbac (hfac – 1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандионат, hfbac – 1,1,1,2,3,3,3-гептафтор-4,6-гептандионат, tfac – 1,1,1-трифтор-2,4-пентандионат). Их состав, строение и термические свойства исследованы с помощью элементного анализа, РСА, ТГА и ДСК. Также изучены спектры ИК и ЯМР ¹H.

Комплексы с бидентатно-хелатирующим лигандом Q = bipy обладают стехиометрией Ag:Q:L = 1:1:1 (для L = hfac – ранее известный). Прямой синтез из AgNO₃ имеет существенный недостаток – образование [Ag(bipy)₂]⁺ в связи с конкурентной координацией, что ведет к низким выходам (< 45%) целевых продуктов. Для L = tfac был проверен альтернативный подход к синтезу: взаимодействие Q с Ag(L)(H₂O)_x, что позволило увеличить выход до 80%.

Исследование строения комплексов с Q = bipy показало, что характерно образование биядерных молекул, строение которых находится в зависимости от степени фторированности β -дикетонатного лиганда. Для L = hfac молекулы имеют наиболее планарную структуру и объединены укороченными контактами Ag...Ag/N (рис. 1а). При замене одной фторированной группы на метильную (от L = hfac к L = tfac (рис. 1б)) реализуется мостиковая связь через метиновые атомы углерода β -дикетоната в димере. С увеличением перфторалкильной цепи (от L = tfac к L = hfbac (рис. 1в)) происходит стабилизирование моноядерных молекул.

Найдено, что термическая стабильность соединений увеличивается в ряду L = hfac >> hfbac > tfac. ДСК-кривые представлены на рисунке 2. Рост перфторалкильной цепи (L = hfbac) приводит к существенному понижению температуры плавления комплекса (~60 К) вследствие уменьшения ядерности молекулы. Таким образом, полученный комплекс [Ag(bipy)(hfbac)] целесообразно использовать в МОСVD-процессах в качестве прекурсора для получения пленок и наночастиц серебра благодаря его относительным легкоплавкости и стабильности (до 395 К в конденсированной фазе).

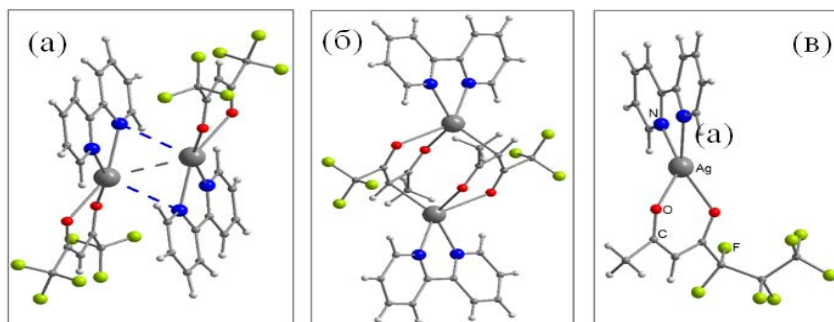


Рис. 1. Строение молекул комплексов $[Ag(bipy)(hfac)]_2$ (а), $[Ag(bipy)(tfac)]_2$ (б) и $[Ag(bipy)(hfbac)]$ (в) [1]. Контакты $Ag...Ag$ и $Ag...N$ показаны штриховыми линиями

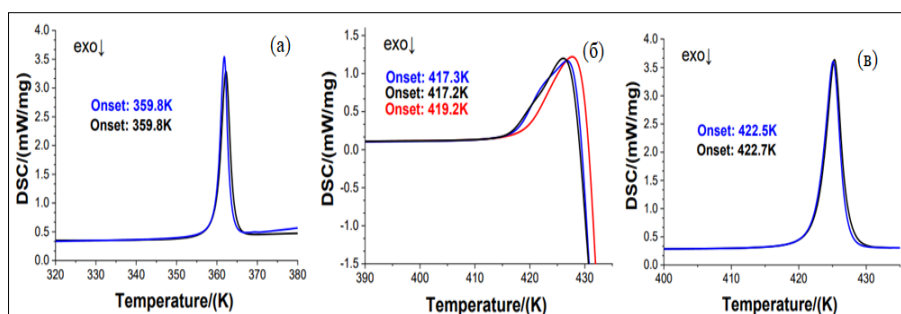


Рис. 2. Типичные кривые ДСК для процессов плавления комплексов $[Ag(bipy)(L)]_n$, $n = 1$, $L = hfbac$ (а); $n = 2$, $L = tfac$ (б), $hfac$ (в) [1]

В случае тридентатно хелатирующего лиганда $Q = mTPzM$, независимо от подхода к синтезу получают неоднородные продукты, содержащие $[Ag(mTPzM)_2](L)(H_2O)_x$ ($L = hfac$ (рис. 3), $tfac$). Отсутствие координации β -дикетонатного лиганда L может объясняться большим хелатным эффектом $mTPzM$.

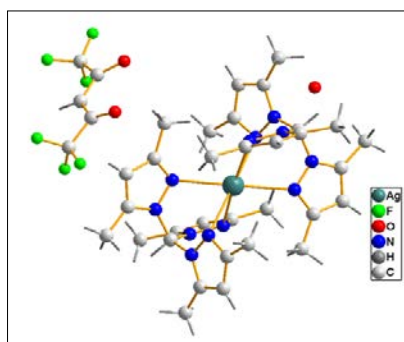


Рис. 3. Строение комплексов $[Ag(mTPzM)_2](L)(H_2O)_x$ на примере $L = hfac$ [1]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-15-00222-П.

Список литературы

1. Строение и термические свойства комплексов серебра с 2,2'-бипиридином и фторированными β -дикетонатными лигандами / Е. С. Викулова, Т. С. Сухих, А. С. Барышева [и др.] // Журнал структурной химии. – 2024. – Т. 65, № 3. – С. 123772.
- 2.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ MgO МЕТОДОМ МОСVD

Стригуновская А.В.^{1,2}, Рихтер Э.А.^{1,3}, Сухих Т.С.¹, Викулова Е.С.¹

¹ИНХ СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГТУ просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073

³НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

lina.strigunovskaya.02@mail.ru

Оксид магния (MgO) используется в качестве буферных слоев для выращивания сверхпроводящих или ферроэлектрических тонких пленок, а также в качестве диэлектрических, сенсорных, эмиссионных и оптических слоев. Для их получения привлекателен метод химического газофазного осаждения (МОСVD), благодаря возможности точного контроля состава и характеристик, а также высокой однородности формируемого покрытия, что особенно важно для непланарных носителей и объектов большой площади.

Для успешного роста пленок методом МОСVD необходимы высоколетучие и термически стабильные соединения магния (прекурсоры). Этим критериям удовлетворяют несколько классов комплексов металлов, в том числе β -дикетонаты, $M(R^1COCHCOR^2)_n$. Такие комплексы обычно обладают достаточной летучестью за счет молекулярного строения, стабильностью за счет хелатного эффекта, а их термические свойства варьируются путем модифицирования терминальных заместителей R^1 и R^2 . Однако для магния в таком лигандном окружении предпочтительное координационное число (КЧ) магния равно 6, в то время как два хелатирующие лиганда заполняют лишь 4 координационных позиции. Поэтому комплексы $[Mg(L)_2]_n$ являются олигомерами ($n = 2-3$), что уменьшает их летучесть и осложняет контроль состава газовой фазы в процессах осаждения.

Для решения этой проблемы эффективно использовать лиганды с объемными заместителями: при $R^1 = R^2 = tBu$ ($L = thd$) существует уже биядерный комплекс магния, вместо трехъядерного при $R^1 = R^2 = Me$. Настоящая работы развивает эту стратегию в двух направлениях:

(1) модификация объемного заместителя β -дикетоната введением гетероатома: $R^1 = tBu$ $R^2 = C(OMe)Me_2$ ($L = zis$).

(2) введение объемного заместителя в «дополнительный» нейтральный лиганд в комплексах $[Mg(Q)(thd)_2]$: $Q = tbbipy$ (4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин) или $bipy$ (2,2'-бипиридин).

Указанные новые соединения охарактеризованы с использованием методов элементного анализа и ИК-спектроскопии, а разнолигандный комплекс – также методом ПМР в $CDCl_3$. На столике Кофлера визуально определяли температуры плавления, термические свойства исследовали с помощью термогравиметрии.

Синтез β -дикетонатов магния (направление 1) осуществляли с помощью возгонки соответствующих аква-комплексов $[Mg(H_2O)_2(L)_2]$ ($L = zis$ и thd). Последние получали по реакции соответствующих β -дикетонов со свежесажженным $Mg(OH)_2$ в водно-спиртовой среде с выходами ~75% ($L = thd$) и 50% ($L = zis$). С помощью РСА показано, что оба комплекса биядерные, причем КЧ (Mg) = 5 и 6 (рис. 1). Однако строение молекул различно, поскольку одна метокси-группа участвует в координации (рис. 1). Комплекс с $L = thd$ более легкоплавкий (110 против 140°C) и несколько более летучий (рис. 2а).

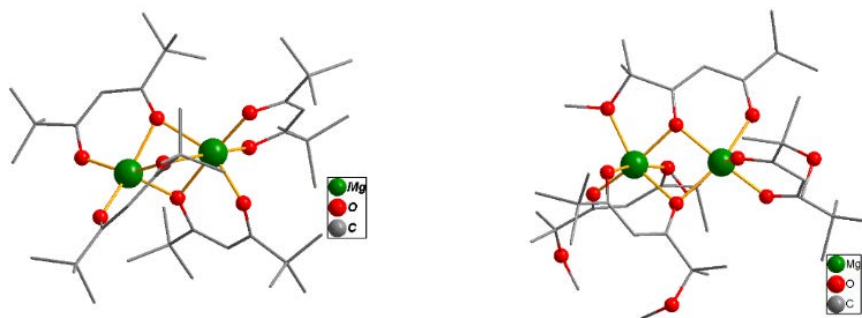


Рисунок 1. Структура комплексов $[Mg_2(thd)_4]$ и $[Mg_2(zis)_4]$.

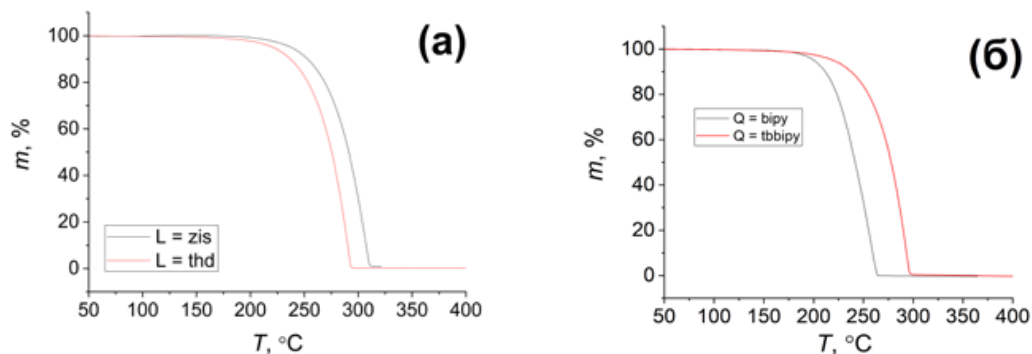


Рисунок 2. Кривые потери массы $[Mg_2(L)_4]$ ($L = thd, zis$) (а) и $[Mg(Q)(thd)_2]$ ($Q = tbbipy, bipy$) (б).

Синтез разнолигандных комплексов $[Mg(Q)(thd)_2]$ проводили путем замещения аква-лигандов в $[Mg(H_2O)_2(L)_2]$. Выходы $\sim 85\%$. Найдено, что введение tBu -группы в $bipy$ замедляет процесс кристаллизации, понижает температуру плавления комплекса (155 против $220^\circ C$), что может быть связано с невозможностью формирования стеккинг-взаимодействий в кристаллической упаковке. При этом летучесть несколько понижается (рис. 2б), что, по-видимому, объясняется увеличением молекулярного веса.

СИНТЕЗ МАГНИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ $MgMn_2O_4$

Кызласова Д.А.^{1,2}, Хуснутдинов В.Р.¹, Улихин А.С.¹, Уваров Н.Ф.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

Научный руководитель: канд. хим. наук А.С. Улихин

d.kyzlasova@g.nsu.ru

В настоящее время широко распространены литий-ионные источники тока, однако запасы лития в земной коре невелики. В качестве замены литий-ионных аккумуляторов рассматриваются магний-ионные. В отличие от других потенциально применимых металлов, магний относительно дешёвый и распространённый металл. Таким образом, использование магния и его соединений в источниках тока снижает затраты на производство. Другим весомым преимуществом является то, что катион магния двухзарядный, а значит при переносе одного иона магния будет перемещаться два электрона.

Одним из перспективных катодных материалов для магний-ионных аккумуляторов является магний-марганцевая шпинель ($MgMn_2O_4$). Из литературных данных известно, что ионы магния обратимо интеркалируются/деинтеркалируются из $MgMn_2O_4$ [1]. Показано, что при плотности тока в 100 мА/г удельная ёмкость ячейки с $MgMn_2O_4$ в качестве активного материала катода после 40 циклов заряда/разряда составила 157,7 мАч/г. Даже по истечению 500 циклов и высокой плотности тока 500 мА/г ёмкость остаётся стабильной на уровне 76 мАч/г [2].

Существует несколько методов синтеза этого материала: метод Печини, золь-гель синтез, метод соосаждения и др. Золь-гель синтез и метод Печини хоть и позволяют получить вещество с однородной морфологией, однако они достаточно трудоёмки и более ресурсозатратны, по сравнению с методом соосаждения. В работе было проведено исследование зависимости фазового состава продуктов взаимодействия от условий синтеза и способов формирования реакционной смеси. Использовались методы гомогенизации и одновременного измельчения исходных реагентов с помощью бисерной мельницы вертикально-погружного типа, а также соосаждение с последующей термической обработкой реакционных смесей. Полученные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа, их морфология изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Распределение частиц по размерам исследовано методом лазерного светорассеяния.

Работа выполнена в рамках Госзадания №121032500065-5

Список литературы:

1. Cabello M. и др. Electrochemical and chemical insertion/deinsertion of magnesium in spinel-type $MgMn_2O_4$ and λ - MnO_2 for both aqueous and non-aqueous magnesium-ion batteries // CrystEngComm. 2015. Т. 17. № 45. С. 8728–8735.
2. Huang L. и др. Recovery of manganese as spinel $MgMn_2O_4$ cathode material from electrolytic manganese residue by Na_2CO_3 hydrothermal-roasting process // Separation and Purification Technology. 2024. Т. 336. С. 126248.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА И ТЕТРАФТОРБОРАТА ЛИТИЯ

Федоров Н.А., Уваров Н.Ф.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
f-nikita08@mail.ru

В настоящее время литиевые батареи широко используются в портативных электронных устройствах, электромобилях, различных накопителях энергии и других областях благодаря высокой плотности энергии и длительному сроку службы. Однако вследствие образования и роста литиевых дендритов, приводящих к риску короткого замыкания при использовании жидких электролитов, существенно усложняют дальнейшую разработку и ограничивают их применение. Альтернативным решением может быть замена жидкого электролита твердым полимерным электролитом [1].

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. Так в работе Haocheng Zhao и др. [2] был синтезирован преполимер смешиванием толуолдиизоцианата 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. В результате было получено полимерный электролит с проводимостью $9,6 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Помимо этого полимерный электролит обладал хорошей цепной гибкостью и термостабильностью.

В настоящей работе проведены синтез и исследование полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера и солей лития. Полимерные твердые электролиты получали из полиуретанового эластомера ПФЛ 100, полимеризованного с помощью аминного отвердителя МОСА, набуханием растворами соли лития LiBF_4 в N-метилпирролидоне при различной концентрации соли лития. Установлено, что эффект набухания уменьшается с увеличением концентрации соли. Показано, что ионная проводимость полимерных электролитов достигает максимума $6-8 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$ при 5 мас. % соли лития при комнатной температуре.

Были определены растворители, в которых происходит набухание данного полиуретанового эластомера и которые в дальнейшем могут быть использованы для введения различных солей лития в полиуретановый эластомер или влиять на конечные свойства полимерного электролита, используя комбинацию растворителей.

Работа проведена в рамках Государственного задания по теме № 121032500065-5.

Список литературы

1. R.C. Agrawal and G.P. Pandey, J. Phys. D. Appl. Phys. 41, (2008).
2. Haocheng Zhao, Weixuan Zhang, Xu Yin, Yuling Wu, Chao Du, Weigang Zhao, Li Zhaoab, Cuirong Liu. Conductive polyurethane elastomer electrolyte (PUEE) materials for anodic bonding. The Royal Society of Chemistry RSC Adv., 2020, 10, 13267

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ Ag-AgI-Al₂O₃ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Иванников В.В.¹, Уваров Н.Ф.^{1,2}

¹ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
vladimirivannikov7488@gmail.com

Выявление и лечение сердечно-сосудистых заболеваний невозможны без применения современных методов, например, электрокардиография, а также другие методики медицинской диагностики. Основой в этих методах является биосенсоры [1]. В настоящей работе в качестве материалов для биосенсоров предполагается использовать композитные материалы на основе трехфазных систем Ag - оксидная матрица - AgI. Металлическое серебро не токсично, не подвержено коррозии в контакте с живой тканью, а также обладает бактерицидными свойствами. Твердые электролиты на основе AgI с проводимостью по ионам серебра являются химическими аналогами хлорида серебра, используемого в биосенсорах [2]. В контакте с металлическим серебром соединения серебра образуют электроды второго рода, обладающие стабильным значением электродного потенциала. При этом иодид серебра, обладает гораздо более высокой проводимостью при комнатной температуре, что позволит существенно увеличить качество измеряемого биопотенциала. Введение оксида позволяет дополнительно увеличить проводимость иодида серебра за счет влияния границ раздела фаз на транспортные свойства ионной соли [3, 4]. В качестве оксидной добавки был выбран нанокристаллический оксид алюминия. Создание композита приведет к резкому увеличению ионной проводимости иодида серебра, к уменьшению электродного сопротивления. Целью настоящего проекта является получение трехфазных композитных материалов Ag-AgI-Al₂O₃ в широком диапазоне составов и исследование их электропроводности.

Композиты были получены смешиванием порошков серебра, иодида серебра и оксида алюминия в ступке с последующим прогревом в сушильном шкафу при 250 °С в течение 2 часов. В качестве оксида алюминия был взят образец носителя катализаторов ИКТ-02, представляющий собой α-Al₂O₃ с удельной поверхностью 200 м²/г, предварительно прогретый при 600 °С. Из прогретых образцов методом холодного прессования при давлении 50 Мпа были получены таблетки с серебряными металлическими электродами, на которых проводились электрические измерения.

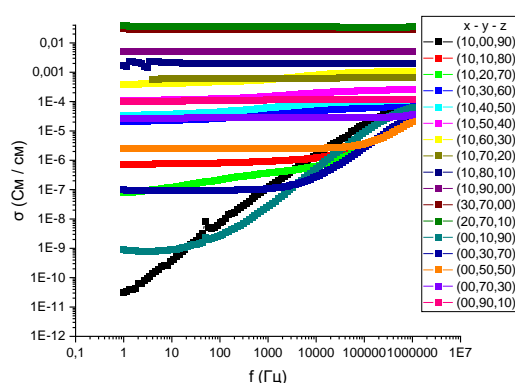


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости от частоты для композитов $x\text{Ag} - y\text{AgI} - z\text{Al}_2\text{O}_3$ различного состава

Импедансные измерения были проведены на приборе MFIA Impedance Analyzer Precision LCR Meter (Zurich Instruments, Швейцария) в диапазоне частот 1 Гц – 1 МГц. Результаты измерений представляли собой значения частоты переменного поля f (Гц), действительной Z'

(Ом) и мнимой Z'' (Ом) составляющей импеданса при каждой частоте. Значения удельной проводимости σ (См/см) рассчитывались по формуле

$$\sigma = \frac{1}{Z'} \cdot \frac{L}{S} \quad (1)$$

где Z' - активная составляющая импеданса образца в области частот, при которых проводимость не зависит от частоты, S - площадь образца, L - толщина таблетки.

Зависимость удельной проводимости от частоты и от объемной доли компонентов композита представлена на рисунке 1 и 2 соответственно. Результаты измерения показали, что наиболее высокие значения проводимости наблюдаются у составов 40Ag - 40AgI - 20Al₂O₃, 60Ag - 0AgI - 40Al₂O₃ и 40Ag - 60AgI - 0Al₂O₃ (где цифрами обозначена объемное процентное содержание компонентов). Самой низкой проводимостью обладают образцы 20Ag - 0AgI - 80Al₂O₃, 0Ag - 20AgI - 80Al₂O₃.

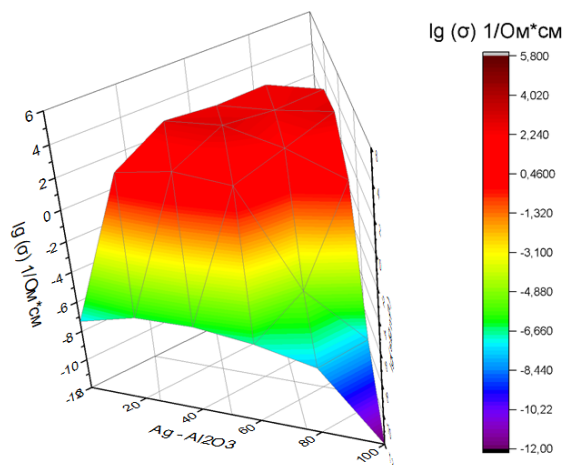


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости от объемной доли компонентов композита.

Показано, что для композиций с низким содержанием металлического серебра, проводимость является преимущественно ионной (за счет ионов Ag⁺). При этом наблюдается нелинейное изменение проводимости в зависимости от концентрации оксида алюминия Al₂O₃. Это обусловлено тем, что ионная проводимость в композитах осуществляется вдоль границ раздела фаз AgI/Al₂O₃ [4].

На следующем этапе работы будут продолжены работы по исследованию транспортных свойств тройной системы Ag - AgI - Al₂O₃, на основании которых будут выбраны наиболее перспективные составы для использования в кардиографических сенсорах.

Литература

1. N. Meziane, J. G. Webster, M. Attari, A. J. Nimunkar, Dry electrodes for electrocardiography *Physiol. Meas.* 34 (2013) R47–R69.
2. I.A. Malbakhova, A.I. Titkov, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin / Synthesis of graphite/Ag/AgCl nanocomposite electrode materials // *Materials Today: Proceedings*, 2020, V.25, pp. 398-400.
3. Uvarov N.F., Vaněk P., Savinov M., Železný V., Studnička V., Petzelt J. Percolation effect, thermodynamic properties of AgI and interface phases in AgI-Al₂O₃ composites. *Solid State Ionics*, (2000) 127 (3), pp. 253-267.
4. Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск, Изд. СО РАН, 2008, 256 с.

ПОЛУЧЕНИЕ β - Bi_2O_3 ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ТЕРМОЛИЗОМ ТВЕРДЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Тимакова Т.Е.^{1,2}, Панов Е.Д.^{1,2}, Тимакова Е.В.^{1,2}, Афонина Л.И.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Научный руководитель: Е.В.Тимакова, к.х.н., доцент

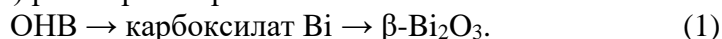
timakova.2021@stud.nstu.ru

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 [1]. Соединение является полупроводником и может поглощать видимый свет эффективнее, чем TiO_2 .

Для получения наноразмерных и мелкокристаллических порошков тетрагонального β - Bi_2O_3 предложены различные методы. Используются методы непосредственного окисления металлического висмута при 300°C на воздухе, например, полученного гидротермальным методом при восстановлении $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии D-фруктозы и этиленгликоля. С использованием специальной техники осуществляют окисление паров металла, метод электровращения, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также синтез с помощью системы металлоорганического химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). Применяются синтезы в растворе, основанные на обработке $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ горячим раствором NaOH в присутствии ПАВ. Наибольшая доля приходится на методы разложения твердых прекурсоров. В качестве твердых прекурсоров используются гидроксид и гидроксооксид висмута составов $\text{Bi}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, комплексы висмута с этандиолатом ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^-$) и глицерином $\text{Bi}(\text{CH}_2\text{O}-\text{CHO}-\text{CH}_2\text{O})$, аморфные прекурсоры, имеющие в своем составе полиядерные висмутовые оксокластеры: $[\text{Bi}_{22}\text{O}_{26}(\text{OSiMe}_2\text{tBu})_{14}]$ ($\text{Me}=\text{CH}_3$, $\text{Bu}=\text{C}_3\text{H}_7$), $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{NO}_3)_{20}(\text{DMSO})_{28}](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{X}$, $[\text{Bi}_{38}\text{O}_{45}(\text{OMc})_{24}(\text{DMSO})_9] \cdot 2\text{X} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{OMc}=\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_5$), ($\text{X}=\text{DMSO}$), $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Пожалуй, наиболее часто используемыми прекурсорами являются оксокарбонат висмута состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, синтез которого осуществляют как методами осаждения, так и гидротермальными методами, и оксалаты висмута различного состава [2].

Преимуществами оксалатных прекурсоров являются простота их синтеза осаждением из растворов, в том числе и оксалатов висмута из азотнокислых растворов, вследствие малой растворимости практически всех солей щавелевой кислоты, а также выделение в процессе термолиза в качестве газообразных продуктов только оксидов углерода и воды [3]. Недостатком метода осаждения оксалатов висмута является соосаждение примесных висмуту металлов, если для приготовления растворов использовать металлический висмут марки Ви 1 (ГОСТ 10928-90 с содержанием висмута 98,3%). Поэтому для синтеза твердых прекурсоров высокой чистоты, используемых для получения β - Bi_2O_3 в результате окислительного термолиза, следует рассматривать следующую схему, основанную на обработке основных нитратов висмута (ОНВ) раствором карбоновой кислоты:



Наличие в структуре основных нитратов поликатионов с высоким зарядом обеспечивает электростатическое отталкивание положительно заряженных катионов сопутствующих металлов в объеме раствора, благодаря этому при гидролизе азотнокислых растворов, содержащих примеси металлов, достигаются высокие значения коэффициентов очистки висмута от них с образованием основных нитратов. Это позволяет использовать для приготовления технологических растворов более дешевое висмутсодержащее сырье, например, металлический висмут марки Ви 1. Гидролиз при повышенной температуре не менее 60°C позволяет получать легко фильтруемый осадок моногидрата гексанитрата тетрагидрокси-тетраоксо-гексависмута (III) состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ОНВ), который

является высокочистым соединением и может быть использован для синтеза карбоксилатов по схеме (1) [4].

Полученный $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обрабатывали растворами щавелевой, салициловой и DL-винной кислоты. Оптимальными условиями получения основного оксалата $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, оксид-салицилата $\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)$ и DL-тартрата висмута $\text{DL-BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ является температура 70°C и молярное отношение карбоксилат-ионов к висмуту n в системе 1.05–1.1. Составы полученных прекурсоров подтверждены методом рентгенофазового анализа РФА).

Согласно данным термического анализа, процесс термолиза основного оксалата висмута $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ в окислительной атмосфере (Ar/O_2 80/20) характеризуется наличием одной экзотермической стадии реакции окисления/разложения в достаточно низком интервале температур ($260\text{--}310^\circ\text{C}$). Термолизом в атмосфере воздуха образцов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, синтезированных из ОНВ, при температуре 280°C в течение 4 ч получены образцы тетрагонального $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Данные СЭМ указывают на образование псевдоморфозы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при окислительном термолизе $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$.

В окислительной атмосфере на ДСК кривой оксид-салицилата висмута $\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)$ наблюдается незначительный эндоэффект с минимумом при 290°C , сопровождающийся по данным масс-спектрометрии выделением воды ($m/z = 18$) и углекислого газа ($m/z = 44$). Дальнейший экзоэффект реакции окисления/разложения наблюдается в широком интервале температур ($310\text{--}410^\circ\text{C}$). Процесс также сопровождается выделением H_2O и CO_2 , на сложность процесса окислительного термолиза указывает наличие в газообразных продуктах термолиза фенола ($m/z = 94$), а также выделение CO_2 в интервале температур $410\text{--}550^\circ\text{C}$ при отсутствии других газов, что, по-видимому, связано с окислением образовавшегося в процессе термолиза углерода. Монофазный $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ получен нами при выдерживании образцов оксид-салицилата $\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)$ при температуре 200°C в течение 10 ч и последующего выдерживания 8 ч при 300°C .

Согласно данным термического анализа, термолиз образца $\text{DL-BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ в атмосфере Ar/O_2 протекает в одну стадию, на кривой ДСК которой соответствует экзоэффект с максимумом при 270°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 $\text{DL-BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ выдерживали в атмосфере воздуха в течение 6 ч при 280°C . Согласно данным РФА, получена смесь α - и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с металлическим висмутом. При уменьшении температуры ($240\text{--}270^\circ\text{C}$) и увеличении времени выдержки (до 12 ч) получается также смесь указанных веществ. При выдерживании образца $\text{DL-BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ при температуре 200°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 $\text{DL-BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ первоначально выдерживали в течение 6 ч при 220°C , а затем – 6 ч при 270°C .

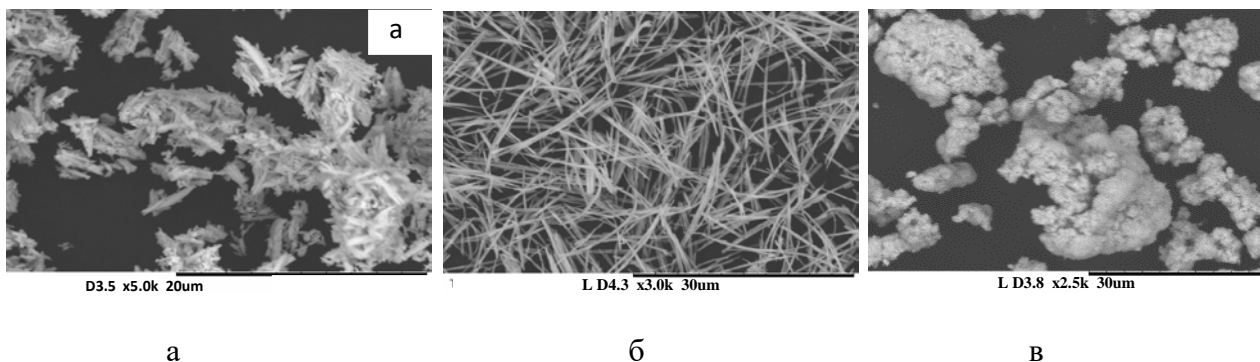


Рис. 1. СЕМ изображения образцов β - Bi_2O_3 , полученных окислительным термолизом $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (а), $\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)$ (б) и $\text{DL-BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6$ (в)

Согласно данным СЕМ, все полученные образцы β - Bi_2O_3 наследуют облик исходного прекурсора и являются мелкокристаллическими порошками.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_24 и ИХТТМ СО РАН 121032500064-8.

Список литературы

1. Phase-controlled synthesis of bismuth oxide polymorphs for photocatalytic applications / T. Selvamani [et al.] // Mater. Chem. Front. 2018. V. 2, N. 9. P. 1664–1673. doi.org/10.1039/C8QM00221E
2. $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ oxalates thermal decomposition revisited. Formation of nanoparticles with a lower melting point than bulk bismuth / P. Roumanille, V. Baco-Carles [et al.] // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56. N 16. P. 9486-9496. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b00608
3. L'vov B.V. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of nickel, manganese, silver, mercury and lead oxalates // Thermochim. Acta. 2000. Vol. 364. P. 99-109. doi 10.1016/S0040-6031(00)00629-8
4. Daminov A., Yukhin Y., Naydenko E. Processing of nitrate solutions for the preparation of basic bismuth nitrate and oxide // Theor Found Chem. 2020. V. 54. P. 1020-1025. doi.org/10.1134/s0040579520050097

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Синельникова Ю.Е.

Новосибирский государственный технический университет,
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Научный руководитель: д.х.н. Н.Ф. Уваров
yulya.sinelnikova.96@bk.ru

Мезопористые углеродные материалы — это перспективные и многообещающие материалы с уникальными свойствами. Они обладают особой структурой, хорошей электропроводностью, химической инертностью, термостабильностью и высокой площадью поверхности. Благодаря всем этим свойствам мезопористые углеродные материалы могут использоваться как каталитические носители, в качестве адсорбентов, для очистки сточных вод, для доставки лекарственных средств и в электрохимических устройствах, в том числе в суперконденсаторах.

Суперконденсаторы — это устройства накопления энергии, которые обеспечивают высокую плотность мощности и обладают большой удельной ёмкостью. Энергия, аккумулируемая в суперконденсаторах на основе углеродных материалов, зависит от структуры пор и удельной площади поверхности электродов, стабильности напряжения и ионной проводимости электролита. Высокую ёмкость суперконденсаторов может обеспечить введение мезопористых углеродных материалов в углеродные материалы.

Мезопористые углеродные материалы могут быть получены путем активации [1], темплатным методом [2], путем карбонизации [3] и каталитической активации с использованием ионов металлов [4]. В данной работе для синтеза мезопористых углеродных материалов будет использован темплатный синтез с твердым темплатным агентом, поскольку данным методом возможно получать пористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью, при этом контролирую размер и форму образующихся пор.

В качестве прекурсоров в данной работе были использованы фенолформальдегидная смола и цитрат магния, который в свою очередь был предшественником темплатного агента. В ходе работы были получены серии образцов, в которых менялись соотношения фенолформальдегидная смола: цитрат магния от 0:10 до 10:0. Также было рассмотрено влияние среды и температуры пиролиза на такие конечные свойства углеродных материалов, как удельная поверхность, размер пор и удельная ёмкость.

Работа выполнена в рамках Тематического плана НИР НГТУ №ТП-ХХТ-1_24.

Список литературы

1. Effect of some process parameters on the main properties of activated carbon produced from peat in a lab-scale process / D. Bergna, T. Hu, H. Prokkola, H. Romar, U. Lassi // Waste Biomass Valoriz. – 2020. – Vol. 11. – P. 2837–2848.
2. Synthesis of mesoporous carbon spheres via a soft-template route for catalyst supports in PEMFC cathodes / H. Javed, S. Pani, J. Antony, M. Sakthivel, J. F. Drillet // Soft Matter. – 2021. – Vol. 17. – P. 7743–7754.
3. Liang C, Li Z., Dai S. Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. Angew // Chem. Int. Ed. Engl. – 2008. – Vol. 47. – P. 3696–3717.
4. Kyotani T. Control of pore structure in carbon // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 269–286.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗОВ BiFeO_3 И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ

Ягодина И.В.^{1,2}, Тимакова Т.Е.^{1,2}, Тимакова Е.В.^{1,2}

¹ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Научный руководитель: к.х.н., доцент Е.В. Тимакова

irina.yagodina77@gmail.com

Интерес к системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ обусловлен широким спектром применения образующихся оксидных материалов. Феррит висмута состава BiFeO_3 является наиболее перспективным для практического применения мультиферроиком, проявляя сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочения при комнатной температуре. В данной системе в состоянии стабильного равновесия образуются три промежуточные фазы: плавящееся инконгруэнтно соединение со структурой силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ($\text{Bi}_{26-x}\text{Fe}_x\text{O}_{39}$), инконгруэнтно плавящийся феррит висмута состава BiFeO_3 и третий инконгруэнтно плавящийся феррит – $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Диссоциация формирующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ фаз имеет место, как в твердом состоянии, так и в расплаве, что существенно осложняет процесс получения монофазного BiFeO_3 [1].

Анализ литературных источников позволяет выделить несколько наиболее четко сформированных направлений синтеза BiFeO_3 .

Достаточно много работ посвящено твердофазным синтезам BiFeO_3 . В качестве исходных веществ используют Bi_2O_3 и Fe_2O_3 , которые предварительно подвергают смешению в шаровых мельницах, достигая при этом наибольшей площади соприкосновения реагирующих веществ, прессуют полученную смесь в таблетки и подвергают термообработке. Аналогичный метод применяли при использовании в качестве сырья $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Режимы термообработки для смеси оксидов составляли 800–850 °С, а смеси нитратов 400–600 °С. В некоторых способах осуществляли промывку от примесей других ферритов разбавленным раствором азотной кислоты. Также в ряде работ показана возможность синтеза BiFeO_3 из соответствующих оксидов механохимическим методом без дополнительных стадий кристаллизации.

Предложен синтез наночастиц феррита висмута из соосажденных гидроксидов термолизом в температурном интервале 460–520(±40)°С. Для получения смеси гидроксидов использовали нитраты соответствующих металлов и раствор NH_4OH . В качестве осадителя также использовали раствор гидроксида натрия [2], полученная смесь также подвергалась термообработке: после дегидратации гидроксидов при 400–450 °С, образование BiFeO_3 происходит при 490 °С.

Ряд работ посвящен синтезу наночастиц BiFeO_3 методом растворного горения [3]. В качестве реагентов в данных методах использовался $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а в качестве органического топлива винная кислота, сахароза или глицин. Исходную композицию готовили растворением эквимольной смеси нитратов в дистиллированной воде с добавлением азотной кислоты, в полученный раствор добавляли органическое топливо в определенных соотношениях, которую термостатировали при повышенной температуре до изменения окраски вследствие комплексообразования. Выпаривание раствора при 240 °С приводит к его самовоспламенению. Полученный в результате практически полного выгорания порошок подвергали термолизу. Так, показано, что при использовании глицина оптимальная температура образования BiFeO_3 лежит в диапазоне 450–550 °С, а при использовании винной кислоты и сахарозы после термообработки при 550 °С независимо от топливного компонента в исходной смеси формируется фаза BiFeO_3 .

Значительное число работ посвящено получению мелкокристаллических и наноразмерных порошков BiFeO_3 гидротермальным способом [4]. Традиционно используемыми для синтеза веществами являются $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, которые растворяют в растворе KOH . В некоторых работах смесь подвергали ультразвуковой

обработке, а затем помещали в автоклав для осуществления реакции. Исследования проводили в зависимости от концентрации КОН с различной продолжительностью изотермической выдержки при температурах 160–200 °С. Также, вместо нитрата висмута использовалась аммонийная форма цитрата висмута. В некоторых работах для гидротермального синтеза предварительно осуществляют получение прекурсора, в том числе и при обработке раствора нитратов щелочными растворами КОН, NaOH или NH₄OH. Прекурсор затем помещают в автоклав с щелочным раствором и подвергают термообработке. В ряде работ на стадии получения прекурсора в качестве источника ионов железа использовали FeCl₃·6H₂O.

При синтезе наночастиц ViFeO₃ золь-гель методом также используют в качестве исходных веществ Vi(NO₃)₃·5H₂O и Fe(NO₃)₃·9H₂O, традиционно используемыми веществами являются лимонная и винная кислоты, а также этиленгликоль [4].

В отдельную группу стоит выделить так называемые низкотемпературные методы, основанные на термообработке прекурсора. В работе [5] было синтезировано соединение состава ViFe(C₂O₄)₃·3H₂O. Синтез проводили в водном растворе, содержащем нитраты железа и висмута, этиленгликоль и 2 М азотную кислоту при молярном отношении 1:1:3:2, в течение 30 мин при 100 °С. Монофазный ViFeO₃ получали нагреванием ViFe(C₂O₄)₃·3H₂O при 480–550 °С. Ранее в работе Лисневкой И.В. и Петровой А.В. указывалось на возможность синтеза ViFeO₃ при 500 °С из ViFe(C₂O₄)₃, полученного по схожей методике, при использовании вместо этиленгликоля поливинилового спирта. Также описываются методы получения рентгеноаморфного прекурсора при выпаривании раствора нитратов висмута и железа в 2 М азотной кислоте при добавлении в него щавелевой кислоты. В этом случае синтез осуществляли в течение 2 ч при 600 °С. Казакова А.В. с соавторами получили ViFeO₃ при отжиге прекурсора в течение 1 ч при температуре 300 °С. В качестве промежуточного прекурсора синтеза целевого продукта ими использовался свежеприготовленный (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃]. К нему добавляли водную суспензию, содержащую Vi(NO₃)₃, компоненты перетирались, после удаления из системы воды, смесь подвергалась термообработке.

Таким образом, для синтезов ViFeO₃ чаще всего используют средний нитрат состава Vi(NO₃)₃·5H₂O, процесс получения которого сложен и многостадийен. Он включает в себя гидролитическую переработку азотнокислого раствора висмута с получением промежуточного продукта [Vi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O, при последующей обработке которого 13 М азотной кислотой кристаллизуется Vi(NO₃)₃·5H₂O. Поэтому представляет интерес разработка способов получения ViFeO₃ непосредственно с использованием основного нитрата висмута состава [Vi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O. Данное соединение получают путем гидролитической переработки при 60 °С азотнокислых растворов висмута. Если использовать для приготовления технологического раствора металлический висмут марки Ви 1 (ГОСТ 10928-90 с содержанием висмута 98,3%), то при гидролитическом осаждении из такого раствора основного нитрата [Vi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O осуществляется эффективная очистка от сопутствующих висмуту примесных металлов. [Vi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O является высокочистым соединением и может быть в дальнейшем использован в качестве прекурсора для синтеза функциональных материалов высокой чистоты.

Стоит отметить, что в общем объеме литературных данных, касающихся способов получения ViFeO₃, в работе китайских исследователей за 2009 г описывается метод получения наночастиц ViFeO₃ золь-гель методом, где в качестве исходного соединения, содержащего катионы висмута, использовали основной нитрат. Таким образом, разработка способов получения ViFeO₃ с использованием основных нитратов является актуальной и перспективной задачей для висмутового материаловедения.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_24 и ИХТТМ СО РАН 121032500064-8.

Список литературы

1. Оксидные соединения системы оксид висмута (III)-оксид железа (III) I. Получение и фазовые равновесия / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Л.Т. Денисова, В.П. Жерб, В.М. Скориков // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2012. №3. С. 146-167.
2. Роль условий соосаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического BiFeO_3 / О.В. Проскурина, А.Н. Соколова, А.А. Сироткин, Р.Ш. Абиев, В.В. Гусаров // Журнал неорганической химии. 2021. №2. С. 160-167. doi 10.31857/S0044457X2102015X
3. Магнитные характеристики нанокристаллических материалов на основе BiFeO_3 , синтезированных методом растворного горения / Н.А. Ломанова, М.В. Томкович, Д.П. Данилович, А.В. Осипов и др. // Неорганические материалы. 2020. №12. С. 1342-1349. doi 10.31857/S0002337X20120118
4. A brief comparison of structural and magnetic properties of bismuth ferrite prepared using hydrothermal and sol-gel synthesis methods / S. Bharadwaj, Y. Lakshmi, V. Dhand [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2024. V. 109. P. 810-816. doi 10.1007/s10971-024-06316-w
5. BiFeO_3 -synthesis, characterization and its photocatalytic activity towards doxorubicin degradation from water / R. Dumitru, A. Ianculescu, C. Păcurariu, L. Lupa [et al.] // Ceramics International. 2019. V. 45. I. 2. P. 2789-2802. doi 10.1016/j.ceramint.2018.07.298

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

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: к. х. н., доцент Л.И. Афонина

nasya.2610.z@gmail.com

В последнее время применение комплексных соединений металлов с аминокислотами набирает все большую популярность. В первую очередь это связано с тем, что они наиболее полно усваиваются организмом по сравнению с неорганическими аналогами. В связи с этим возрастает интерес к способам получения данных соединений. В данной работе рассмотрены основные методы получения комплексных солей металлов с аминокислотами. А также исследован процесс совместного осаждения висмута (III) и глицина (аминоуксусной кислоты). Полученные продукты охарактеризованы методами рентгенофазового (РФА) и термогравиметрического анализов (ДТА).

Для восполнения микроэлементов, необходимых для питания растений и животных, часто используют неорганические соли и оксиды, которые порой трудно усваиваются организмом и могут обладать токсическим действием. Поэтому перспективными являются комплексные соединения хелатной структуры, содержащие биогенные металлы и аминокислоты [1].

В молекулах аминокислот присутствуют функциональные группы кислотного (-COOH) и основного (-NH₂) характера, что обуславливает амфотерность этих соединений. В водных растворах алифатические аминокислоты в зависимости от pH среды могут существовать в форме катионов, анионов, электронейтральных биполярных ионов (цвиттер-ионов) или смеси этих форм, одна из которых обычно доминирует.

Глицин, являющийся простейшим представителем одноосновных аминокислот, находит широкое применение в медицине в качестве нейромедиатора, обладает общеметаболическим, седативным и ноотропным действием. В лекарственных препаратах используется в качестве активного ингредиента как самостоятельно, так и в сочетании со своими солями.

С катионами одновалентных металлов аминоксусная кислота образует соли - глицинаты. В данном случае реакция протекает по карбоксильной группе с отщеплением водорода. С многовалентными металлами образуются хелатные комплексы, в которых помимо связи металла с карбоксильной группой присутствует донорно-акцепторная связь с аминогруппой. Данные соединения обладают широким спектром биологического действия.

Известно, что хелатные комплексы меди, цинка, железа и марганца широко применяются в животноводстве в качестве кормовой добавки, которая способствует накоплению и поддержанию уровня необходимых минеральных веществ. Согласно исследованиям по замене неорганических форм микроэлементов органическими формами хелатные соединения обладают более высокой биодоступностью. В отличие от неорганических солей при попадании в желудок они оказываются более устойчивыми к процессу диссоциации, что обеспечивает эффективный и «защищенный» транспорт биогенных металлов в эпителий кишечника и высокую поглощающую способность [2].

Также хелатные комплексы металлов оказывают благоприятный эффект на сельскохозяйственные культуры: повышение урожайности и его питательной ценности, способствуют росту и развитию растений. Установлена эффективность применения хелатных комплексов на основе глицина для усиления поглощения клетками корневой системы ионов кальция, железа (II), марганца (II) и цинка [3].

Основным способом получения глицинатов металлов является синтез через раствор. К приготовленному раствору глицина, предварительно нейтрализованному добавлением щелочи, или глицината натрия/калия добавляют небольшими порциями при перемешивании

навеску соответствующей соли в необходимой стехиометрии (1:1; 2:1; 3:1). Полученную смесь выдерживают при нагревании до 50-90°C в течение 2-10 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и спиртом, затем сушат на воздухе [1]. Продуктом является гидрат глицината соответствующего металла - $\text{Me}[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от валентности металла.

Описан гидротермальный метод получения продукта. Так, для получения глицината цинка в реактор последовательно вводят воду, глицин и субкарбонат цинка. Смесь при постоянном перемешивании нагревают до 70-90°C в течение 30 минут. Полученный продукт обезвоживают в центрифуге, переносят в псевдоожиженный слой, сушат 30 минут при температуре 100-120°C [4].

Также возможен твердофазный синтез. Оксид/гидроксид или неорганическую соль соответствующего металла подвергают предварительной механической активации. Затем к активированному продукту добавляют аминокислоту и проводят совместную термическую обработку смеси при 130°C в течение 10-15 мин. Образование конечного продукта подтверждают методами РФА и электронной микроскопии [5].

Нами проведен ряд опытов, направленных на получение глицината висмута (III). Интерес к данному соединению обусловлен его возможным применением в медицине. Соединения висмута используются в качестве фармацевтической субстанции для лечения желудочно-кишечных заболеваний, антисептических и заживляющих средств. Соответственно, разумно предположить, что совместное соединение аминокислоты и висмута также оказывает фармакологическое действие на заболевания различного рода.

Проведенные нами ранее исследования показали, что при добавлении глицината натрия к раствору висмута (III) в хлорной кислоте при стехиометрических соотношениях катионов висмута (III) к глицинат-ионам n : 1:1, 1:3 и температуре 25°C происходит образование осадков, которым по данным РФА и химического анализа приписан предполагаемый состав $\text{BiO}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что соответствует основному глицинату висмута. Повышение температуры до 70°C дает рентгеноаморфные порошки.

При осаждении висмута (III) из нитратных растворов добавлением раствора глицината натрия образования оксоглицината висмута не наблюдалось. По данным РФА осаждаемые продукты представляют собой в зависимости от pH конечного раствора основные нитраты висмута известных составов. По всей видимости, глицилаты висмута имеют более высокую растворимость, чем основные нитраты.

Для уточнения состава образца $\text{BiO}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, осажденного из раствора висмута(III) в хлорной кислоте добавлением глицината натрия при температуре 25°C, был проведен его термический анализ, результаты которого представлены на рисунке 1.

На ДСК кривой в интервале температур 100-150°C наблюдается эндоэффект, обусловленный удалением внешнесферной воды. Потеря массы составляет ~ 3%. При температуре выше 200°C обезвоженный продукт подвергается дальнейшему термическому разложению. На ДСК кривой регистрируются два экзоэффекта при 270 и 400°C, сопровождающиеся потерями массы соответственно 4 и 6 %.

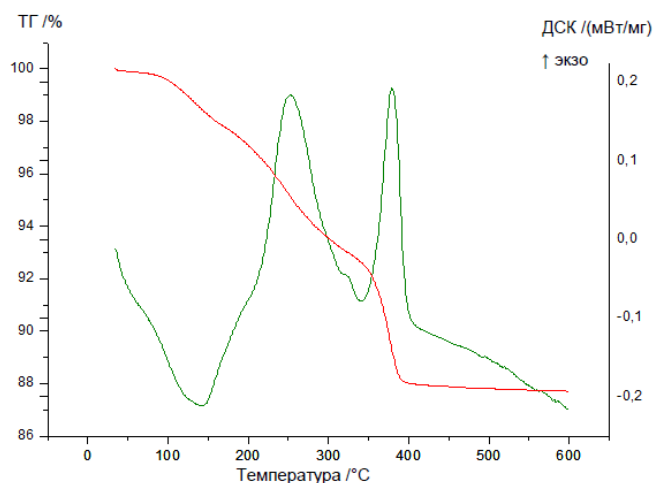


Рис. 1 Кривые термогравиметрии (ТГ) - 1 и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) - 2 образца основного глицината висмута $\text{BiO}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

После 400°C на ТГ кривой потери массы не регистрируются. Конечным продуктом термического разложения соединения по данным РФА является оксид висмута Bi_2O_3 . Таким образом, результаты ДТА подтверждают предполагаемый состав соединения.

Работа выполнена в рамках Тематического плана № ТП-ХХТ-1_23

Список литературы

1. Кадырова Р.Г., Кабиров Г.Ф., Муллахметов Р.Р. Синтез медных и цинковых солей метионина и глицина // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины. – 2019. – Т. 213, вып. 1 – С. 109-115.
2. Мельмейер А., Линдел Д. Глицинные хелаты — надежный источник микроэлементов для птицы // Комбикорма, 2019. - №6. – С. 53-56.
3. Применение аминокислот и их хелатных комплексов с микроэлементами в питании растений / Д.В. Петухов, Е.С. Измestьев, А.В. Сазанов [и др.] // Теоретическая и прикладная экология, 2022. - №1. – С. 167-174.
4. Патент № CN102180805A Китай. Способ получения глицината цинка / Чжун Вэйцзин. № 201110078018.X; заявл. 30.03.2011; опубл. 14.09.2011. – 4 с.
5. Патент № 2567057 С2 Российская Федерация. Способ получения аминокислотных хелатных соединений, аминокислотные хелатные соединения и применение аминокислотных хелатных соединений / Рамхольд Дитмар - №2013139694/04; заявл. 24.11.2011; опубл. 27.10.2015. – 15 с.

СИНТЕЗ Bi_2CuO_4 ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ В РАСТВОРЕ

Ловеньяк А.С.^{1,2}, Тимакова Т.Е.^{1,2}, Тимакова Е.В.^{1,2}, Афонина Л.И.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Научный руководитель: к.х.н., доцент Е.В. Тимакова

lovenyak.aleksandra.02@mail.com

В висмутовом материаловедении сохраняется интерес к поиску сверхпроводящих составов на основе висмутовых купратов, не взаимодействующих с водой и содержащих оксиды висмута, щелочноземельных металлов и меди. Данная система обладает повышенными температурами сверхпроводящего перехода, и высокотемпературная сверхпроводимость сохраняется при изменении состава образцов в широких пределах. Висмутсодержащие оксидные высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) впервые описаны в системе Bi-Sr-Cu-O .

При разработке рациональной технологии производства висмутсодержащих ВТСП практический интерес представляет предварительный синтез купрата висмута.

Синтез купрата висмута Bi_2CuO_4 осуществляли смешением в молярном отношении 1 : 1 оксида висмута Bi_2O_3 и оксида меди CuO . На первом этапе смесь порошкообразных оксидов выдерживалась 24 ч при 725°C . Полученный продукт перетирали в агатовой ступке и снова прокаливали 24 ч при 750°C [1]. Удалось синтезировать Bi_2CuO_4 в течение 2 ч при 500°C при использовании наноразмерных порошков Bi_2O_3 и CuO [2]. Наноразмерные оксиды предварительно получали обработкой растворенного в диэтиленгликоле $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ раствором NaOH при нагревании и соответственно при добавлении NaBH_4 к раствору $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для первоначального получения наноразмерных частиц Cu , которые при перемешивании смеси на воздухе превращались в CuO . Для использования Bi_2CuO_4 в качестве электродного материала для симметричных суперконденсаторов предложен способ его получения в одну стадию гидротермальным методом [3]. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в водно-спиртовом растворе с добавлением KOH предварительно обрабатывали 1 ч ультразвуком при комнатной температуре, а затем нагревали в автоклаве 12 ч при 180°C . Также ранее гидротермальный синтез использовали авторы [4] для получения купрата висмута в качестве фотокатализатора. В качестве прекурсоров использовали $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, а исследования проведены в зависимости от концентрации KOH , времени синтеза и количества добавленного поливинилпирролидона. Отметим, что во многих проанализированных литературных источниках в качестве исходного реагента, содержащего висмут, используется средний нитрат состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, процесс получения которого сложен и многостадийен. Он включает в себя гидролитическую переработку азотнокислого раствора висмута с получением промежуточного продукта $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при последующей обработке которого 13 М азотной кислотой кристаллизуется $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [5]. Поэтому представляет интерес разработка способов получения функциональных материалов висмута с использованием более дешёвого сырья.

В производстве соединений висмута обычно используют азотнокислые растворы, которые получают растворением гранул металла в азотной кислоте с концентрацией 7–9 моль·л⁻¹. Использование для этих целей оксида висмута является более экологически оправданным. В этом случае удастся сократить расход азотной кислоты, необходимой для приготовления раствора, и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота.

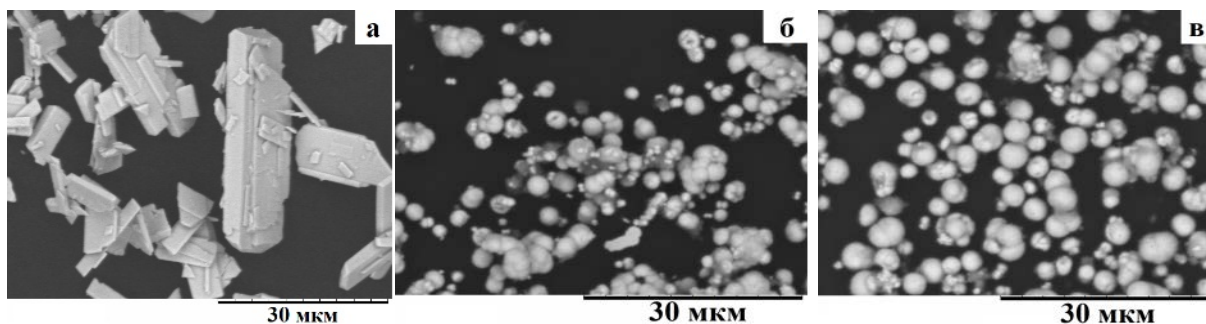
На первой стадии процесса проводят окисление металлического висмута марки Ви 1 (ГОСТ 10928-90 с содержанием висмута 98,3%) кислородом воздуха при введении в расплав при 320°C оксида висмута (20 мас%) с последующим повышением температуры до 600°C . Далее полученный Bi_2O_3 технической чистоты растворяют в азотной кислоте с концентрацией 7 моль·л⁻¹ для приготовления технологического висмутсодержащего азотнокислого раствора. Основная задача следующего этапа – проведение глубокой очистки висмута от примесных

металлов, содержащихся в технологическом растворе, в результате гидролитического его осаждения.

Ранее показано, что высокие значения коэффициентов очистки висмута от примесных металлов достигаются при гидролизе азотнокислых растворов. Это делает возможным широко использовать данный процесс для синтеза соединений висмута высокой чистоты. Гидролиз при повышенной температуре не менее 60 °С позволяет получать легко фильтруемый осадок состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и эффективно его отделять от раствора, содержащего примесные металлы. В результате промывки данного соединения водой имеет место гидролитическое разложение с образованием $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При этом в результате перекристаллизации удается осуществить эффективную очистку конечного продукта от примесных металлов, захваченных в объем микрокристаллов в ходе осаждения первичного продукта гидролиза. Основной нитрат висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является высокочистым продуктом гидролитической переработки и может быть использован в качестве прекурсора в синтезе функциональных соединений висмута высокой чистоты как для техники, так и для медицины.

При обработке $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворами $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (молярное отношение $\text{Bi}:\text{Cu} = 2:1$) и NaOH с концентрацией больше 0,25 М и температуре процесса выше 50 °С, согласно данным РФА, образуется Bi_2CuO_4 . Стоит отметить, что при температуре 50 °С длительность синтеза составляет 2 ч, тогда как при 70 °С купрат висмута образуется за 30 мин.

Рис. 1. Изображения СЕМ образцов $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а) и Bi_2CuO_4 , синтезированных при 50 (б) и 70 °С (в)



Согласно данным СЕМ (рис. 1), образцы $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляют собой удлинено призматические кристаллы длиной 5–35 мкм, шириной 3–10 мкм и толщиной 1–3 мкм (рис. 1 а). Синтезированные из основного нитрата образцы Bi_2CuO_4 представляют собой сферические частицы диаметром 1–5 мкм. При этом более широкий размерный диапазон частиц, включая меньшую и большую границы, наблюдается у образца Bi_2CuO_4 , синтезированного при температуре 50 °С (рис. 1 б), по сравнению с образцом, полученным при 70 °С (рис. 1 в).

Таким образом, купрат висмута состава Bi_2CuO_4 высокой чистоты целесообразно получать, используя в качестве прекурсора $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при его обработке раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии гидроксида натрия или калия.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_24 и ИХТТМ СО РАН 121032500064-8.

Список литературы

1. Wolff N. Crystal growth and thermodynamic investigation of $\text{Bi}_2\text{M}^{2+}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}$) / N. Wolff, D. Klimm, K. Habicht [et al.] // CrystEngComm. 2021. V. 23, N. 17. P. 3230-3238. doi 10.1039/D1CE00220A_
2. Henkes A. E. et al. Low-temperature nanoparticle-directed solid-state synthesis of ternary and quaternary transition metal oxides / A. E. Henkes, J. C. Bauer, A. K. Sra [et al.] // Chemistry of materials. 2006. V. 18, N. 2. P. 567-571. doi 10.1021/cm052190o

3. Karnan M. One-step hydrothermal synthesis of Bi_2CuO_4 nanoflakes: An excellent electrode material for symmetric supercapacitors / M. Karnan, O. P. Nanda, L. Durai [et al.] // *Journal of Energy Storage*. 2023. V. 63. P. 106993. doi 10.1016/j.est.2023.106993
4. Zhang Y. Controllable synthesis of hierarchical Bi_2CuO_4 microspheres in aqueous solution and their highly efficient visible-light-driven photocatalytic activities / Y. Zhang, G. Li, H. Zhao [et al.] // *CrystEngComm*. 2013. V. 15, N. 40. P. 8159-8165. doi.org/10.1039/C3CE41170B
5. Yukhin Y. M. Processing of Nitric Acid Solutions to Produce Bismuth Nitrate Pentahydrate / Y. M. Yukhin, A. S. Daminov, E. S. Koledova // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. P. 826-831. doi 10.1134/S1070427220060087

УСТАНОВКА ДЛЯ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

Щеглов В.Д.¹, Чернуха Н.С.¹, Подгорнова О.А.², Синельникова Ю.Е.¹, Уваров Н.Ф.^{1,2}

¹ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

uvarov@solid.nsc.ru

Проблема загрязнения воды является одной из наиболее серьезных проблем в мире. Очистка и опреснение воды считаются одними из ключевых стратегических решений этой проблемы. Для решения данной задачи можно использовать технологии обратного осмоса, электродиализа, ступенчатую дистилляцию и испарения. Среди них наиболее широко применяется метод обратного осмоса. Однако, использование данного метода требует больших затрат электроэнергии и замену дорогостоящих мембран [1].

Относительно недавно был предложен новый альтернативный метод очистки сточных вод с помощью емкостной деионизации, которая характеризуется экологичностью, высокой энергоэффективностью и низким энергопотреблением [2]. В процессе емкостной деионизации на электроды подаются постоянное напряжение или ток, при этом катионы и анионы электростатически удерживаются на соответствующих электродах и удаляются из раствора. Приложенное напряжение обычно составляет менее 2 В, что меньше, чем используемое в электродиализе. Насыщенные электроды регенерируются при нулевом напряжении или при приложении обратного напряжения. Процесс накопления ионов на электродах описывается двумя основными механизмами: образованием двойного электрического слоя на электродах или протеканием фарадеевских электрохимических процессов [3].

В качестве электродов для установок емкостной деионизации широко используются углеродные материалы, такие как активированный углерод, углеродные аэрогели, углеродные нанотрубки, мезопористый углерод, графен и их композиты [4]. Среди них наибольшее внимание привлекает активированный углерод (АС) благодаря его низкой стоимости, высокой удельной поверхности и химической стабильности. Однако наличие преобладающего количества микропор в структуре АС препятствует доступу раствора к всей поверхности электродов, что снижает эффективность очистки воды. Одним из подходов для решения данной проблемы является создание композиционных электродов с мезо- и макропористыми материалами, что позволяет сохранить высокую удельную поверхность и облегчает доступ раствора ко всему электроду. С этой точки зрения, привлекательным материалом для создания композиционных электродов с АС является углеродный войлок – макропористый материал с трехмерной сеткой пор, высокой механической стабильностью и превосходной электропроводностью [5].

В настоящей работе представлены данные об экспериментальной установке для исследования процесса емкостной деионизации водных растворов.

Была разработана экспериментальная ячейка размером 10 x 50 мм, включающая корпус из пластика, крышки, входного и выходного штуцеров для ввода и отвода водных растворов и перистальтического мини-насоса GROTHEN G328, обеспечивающего заданный расход воды от 100 до 500 мл/мин (Рис. 1). Корпус и крышка были распечатаны на 3D-принтере FLYING BEAR GHOST-5 и соединены через полиэтиленовое уплотнение болтами. Внутри корпуса были установлены два композиционных электрода с токоотводами из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм.

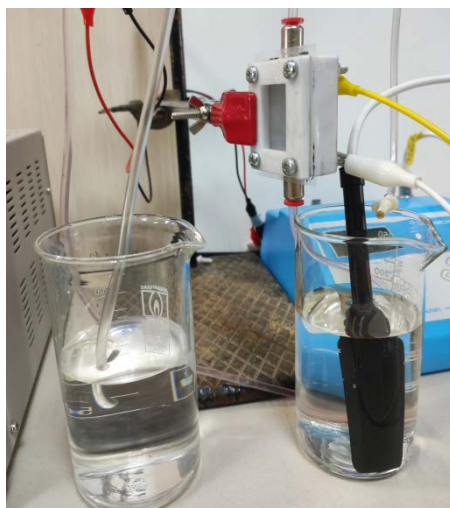


Рис. 1. Экспериментальная установка для емкостной деионизации.

Для получения композиционных электродов проводили пропитку углеродного войлока (ОАО М-Carbo) суспензией активированного углерода (Norit SX Plus CAT), содержащей 80 мас. % АС, 10 мас.% проводящей сажи SuperP и 10 мас.% связующего. В качестве связующего были использованы раствор поливинилиденфторида (PVDF) в N-метил-2-пирролидоне (NMP) и водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (СМС). Содержание АС в композиционном электроде составляло 25-30 мг/см².

Стоит отметить, что и углеродный войлок, и активированный углерод являются гидрофобными материалами, что отрицательно сказывается на эффективности емкостной деионизации. Повышение их гидрофильности проводили обработкой азотной кислотой.

Показано, что при использовании полученных композиционных электродов удается провести емкостную деионизацию водных растворов хлорида натрия с концентрацией 1 мМ NaCl. Для дальнейшего увеличения производительности очистки требуется увеличить значение удельной емкости углеродного материал. В настоящее время ведутся работы в этом направлении.

Список литературы

- 1 К.Р. Lee, Т.С. Arnot, D. Mattia. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination – development to date and future potential // J. Membr. Sci. 370 (2011) 1-22.
2. S. Porada, R. Zhao, A. Van Der Wal, V. Presser, P. Biesheuvel. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization // Prog. Mater Sci. 58 (2013) 1388-1442.
3. J. Landon, X. Gao, A. Omosebi, K. Liu. Progress and outlook for capacitive deionization technology // Curr. Opin. Chem. Eng. 25 (2019) 1-8.
4. J. Oladunni, J.H. Zain, A. Hai, F. Banat, G. Bharath, E. Alhseinat. A comprehensive review on recently developed carbon based nanocomposites for capacitive deionization: From theory to practice // Sep. Purif. Technol. 207 (2018) 291-320.
5. Т.Х.Н. Le, M. Bechelany, M. Cretin. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review // Carbon 122 (2017) 564-591.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Самадун А.И., Таусарова Б.Р., Дарибаева Г.Т.

Алматинский технологический университет, г. Алматы, Республика Казахстан
abdu.93_93@mail.ru

Микробное загрязнение является основной причиной порчи пищевых продуктов. Противомикробные агенты используются для продления срок хранения пищевых продуктов. Они также служат индустрии упаковки пищевых продуктов, поскольку используются для формирования antimicrobial упаковочных пленок, которые сохраняют структуру, текстуру, цвет и пищевую ценность пищевых продуктов. В настоящем исследовании был разработан метод синтеза наночастиц оксида меди, стабилизированных желатином и пектином. Синтез осуществлялся путем прямого химического осаждения. В качестве предшественников для синтеза оксида меди использовались хлорид меди. В качестве стабилизатора использовался желатин и пектин.

Оксид меди (II) (CuO) обладает перспективными полезными физическими свойствами, такими как высокотемпературная сверхпроводимость, эффекты электронной корреляции и спиновая динамика. Наночастицы CuO нашли широкое применение в различных отраслях науки и техники, включая электронику, сельское хозяйство, солнечную энергетику [1, 2]. Однако использование наночастиц CuO в пищевых рецептурах все еще ограничено из-за повышенной токсичности. Наночастицы CuO в концентрации 1-50 мкг/мл оказывают дозозависимое цитотоксическое действие на организм человека. Чтобы улучшить возможности их применения в пищевой промышленности, исследователи стремятся найти оптимальные подходы к синтезу и стабилизации наночастиц CuO, при необходимости для снижения токсичности, сохранить или даже улучшить их полезные свойства [3].

Наночастицы часто используются в пищевой промышленности для создания антибактериальных пленок. Основные разработки направлены на получение наночастиц с последующей обработкой поверхности готовых упаковочных материалов. По мнению многих исследователей, активность наночастиц зависит от формы и их дисперсии. Важным аспектом при разработке пищевых упаковок с наноконструкциями является стабилизация наночастиц. Стабильность наночастиц в полимерной композиции упаковочных материалов является условием бактерицидной активности и миграции наночастиц в продукт и зависит от метода синтеза. При высокой стабильности миграция наночастиц CuO в продукт будет исключена, что гарантирует отсутствие токсичности упаковочного материала [4, 5].

Целью данной работы была разработка метода синтеза наночастиц CuO, стабилизированных желатином и пектином, изучение возможности их использования в упаковке пищевых продуктов.

Метод синтеза наночастицы CuO, стабилизированные желатином и пектином, были получены прямым химическим осаждением. В качестве предшественников наночастиц CuO использовались хлорид меди (II). Пектин и желатин действовал как стабилизатор, в качестве восстановителя используется аскорбиновая кислота, гидроксид натрия - как осадитель. В качестве реакционной среды использовали дистиллированную воду.

На первом этапе исследований наночастицы CuO были получены с использованием хлорида меди (II). Синтез проводили в водной среде. Полученные образцы исследовали методом рамановской спектроскопии, спектры показаны на рис. 1.

В ходе реакции растворы из бесцветных изменились на желтый, а затем в темно – коричневый цвет, как видно из рис. 2. Максимальная оптическая плотность была продемонстрирована растворами при 590-640 нм. Это соответствует поверхностному плазменному резонансу наночастиц меди.

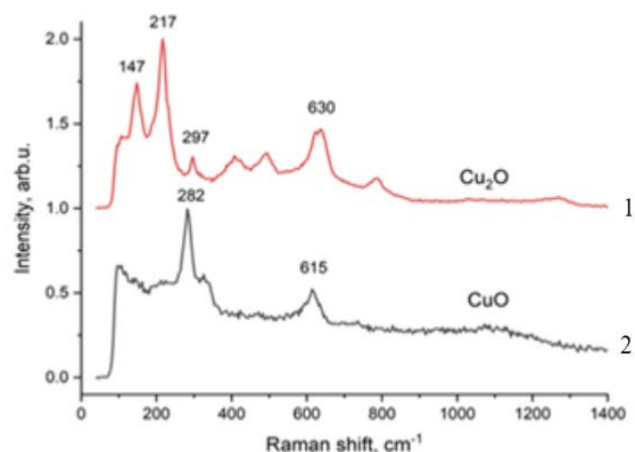


Рис.1. Раман спектры исследуемых наночастиц (1- желатин в качестве стабилизатора, 2 - пектин в качестве стабилизатора)

Схема оптической плотности образовавшегося химического соединения, полученный из прибора спектрофотометра Jenway 6705, (Jenway, Англия, сканирование по видимому диапазону (190 - 1100 нм), полоса пропускания 4 нм) на рис. 3.



Рис. 2. Изменение цвета при образовании наночастиц меди

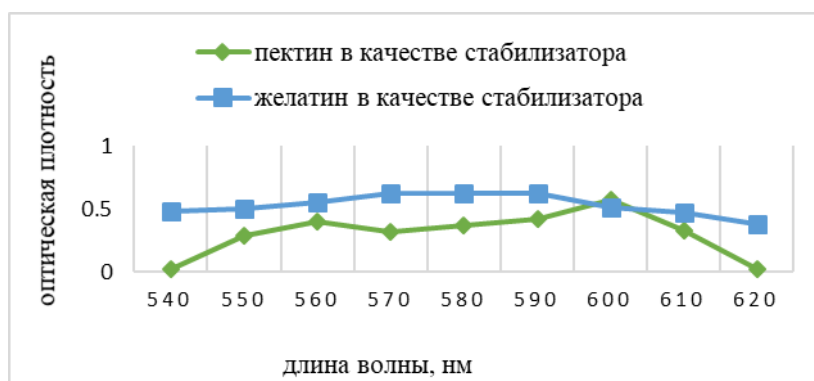


Рис. 3. График полученных данных на спектрофотометре Jenway 6705

Стоит обратить внимание, что оптические спектры коллоидных растворов имеют характерный максимум поверхностного плазменного резонанса. При анализе коллоидных растворов было установлено, что для сферических наночастиц меди стабилизированным желатином положение поверхностного плазмонного резонанса составила 580-620 нм. Для наночастицы меди стабилизированных пектином положение поверхностного плазмонного резонанса составила 570-610 нм

Разработан метод синтеза наночастиц CuO, стабилизированных желатином и пектином, изучение их коллоидной стабильности в различных дисперсионных средах и изучена возможность их использования в упаковке хлеба.

Результаты показали, что использование хлорида меди в качестве предшественника позволяет получать оксид меди (II). Согласно данным, наночастицы оксида меди, стабилизированные желатином и пектином в водной среде, имели частицы наименьшего диаметра 62 нм.

Было обнаружено, что наночастицы CuO, стабилизированные желатином и пектином, обладают антимикробной активностью и могут использоваться в качестве материала для пищевой нанопакетов, обеспечивать увеличение срока хранения продуктов.

Список литературы

1. Jana, R. et al. Improving performance of device made up of CuO nanoparticles synthesized by hydrothermal over the reflux method. *Appl Surf. Sci* 452, 155–164 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.262>
2. Pestovsky, Y. S. & Martínez-Antonio, A. The use of nanoparticles and nanoformulations in agriculture. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17, 8699–8730 (2017). <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.15041>
3. Mousa, A. M. et al. Biosynthetic new composite material containing CuO nanoparticles produced by *Aspergillus terreus* for ⁴⁷Sc separation of cancer theranostics application from irradiated Ca target. *Appl. Radiat. Isot.* 166, 109389 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109389>
4. Silva N., Ramírez S., Díaz I., Garcia A. & Hassan N. (2019). Easy, quick, and reproducible sonochemical synthesis of CuO nanoparticles. *Materials (Basel)*, — 12, — 1–13. <https://doi.org/10.3390/ma12050804>
5. Singh P.K., Das, A.K., Hatui G. & Nayak G.C. (2017). Shape controlled green synthesis of CuO nanoparticles through ultrasonic assisted electrochemical discharge process and its application for supercapacitor. *Mater. Chem. Phys.*, 198, p.16–34. doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.070

ISOLATION AND PURIFICATION OF FULVIC ACID FROM OXIDISED BROWN COAL

Malgazhdarova A.B.¹, Kazankapova M.K.², Yermagambet B.T.², Jakupova Zh.E.¹

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University,

²«Institute of Coal Chemistry and Technology» LLP, Astana, Kazakhstan
malgazhdarova.ab@mail.ru

Introduction. Fulvic acid and humic acid cannot be synthesized, they can be obtained only by isolation from natural raw materials. However, the purity of the isolated fulvic acid is very low. Isolation and purification of high-purity fulvic acids is a very expensive process [1-2]. Biological activity of fulvic acid is mainly characterized by its physical and chemical properties. Fulvic acid with a purity of $\geq 95\%$ is registered in the CAS catalog (registration number CAS) (No. 479-66-3) as a chemical compound with the molecular formula C₁₄H₁₂O₈ [3]. Fulvic acid reacts with minerals to form fulvates and splits them into ion-sized particles. It is in this form that minerals are easily absorbed by the roots of plants and spread throughout the cells. The low molecular weight makes fulvic acid permeable through cell membranes, so it delivers trace elements and other nutrients directly to human cells [4].

Material and methods. 0.1 N HCl, 0.1 N NaOH, 5% HCl, acetone, KU-2-8 cation exchanger, potassium humate, distilled water, laboratory centrifuge TsN-12, laboratory stirrer IKA RH "basic 2" , rotary evaporator RV 3 IKA, ion chromatograph "Dionex" ICS 6000, FT-IR spectrometer Nicolet iS10. The Forsyth method was used for purification. Purification of fulvic acid by the Forsyth method consists of several stages. As adsorbents for fulvic acid cleaning, sorbents «Shubarkol» and «Shoptykol» produced by LLP «Institute of Coal Chemistry and Technology» and sorbents «Coconut» presented on the market were used. The last stage of purification was carried out at the stage of membrane purification (dialysis) to pH = 4-5 using distilled water for complete purification of fulvic acid from ions during purification.

Results and Discussion. Fulvic acid was isolated using a solution of potassium humate obtained from oxidized brown coal and a 5% solution of nitric acid. A physical and chemical analysis of the content of fulvic acids purified using the Forsyth method was carried out. Titration curves for fulvic acids isolated by pH-metric research were constructed, and the equilibrium constant (pK) was determined using special formulas. In table 1 shows the equilibrium constants of fulvic acids purified from various sorbents obtained from potassium humate.

Table1. Equilibrium constants (pK) and sample concentrations

№	Name	Equilibrium constant (pK)	Concentration, mg/l
1	Initial FA before purification	7.58	163
2	FA after «Shubarkol» sorbent, cation exchanger KU-2-8 and membrane treatment	8.62	137
3	FA after «Shoptykol» sorbent, cation exchanger KU-2-8 and membrane treatment	12.31	127
44	FA after «Coconut» sorbent, cation exchanger KU-2-8 and membrane treatment	-	125

Spectral analysis of fulvic acids obtained from potassium humate was carried out in the wavelength range of 320-1000 nm. As a result, the optimal wavelengths for fulvic acid were determined. The maximum peaks can be observed at wavelengths of 360, 450, 610, 800 nm. The peaks that appear indicate the amount of absorption of the maximum form of fulvic acid. The initial

concentration of fulvic acids, calculated according to the calibration curve of the International Society of Humic Substances, was 120 mg/l. The concentrations of fulvic acids after purification were found, which were contained: for FA purification with dosing "Shubarkol" - 137 mg/l, for "Shoptykol" - 127 mg/l, for "Coconut" sorbent - 125 mg/l.

IR analyzes of fulvic acids were carried out in the laboratories of the «Nazarbayev University» (Kazakhstan) using a Nicolet iS10 FT-IR spectrometer. Figure 1 shows the analysis of fulvic acids by IR spectroscopy.

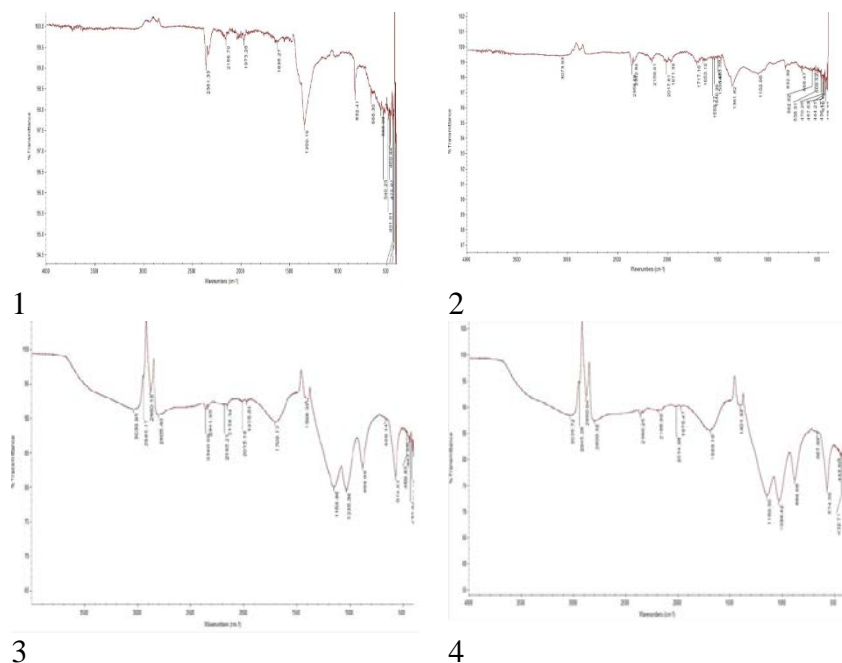


Fig. 1 Initial fulvic acid obtained from potassium humate; 2- FA, passed through the «Shubarkol» sorbent; 3- FA passed through the «Shoptykol» sorbent; 4- FA passed through the «Coconut» sorbent

There are no stretching vibrations of C=O groups of saturated fatty acids, carboxyl, aldehyde and keto groups in the spectrum (although there is a very weak band at 1635 cm^{-1}). Stretching vibrations of OH bound by hydrogen bonds are poorly visible (very wide band at $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$).

There is a band at 1350 cm^{-1} with a shoulder in higher wave numbers (may correspond to combinations of O-H bend, CH_2 and CH_3 deformation, C-H alkene bend, C-N stretching vibrations of carboxamide, and symmetrical stretching vibrations of the $\text{-CO}_2\text{-}$ carboxylate ion (assuming 1635 cm^{-1} asymmetrical), 832 cm^{-1} (out-of-plane deformation vibrations of C-H in substituted aromatics). The IR spectrum of fulvic acid purified by the Shubarkol sorbent, obtained from potassium humate, shows the OH group (broad band $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), and the C=O stretching vibrations (1717 cm^{-1} ; C=O stretching vibrations of saturated fatty acids, carboxyl, aldehyde and keto groups) and C=C stretching (1653 cm^{-1}). The bands at 1361 cm^{-1} may correspond to combinations bending vibrations of CH_2 and CH_3 groups, C-H alkene bend), at 1103 cm^{-1} - stretching vibrations of C-O, C-O-C stretching. The IR spectrum of fulvic acid purified by the sorbent "Shoptykol" obtained from potassium humate is very similar to the spectrum of fulvic acid from potassium humate purified by the sorbent "Shubarkol", but the bands for vibrations of OH groups and at 1718 cm^{-1} related to stretching vibrations of C=O are less intense. At the same time, there is a significant broadening of the bands in the range of $1300\text{-}1450$, 1400 cm^{-1} (with reduced intensity) and in the range of $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (all these bands are typical for bending vibrations of CH_2 and CH_3 groups, C-H alkene as well as C-O valence vibrations). A clearly pronounced band appears at 953 cm^{-1} , which may be related to out-of-plane bending vibrations of the C-H bond in the substituted aromatic.

The following bands are clearly visible in the IR spectrum of fulvic acid purified by the "Coconut" sorbent, obtained from potassium humate: $3000\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ (stretching vibrations of

various OH groups), 1716 cm^{-1} (stretching vibrations of C=O), approximately 1620 cm^{-1} (stretching C=C), 1316 cm^{-1} (O–C stretching), 1043 cm^{-1} (stretching vibrations of C–O in polysaccharides or polysaccharide-like substances), 821 cm^{-1} (out-of-plane deformation vibrations of C–H in a substituted aromatic).

Conclusion. As a result, a physicochemical analysis of the composition of fulvic acids was carried out using IR spectroscopy, and the concentration of fulvic acids was determined by the spectroscopic method. Fulvic acid improves metabolic processes, restores energy reserves of cells, has antioxidant properties, neutralizes heavy and toxic metals, and helps remove toxins from the living body. Therefore, a future goal is to study the biological activity of the resulting products.

Acknowledgements

This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP 23489939. Study the process of isolation and purification of fulvic-acids obtained from oxidized-coal and the study of their biologically active properties).

References

1. Savchenko I.A., Korneeva I.N., Luksha E.A., Pasechnik K.K. Biologicheskaya aktivnost guminovykh veshchestv: perspektivy i problemy ikh primeneniya v meditsine // Zhurnal medial' farmatsiya. – 2019 №1 (23) april. –P. 43-45.
2. Xi B., Tang Z., Jiang J., Tan W., Huang C., Yuan W., Xia X. Responses of the electron transfer capacity of soil humic substances to agricultural land-use types // RSC Adv. – 2018. – №8 (57). – P. 12-13.
3. Boguta P., Sokolovskaya Z. Interaction of humic acids with metals. Akta Agrof. Monographs. 2013, 2, 1-113.
4. Platonov V.V., Gorokhova M.N. Osobennosti khimicheskogo sostava organicheskoi massy torfov i biologicheskaya aktivnost' preparatov na ikh osnove // Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologii. – 2016, 2. – P.21-48.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ NiPt_{1-x}Ir_x В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

Умрихин М.В.^{1,2}, Плюснин П.Е.², Шубин Ю.В.²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск 630073, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 3,
Новосибирск 630090, Россия

Научный руководитель: Плюснин П. Е.

maks103625@yandex.ru

Сплавные наноразмерные частицы (наносплавы) на основе металлов платиновой группы обладают специфическими физико-химическими свойствами и применяются в качестве катализаторов, например, в топливных элементах, реакциях гидрирования, кросс-сочетания и т.д. Преимущества использования наносплавов в качестве активного компонента по сравнению с монометаллическими частицами заключаются в том, что для них возможен эффект синергизма [1], а также использование неблагородных металлов позволяет снизить стоимость катализатора. Наиболее перспективным методом получения наносплавов является термическое разложение соединений-предшественников, позволяющее достаточно просто получать целевые продукты [2]. В качестве таких предшественников могут выступать двойные комплексные соли (ДКС), в которых компоненты «перемешаны» на атомарном уровне, что способствует формированию гомогенных частиц наносплава в процессе термического разложения. Кроме этого, подбор лигандов позволяет осуществить синтез сплавных наноразмерных частиц без каких-либо примесей и не требующих дополнительной очистки [3].

Работа посвящена синтезу и исследованию термических свойств ДКС состава $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{IrCl}_6]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ – предшественников биметаллических наносплавов. ДКС охарактеризованы методами РСА, РФА, элементного анализа и ИК-спектроскопии.

По данным РФА (рис. 1) синтезированные ДКС изоструктурны между собой, а их дифрактограммы строго соответствуют расчетной дифрактограмме, построенной по монокристалльным данным.

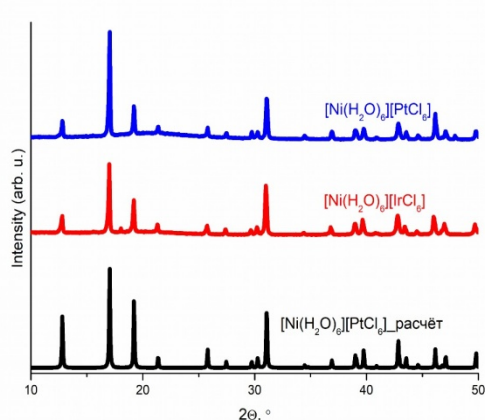


Рис. 1. Дифрактограммы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ (синяя кривая), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{IrCl}_6]$ (красная кривая) и рассчитанная дифрактограмма $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ (чёрная кривая).

Показана возможность получения би- и три металлических сплавов в системе NiPt_{1-x}Ir_x прокаливанием в восстановительной атмосфере до температуры 600 °С. Дифференциальный

термический анализ (ДТА) проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 при скорости нагрева 10 К/мин в восстановительной атмосфере (H₂). По данным СТА (рисунок 2) установлено, что основными газообразными продуктами разложения являются вода и хлороводород. На дифрактограмме (рисунок 3) продукта полученного при температуре 350 °С наблюдаются рефлексы твердого раствора на основе гцк-ячейки состава Ni_{0,3}Ir_{0,7}. Никель, не вошедший в состав твердого раствора, находится в виде рентгеноаморфной фазы оксида никеля, который образуется в результате окисления никеля, не вошедшего в состав твердого раствора при извлечении образца на воздух. Нагревание образца в процессе термолиза до температуры выше 600 °С приводит к образованию твердого раствора Ni_{0,5}Ir_{0,5}. Аналогичная ситуация наблюдается и в термическом поведении образцов [Ni(H₂O)₆][PtCl₆].

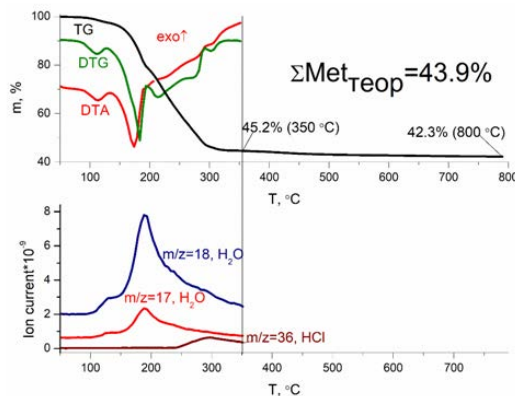


Рис. 2. ТГ- и ДСК-кривые, масс-спектрометрия [Ni(H₂O)₆][IrCl₆].

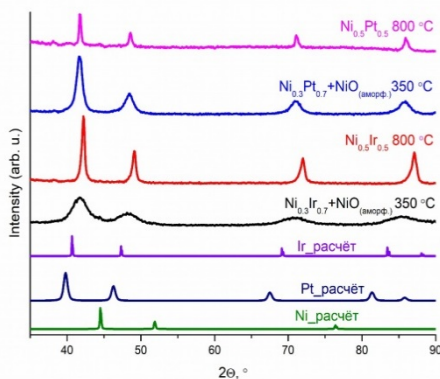


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов термолиза ДКС [Ni(H₂O)₆][MCl₆], полученных при разных температурах в сравнении с эталонными дифрактограммами Ir, Pt и Ni.

На основании полученных данных о термическом поведении ДКС была синтезирована серия образцов, нанесённых на углеродный носитель Vulcan-XC72 с различным содержанием активного компонента NiMX (M = Ir, Pt, PtIr; X = 5 %, 10 %, 15 %). Проведено исследование электрохимической активности полученных катализаторов методом ЦВА (рисунок 4).

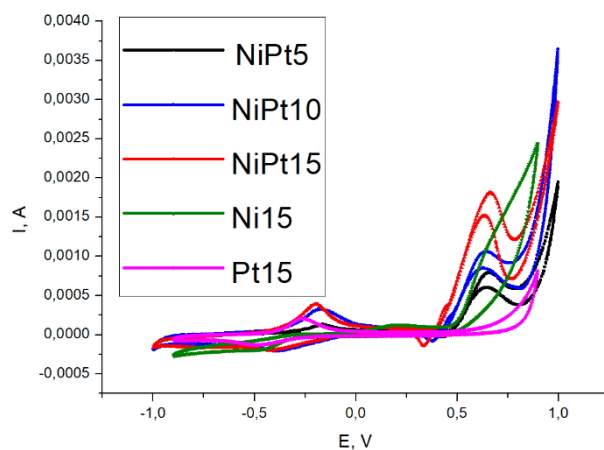


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (25 цикл), полученные при окислении метанола на электрокатализаторах **NiPtX** в сравнении с монометаллическими образцами. 1,00М КОН + 1.00М MeOH при скорости развертки 100 мВ с⁻¹.

Биметаллический катализатор **NiPt15** проявляет более высокую активность, по сравнению с монометаллическим катализатором **Pt15**, содержащим такое же количество платины. Такое поведение возможно связано с проявлением синергетического эффекта взаимодействия платины с никелем в биметаллическом сплаве.

Наибольший интерес вызывает диапазон потенциалов 0,4-0,7 В в котором происходит образование Red-Ox пары $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ ($\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$), $\text{Ni}(\text{OH})_2 = \text{NiOOH} + \text{e}^- + \text{H}^+$. При этом на анодной ветви кривых ЦВА наблюдается увеличение тока, связанное с каталитическим окислением молекул метанола при непосредственном участии электроактивной пары $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$.

Список литературы

1. Shan S. et al. Atomic-structural synergy for catalytic CO oxidation over palladium-nickel nanoalloys // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136, № 19. P. 7140–7151.
2. Domonov D.P. et al. Effect of ligands on the thermolysis of the double complexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2\text{C}_2\text{O}_4[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3)_2]$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52, № 7. P. 1027–1032.
3. Filatov E. et al. Tetraammineplatinum (II) and Tetraamminepalladium (II) Chromates as Precursors of Metal Oxide Catalysts // Chem. - A Eur. J. 2020. Vol. 26, № 19. P. 4341–4349.

СОРБЦИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II) СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Адилбеккызы К.Н.¹, Ербосынкызы Н.Ж.¹, Калиева Б.К.², Кабулова Г.К.²

¹Общеобразовательная школа № 2, пос. Джамбул, Алматинская обл., Казахстан

²Алматинский Технологический Университет, Алматы Казахстан

nazerke.kazbek96@list.ru

Увеличение масштабов промышленной деятельности человека отрицательно сказывается на окружающей среде. Многие тяжелые металлы, в том числе и кобальт, проявляют высокую токсичность даже в следовых количествах и способны концентрироваться в живых организмах [1]. В отличие от органических соединений, подвергающихся процессам разложения, металлы лишь перераспределяются между природными средами и постепенно накапливаются в них. Ежегодный захват кобальта растительностью суши составляет $1 \cdot 10^{-4}$ % сухой массы [2]. Его поступление в окружающую среду, например, только в результате сжигания уже имеет следующую динамику, тыс.т.: 1900 г. – 1,0; 1970 г. – 2,6; 1980 г. – 5,5; 2000 г. – 8,7. Поэтому необходимо проведение дальнейших исследований по разработке новых методов очистки от ионов кобальта. В связи с этим актуальной проблемой является создание дешевых ионообменных материалов на основе доступных реагентов [3,4].

Представляет интерес изучение сорбционных свойств, синтезированных нами сульфированием возобновляемого целлюлозосодержащего сырья – хлопка(Х), пшеничной соломы (С) и камыша (К) серной кислотой и последующей химической модификацией полученных продуктов глицидилметакрилатом (ГМА).

Цель работы – исследование сорбции ионов Co^{2+} новыми сульфокатионитами на основе растительного сырья и ГМА.

Экспериментальная часть

Статическая обменная емкость по 0,1 н раствору NaOH сульфокислых катионитов КС-ГМА-Х, КС-ГМА-С и КС-ГМА-К составляет соответственно 5,8, 5,2 и 4,6 мг-экв/г.

Сорбцию ионов Co^{2+} из растворов CoSO_4 катионитами в H^+ -форме изучали в статических условиях при соотношении ионит:раствор 1:400 при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, варьируя продолжительность извлечения от 5 ч до 7 сут, рН растворов от 0,35 до 6,05 и содержание в них кобальта от 0,22 до 2,45 г/л. Обменную емкость рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5М NH_4Cl по волне восстановления Co^{2+} ($E_{1/2} = -1,36\text{В}$). Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

Целью выбора ионита, наиболее селективного к ионам Co^{2+} , изучены сорбционные свойства синтезированных на основе растительного сырья и ГМА сульфокатионитов в зависимости от концентрации и рН растворов CoSO_4 , а также продолжительности процесса (рис.1–3). Для сравнения был взят также промышленный сильноокислотный сульфокатионит КУ-2*8 со средней степенью шивки.

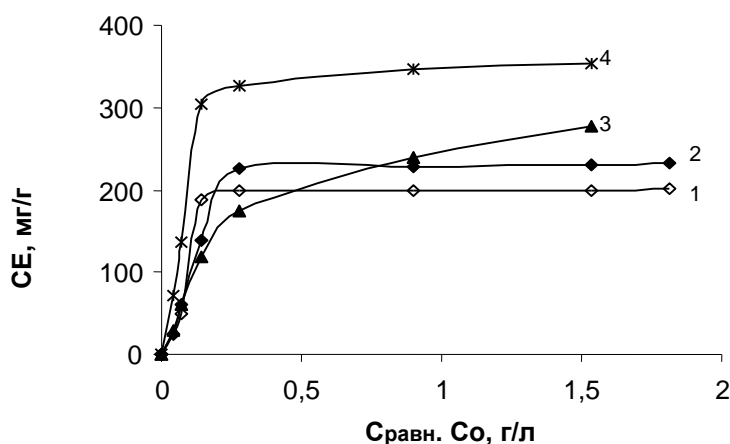


Рис.1. Изотерма сорбция ионов Co^{2+} сульфокатионитами КС-ГМА-Х (1), КУ-2*8 (2), КС-ГМА-К (3) и КС-ГМА-С (4). Продолжительность контакта 7 сут.

Как показывает рис.1, увеличение содержания кобальта в исходных растворах приводит к возрастанию сорбционной емкости (СЕ) всех ионитов. Однако более высокую извлекающую способность проявляет сульфокатионит, полученный из пшеничной соломы (СЕ = 353,6 мг/г или 12,0 мг-экв/г). Емкость других катионитов ниже и составляет для КУ-2*8, КС-ГМА-К и КС-ГМА-Х соответственно 236,0, 271,2 и 200,4 мг/г или 8,0; 9,2 и 6,8 мг-экв/г. Величина СЕ анионитов на основе ГМА и различных полиаминов по ионам Co^{2+} колеблется в пределах 1,3-3,2 мг-экв/г, а обменная емкость полиэлектролита, полученного из ГМА и поли-2-метил-5-винил-пиридина, не превышает 25мг/г Co^{2+} [5].

Одним из основных факторов, определяющих реакции ионного обмена между ионами металла и сорбентом, является значение рН раствора. Из зависимостей СЕ сульфокатионитов от кислотности среды (рис.2.)

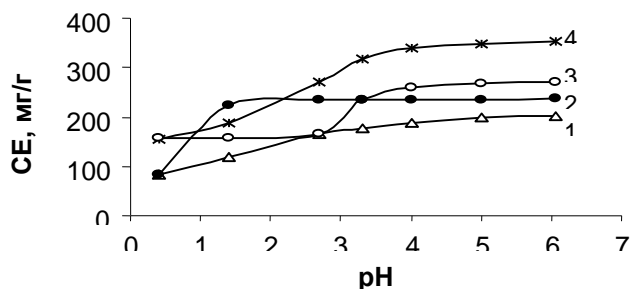


Рис.2. Зависимость сорбции ионов Co^{2+} сульфокатионитами КС-ГМА-Х (1), КУ-2*8 (2), КС-ГМА-К (3) и КС-ГМА-С (4) от кислотности среды. (7 сут, $\text{C}_{\text{Co}}=2,3$ г/л)

Установлено, что более полное поглощения ионов Co^{2+} наблюдается при рН 6.05, а при рН=0.35 происходит снижение их извлекающей способности. Катионит КУ-2*8 эффективно извлекает ионы Co^{2+} при 1.40-6.05, а сульфокатиониты на основе растительного сырья и ГМА – в более узком интервале рН 3.30-6.05.

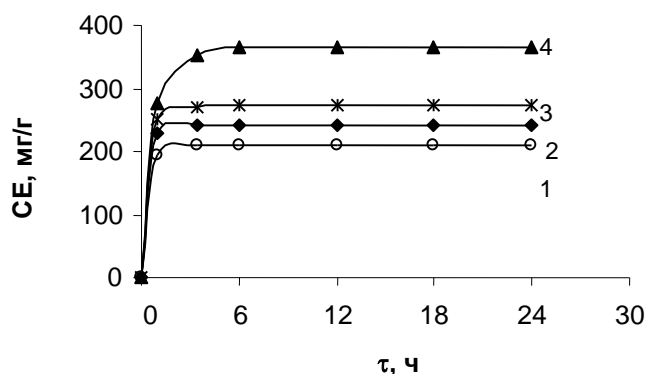


Рис.3. Взаимосвязь сорбции ионов Co^{2+} сульфокатионитами КС-ГМА-Х (1), КУ-2*8 (2), КС-ГМА-К (3) и КС-ГМА-С (4) от продолжительности их контакта с раствором CoSO_4 ($\text{pH}=6.05$, $C_{\text{Co}}=2,45$ г/л)

Из рис.3 видно, что все сульфокатиониты обладают высокими кинетическими свойствами, извлекая ионы Co^{2+} с довольно высокой скоростью в начальный период. Равновесное состояние между раствором CoSO_4 , содержащим 2,45 г/л кобальта и имеющим pH 6.05, и катионитами КУ-2*8 и КС-ГМА-Х устанавливается за 1 ч, а ионитами КС-ГМА-С и КС-ГМА-К за 3 ч. Для достижения равновесия на активированном углеродном волокне требуется более длительное время контакта – 1,5 сут [1].

Таким образом, сульфокатиониты на основе растительного сырья и ГМА обладают высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к ионам Co^{2+} .

Особенно перспективным для их извлечения из сточных вод никель – кобальтового производства является катионообменник, синтезированный из пшеничной соломы.

Список литературы

1. Валинурова Э.Р., Кадырова А.Д., Шарафиева Л.Р., Кудашева Ф.Х. Использование активированных углеродных материалов для очистки сточных вод от ионов Ni (II), Co (II) и Cu (II). //Журнал прикладной химии. 2008. Т.81, Вып. II. С.1822-1825.
2. Передерий О.Г., Микшевич Н.В. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. М.: Металлургия. 1991. 192 с.
3. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1986. 304 с.
4. Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты. Алма-Ата: «Наука» КазССР. 1979. 304 с.
5. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. 2004. 271 с.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF CARBON NANOMATERIALS USING THE ELECTRIC DISCHARGE METHOD

Kazankapova M.K., Yermagambet B.T., Samatkyzy A., Malgazhdarova A.B.,
Mendaliyev G.K.

Institute of Coal Chemistry and Technology LLP, Astana, Kazakhstan
akshekina11@gmail.com
malgazhdarova.ab@mail.ru

Introduction. In recent years, many advanced materials have been discovered that have generated enormous research interest. Among them, silicon carbide (SiC), silicon carbide nanowires (SiCnw), carbon nanotubes (CNTs) and graphene are currently the most actively researched materials [1-2]. Graphene has good physical properties, including strength, electrical conductivity and thermal conductivity. It also has stable chemical properties. Large-scale production of high-quality graphene is one of the current bottlenecks for graphene applications. Manufacturing methods can be divided into direct and indirect [3-4]. Direct methods produce pure graphene, while indirect methods produce rGO, which is a commercial replacement for graphene in applications, by reducing GO. The most commonly used methods for producing graphene include exfoliation, epitaxial growth on SiC, chemical growth (CVD), and reduction from graphene oxide [5].

Materials and methods. Nanomaterials were obtained using the electric arc discharge method. In operation, 2 types of carbon are used as an electrode: activated carbon “Bogatyr” (900°C) as a cathode and activated carbon “Bogatyr” as an anode. The process was carried out with the parameters: 100 A, 75 V. The experiment was carried out as follows: pyrolysis of coal was carried out in one reactor, the resulting activated carbon was used as an electrode in an electric arc discharge reactor.

Results and Discussion. The surface morphology of the sample, taken from the top of the electrode, presents a heterogeneous, solid structure and has dense and fibrous formations with strong agglomerates with particle sizes of ~612 nm - 1.40 μm. In the Raman spectra of the sample, two typical peaks are observed at 1393 cm⁻¹ and 1576 cm⁻¹, corresponding to the D and G band. They are associated with the disordered structure, defects and ordered graphitic carbon structure of carbon materials. Degree of graphitization 65%. The ID/IG intensity ratio is widely used to evaluate the quality of carbon materials. The intensity ratio I_{2D}/I_G is 5.7 (I_{2D}/I_G of single-layer graphene >1.6), and the ratio of the intensities of G and 2D peaks (I_G/I_{2D} = 5.7) can be used to judge the multilayer nature of the CNTs. The ratio of the intensities of the D and G peaks (I_D/I_G = 0.7) indicates a considerable number of defects in the material under consideration (Figure 1,2).

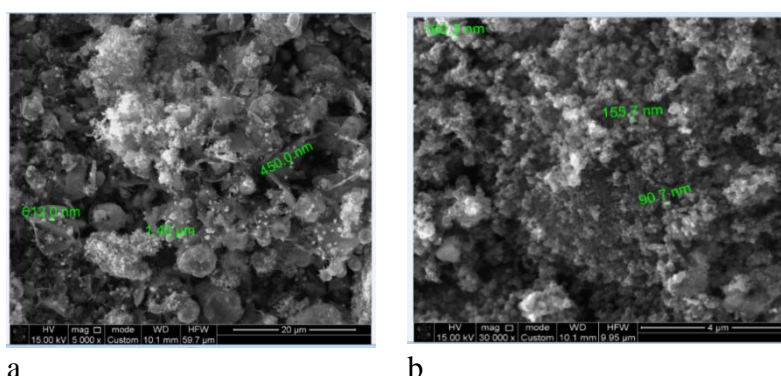
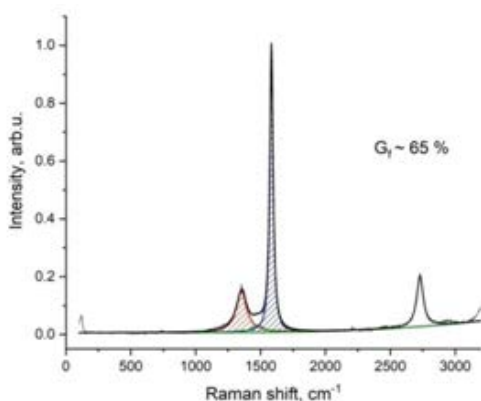


Fig. 1 SEM image of nanomaterial obtained by the electric discharge method (electrode surface) (100 A, 75 V). a – x5000, b – x30000.



$G_f = 65\%$, $I(D)/I(G)=0.1$, $I(G)/I(2D)=5.7$

Fig. 1 Raman spectrum of nanomaterial obtained by the electric discharge method (electrode surface) (100 A, 75 V).

Table 1 shows the results of 1 kHz electrophysical research and activation energy after the electric arc method.

Table 1. Results of 1 kHz electrophysical study and activation energy after electric arc method

Name	1 kHz		E_a
	293	483	
BaTiO ₃	1296	2159	-
Graphite	$6.07 \cdot 10^7$	$7.19 \cdot 10^8$	-
Source coal Bogatyr	79	45	-
Activated carbon Bogatyr	$3.16 \cdot 10^7$	$8.63 \cdot 10^8$	15.15 KJ/mol
Activated carbon Bogatyr by electric arc method (reactor wall)	$7.02 \cdot 10^6$	$2.88 \cdot 10^8$	27.44 KJ/mol
Activated carbon after the electric arc method "Bogatyr" (electrode surface)	$3.7 \cdot 10^7$	$2.88 \cdot 10^8$	10.83 KJ/mol
Activated carbon after the electric arc method "Bogatyr" (ground electrode)	$7.23 \cdot 10^7$	$2.88 \cdot 10^8$	8.24 KJ/mol

Electrophysical analysis of the nanomaterial obtained from Bogatyr coal by the electric arc method was carried out at 1 kHz and at a temperature of 293, 483 K. BaTiO₃ and graphite were used for comparative research. As a result, the value close to graphite was shown by the sample obtained from the electrode in the form of powdered activated Bogatyr coal after the electric arc method at a temperature of 293 K. Accordingly, the lowest activation energy value of 8.24 KJ/mol corresponds to the sample obtained from the ground electrode.

Conclusion. As a result, it can be concluded that the electric arc discharge process of graphite is effective for obtaining nanomaterials, the current at a constant voltage of 75 V was 100 A (inert medium - nitrogen). The chemical composition of the samples, the surface morphology of the obtained samples and the electrophysical analysis and the activation energy of the obtained nanomaterial were studied using the methods of electron microscopy and Raman spectroscopy.

Electron microscopic images show CNT particles ranging from 612 nm to 1.40 μm in diameter. The length of nanotubes can reach tens of micrometers. In the Raman spectrum, a narrow intense peak G at 1576 cm^{-1} and a faint peak D at 1393 cm^{-1} characteristic of large (several micrometer) graphite particles are observed. The broadening of the peaks as well as the increase in the intensity of the 2D peak indicate the formation of carbon nanotubes.

Acknowledgements

The research was carried out with the financial support of the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AR19577512. Development of scientific and technical foundations for the production of microporous carbon nanomaterials for the separation and storage of hydrogen).

References

1. Romanenko A.V., Simonov P.A. (2007) Carbon materials and their physical and chemical properties: textbook, Ed. A.S. Noskov. - M.: Kalvis, P.128.
2. King S.G., McCafferty L., Stolojan V., Silva R.P. (2016) Highly aligned arrays of super resilient carbon nanotubes by steam purification // Carbon, 84, P. 130–137.
3. Akhavan O., Bijanzad K., Mirsepah A. (2014) Synthesis of graphene from natural and industrial carbonaceous wastes // RSC Adv. 4, P. 20441–20448
4. Xing B. et al. (2019) Porous graphene prepared from anthracite as high-performance anode materials for lithium-ion battery applications // Journal of Alloys and Compounds 779, 202-211
5. Beall G.W. et al. (2014) Single crystalline graphene synthesized by thermal annealing of humic acid over copper foils // Physica E. 56, P. 331–336.

ПРИМЕНЕНИЕ ТАРТРАТОВ ВИСМУТА (III) В МЕДИЦИНСКОЙ ПРАКТИКЕ

Александрова Т.А.^{1,2}, Тимакова Т.Е.^{1,2}, Тимакова Е.В.^{1,2}, Афонина Л.И.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

Научный руководитель: к.х.н., доцент Е.В.Тимакова

alexandrova999@mail.ru

В медицинской практике соединения висмута используются уже более 200 лет благодаря их антибактериальной активности. В настоящее время доказана бактериальная активность соединений висмута против *Mycobacterium tuberculosis* (возбудитель туберкулеза), *Helicobacter pylori* (возбудитель язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки), *Treponema pallidum* (возбудитель сифилиса) и других. Большинство соединений висмута, используемых в качестве фармацевтических субстанций, представляют собой соли карбоновых кислот, также имеющих биологическое значение [1].

Тартраты висмута ранее широко использовались для лечения инфекций, вызванных *Treponema pallidum*. Введение висмута в сифилидологическую практику началось с 1921 года, когда появились публикации Левадити и Сазерака о достаточно высоком противосифилитическом действии висмутовых соединений. В 20-80 годах XX века в России при лечении сифилиса применялись висмутсодержащие лекарственные препараты Бисмутогви, Бийохинол, Бисмоверол, Сольбис, Биодамин, Битиурол, Пентабисмол. В настоящее время в номенклатуре лекарственных средств остались только Бийохинол (взвесь йодвисмутата хинина в нейтрализованном персиковом масле) и Бисмоверол (взвесь основной висмутовой соли моновисмутвинной кислоты в персиковом или оливковом масле).

Согласно фармакопейной статье Бисмоверол представляет собой 7%-ную взвесь основной висмутовой соли моновисмутвинной кислоты в нейтрализованном персиковом или оливковом масле. Основная висмутовая соль моновисмутвинной кислоты – это соединение висмута с виннокаменной кислотой состава $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Bi}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)$, с содержанием висмута не менее 66,5 и не более 68,0%. Получают его, обрабатывая моновисмутовое соединение виннокаменной кислоты $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{BiOH}$ (в гидратизированной форме – $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Bi}(\text{OH})_2$ гидратом окиси висмута, или при добавлении раствора винной кислоты в раствор уксусномолочнокислого висмута при нагревании. Полученному соединению приписывают состав $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Bi}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)$, в котором на одну молекулу винной кислоты приходится два атома висмута.

Для получения фармацевтической субстанции препарата Бисмоверол к молочноуксуснокислому раствору висмута из расчета на 1 моль окиси висмута добавляют 0,8 моль винной кислоты и перемешивают 3 ч при температуре 80 °С. Полученный нами в данных условиях продукт, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), представляет смесь среднего тартрата висмута $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ и оксоацетата висмута состава $\text{BiOC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Средний тартрат висмута $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ является рентгеноаморфным, выводы о составе соединения нами сделаны на основании сравнительного анализа ИК-спектров соединения со спектрами L-(+)-винной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ и тартрата висмута состава $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Структура $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ установлена [2] и использовалась в качестве модели для описания структур антибактериальных препаратов висмута [1]. Однако в медицинской практике указанное соединение не применялось.

Получение монофазного среднего тартрата висмута в качестве фармацевтической субстанции является достаточно сложным процессом. $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ с содержанием нитрат-ионов не превышающим 0,02 % получен нами в результате многократных промывок водой нитрато-тартрата висмута состава $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который согласно данным РФА и химического анализа, осаждается при добавлении азотнокислого висмутсодержащего раствора в раствор L-(+)-винной кислоты при молярном отношении тартрат-ионов к висмуту n

равному 1,1 при температурах 25–60 °С. Аморфизация нитрато-тартрата наблюдается уже после однократной промывки водой, а для полной его очистки от нитрат-ионов необходимо 5–7 промывок водой при комнатной температуре. Следует отметить, что в случае прямого осаждения $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ из азотнокислых растворов тартрата натрия, в отличие от его получения промывкой $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, не происходит эффективной очистки от нитрат-ионов, что связано, по-видимому, с соосаждением основных нитратов висмута на стадии добавления висмутового раствора в щелочной раствор соли.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что при обработке свежесозданного $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ раствором L(+)-винной кислоты при молярном отношении тартрат-ионов к висмуту n равному 1,1 при 70 °С в течение 1 ч продуктом синтеза является смесь $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; при обработке в течение 2 ч – $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При обработке $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ раствором L(+)-винной кислоты продуктом синтеза является исходный прекурсор. Таким образом, в системе «твердый оксонитрат висмута – раствор L (+)-винной кислоты» не происходит образование среднего тартрата висмута при выбранных нами условиях.

В зарубежной медицинской практике, в отличие от российской, в качестве фармацевтических субстанций широко использовались растворимые натрий и калий содержащие тартрата висмута [1].

В настоящее время коллоидный тартрат висмута является фармацевтической субстанцией препаратов (производство Китай), применяемых для лечения язвенной болезни, в частности язв, ассоциированных с *Helicobacter pylori*; также может использоваться при хроническом колите, язвенном колите, вызванном диареей, а также при хроническом поверхностном и атрофическом гастрите. Препараты выпускаются в виде таблеток и гранул.

Проведенные крупномасштабные клинические исследования в Китае относительно эффективности четверной терапии на основе висмута для эрадикации инфекции *Helicobacter pylori* в зависимости от предшествующего воздействия антибиотиков включали три схемы, каждая из которых включает коллоидный тартрат висмута [3]. Было показано, что все три схемы позволяют достичь удовлетворительных показателей эрадикации инфекции *Helicobacter pylori* и являются безопасными, что ставит коллоидный тартрат висмута в один ряд с такими широко применяемыми фармацевтическими субстанциями как висмут трикалия дидитрат и субсалицилат висмута [1].

Коллоидный тартрат висмута является калий содержащим тартрата висмута состава $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_{29}\text{Bi}_2\text{K}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4]. Синтез соединения осуществляется несколькими способами при использовании нитрата или субнитрата (основного нитрата) висмута, гидроксида калия и винной кислоты. Процесс получения среднего нитрата висмута является многостадийным, а сам нитрат висмута является дорогостоящим соединением. Синтез с основным нитратом висмута позволяет использовать в качестве исходного сырья для приготовления растворов металлического висмута марки Ви 1 (ГОСТ 10928-90 с содержанием висмута 98,3%). Гидролиз азотнокислых растворов при повышенной температуре не менее 60 °С позволяет получать легко фильтруемый осадок $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$, а после его двукратной промывки водой $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5]. Данные соединения являются высокочистыми по содержанию примесных висмуту металлов, а их использование в качестве прекурсоров для последующей обработки карбоновыми кислотами или щелочными реагентами применяется для синтеза соединений висмута высокой чистоты для техники и медицины.

Таким образом, разработка способов получения фармацевтической субстанции коллоидного тартрата висмута с использованием в качестве прекурсоров основных нитратов висмута составов $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ является перспективной и актуальной задачей для висмутового материаловедения.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НГТУ ТП-ХХТ-1_24 и ИХТТМ СО РАН 121032500064-8.

Список литературы

1. Briand G., Burford N. Bismuth compounds and preparations with biological or medicinal relevance // *Chem. Rev.* 1999. V. 9. N. 9. P. 2601-2957. doi.org/10.1021/cr980425s
2. Metal Complexes in Biology and Medicine, IV. – Synthesis and Structure of Bis(2-aminoethanethiolato)bismuth(III) Nitrate Monohydrate / W. Herrmann, P. Kiprof, W. Scherer, L. Pajdla // *Chemische Berichte.* 1992. V. 125. I. 12. P. 2657-2660. doi.org/10.1002/cber.19921251206
3. Efficacy of bismuth-based quadruple therapy for eradication of *Helicobacter pylori* infection based on previous antibiotic exposure: A large-scale prospective, single-center clinical trial in China / Zhou J-J., Shi X. [et al.] // *Helicobacter.* 2020. V. 25. I. 6. doi.org/10.1111/hel.12755
4. Патент КНР № 102276445А, 14.12.2011
Colloidal bismuth tartrate compound, medicaments thereof, preparation method thereof and application thereof // Патент КНР № 102276445А. 2011 / Yuy Syuemin, Fen Khuey, Yuy Yan, Chzhao Syuesyan, Khan Tsin.
5. Daminov A., Yukhin Y., Naydenko E. Processing of nitrate solutions for the preparation of basic bismuth nitrate and oxide // *Theor Found Chem.* 2020. V. 54. P. 1020-1025. doi.org/10.1134/s0040579520050097

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ТОПЛИВНЫЕ СМЕСИ

Оразбекова Р.С.^{1,2}, Байжуманова Т.С.^{1,2}, Садыков В.А.³, Тунгатарова С.А.^{1,2},
Жумабек М.², Касымхан К.²

¹Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби

²Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского

³Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова

Научный руководитель: к.х.н., ассоц. профессор Т.С.Байжуманова
raushanorazbekova14@gmail.com

Стремительное сокращение запасов нефти требует широкого освоения новых химических энергоносителей, использования альтернативных и нетрадиционных источников энергии уже в XXI веке. Особое внимание привлекает водород, входящий в состав всех органических веществ и воды. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и экологически чистым энергоносителем, пригодным для использования в любых видах тепловых двигателей и устройствах для получения электроэнергии.

Возобновляемые источники энергии, такие как ветер, солнце и биомасса являются жизнеспособной и устойчивой альтернативой ископаемому топливу, их использование помогает поддерживать чистоту окружающей среды и внести свой вклад в создание углеродно-нейтрального общества [1]. Хлебные отходы являются недорогой и доступной сельскохозяйственной биомассой, которые можно успешно использовать для производства биоэтанола. В процессе производства этанола из биологического сырья крахмалистое сырье должно осахаривать кислотной или ферментативной предварительной обработкой для производства простого сахара, которые ферментируются этанологенными дрожжами до биоэтанола. Биоэтанол – это перспективный возобновляемый источник энергии и имеет большой потенциал для использования в качестве топливных добавок и сырья в химической промышленности [2]. Производство водорода и синтез-газа путем риформинга этанола является одним из важнейших процессов промышленности и энергетики. Экологическая и социальная ситуация вынуждает человечество отказаться от традиционного процесса и искать новые, экологически чистые и высокотехнологичные процессы [3].

Каталитическая переработка возобновляемого сырья в водородсодержащие топливные смеси способствует устойчивому развитию, предоставляя экологически чистую альтернативу ископаемым видам топлива и снижая выбросы парниковых газов. Целью данной работы является синтез катализаторов на основе Pr, Fe и Ni с различным соотношением активной фазы для конверсии возобновляемого сырья в водородсодержащие топливные смеси, исследование комплексом физико-химических методов структуры, морфологии, состава и присутствующих фаз, состояния поверхности синтезированных катализаторов и определение причин, определяющих активность и стабильность катализаторов при длительной эксплуатации.

В Институте катализа имени Борескова СО РАН (Новосибирск, Россия) модифицированным методом Печини в качестве термостабильного носителя были приготовлены шесть образцов гексаалюмината двух различных составов. Перовскиты наносились на поверхность гексаалюминатов путем пропитки соответствующими нитратами. Полученные образцы гексаалюминатов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Составы катализаторов и условия приготовления

Носитель	Активный компонент	Маркировка		Температура прокаливания, °С	
		носитель	катализатор	носитель	катализатор

LaAl ₁₁ O ₁₈	PrFe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	GA - 1 – Sh	GP1 700	800-1300 Ar / 650 air	700 air
LaAl ₁₁ O ₁₈	PrFe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃ ·xNiO ·yRuO ₂	GA - 1 – Sh	GP1 700NR	800-1300 Ar / 650 air	700 air
LaAl ₁₁ O ₁₈	-	GA - 2 – Sh	GP2 700	700-1000 Ar/750air	-
LaMnAl ₁₁ O ₁₉	-	Ga - 3 - Mn - Sh	GP3Mn 700	700-1000 Ar/-	-
LaAl ₁₁ O ₁₈	-	GA - 2 - Sh-M	GP2 700M	2000W microwave/- /-	-
LaMnAl ₁₁ O ₁₉	-	GA - 3 - Mn - Sh- M	GP3 Mn 700M	2000W microwave/- /-	-

Температурную программу восстановления водородом (TPR-H₂) приготовленного образца катализатора ГП1 700 проводили в проточно-кинетической установке с кварцевым U-образным реактором, оснащенный хроматографом Цвет-500 и детектором по теплопроводности. Использовались следующие параметры: 10 об. % H₂/Ar, скорость подачи 2,5 л/ч и температурный режим от 60 до 900°C со скоростью 10°C/мин. На рис. 1 показан график ТПВ образца катализатора ГП1 700 (PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃/LaAl₁₁O₁₈). Низкотемпературный пик соответствует восстановлению Ni³⁺ до Ni²⁺ и Fe⁴⁺ до Fe³⁺. Высокотемпературный пик выше 600 °C соответствует дальнейшему восстановлению Ni²⁺ до Ni⁰ и Fe²⁺ до Fe⁰.

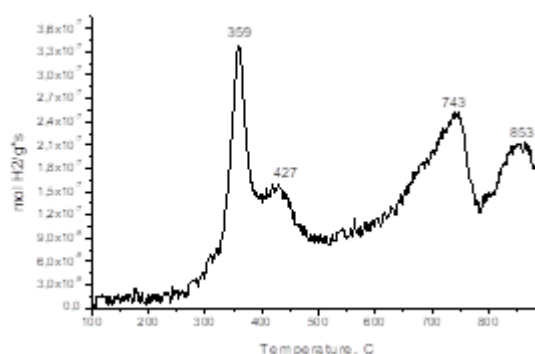


Рисунок 1 - ТПВ катализатора ГП1700

Таким образом, модифицированные методы Печини можно рассматривать как эффективный метод приготовления катализаторов гексаалюминатного и перовскитового типов. Перовскитовые катализаторы на термостабильном носителе из гексаалюмината перспективны для паровой конверсии этанола и других связанных с ним процессах. Однако содержание Ni в качестве одного из ключевых компонентов в полученных катализаторах может быть недостаточным. В дальнейшем планируется изучить новые составы катализаторов с дополнительным содержанием Ni.

Данное исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19677006).

Список литературы

1. Abidur Rahman, Omar Farrok, Md Mejbaul Haque. Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 161, June 2022, 112279.
2. Vivek Narisetty, Sanjay Nagarajan, Siddharth Gadkari, Vivek V. Ranade, Jingxin Zhang, Kumar Patchigolla, Amit Bhatnagar, Mukesh Kumar Awasthi, Ashok Pandey, Vinod Kumar. Process

optimization for recycling of bread waste into bioethanol and biomethane: A circular economy approach // *Energy Conversion and Management*. Volume 266, 15 August 2022, 115784.

3. M.Arapova, E.Smal, Yu. Bepalko, V. Fedorova, K. Valeev, S. Cherepanova, A. Ischenko, V. Sadykov, M. Simonov. Ethanol dry reforming over Ni supported on modified ceria-zirconia catalysts– the effect of Ti and Nb dopants // *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 46, Issue 79, 16 November 2021, 39236-39250.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ФАЗЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГЛУБОКОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА

Жылкыбек М.¹, Байжуманова Т.С.^{1,2}, Xanthoroulou G.G.³, Тунгатарова С.А.^{1,2},
Шораева К.², Сарсенова Р.²

¹Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

³Institute of Nanoscience and Nanotechnology National center for scientific research «Demokritos»,
Athens, Greece

Научный руководитель: к.х.н., ассоц. профессор Т.С. Байжуманова
magira.zhylkybek.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[1].

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 2 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 СО до СО₂, углеводородов до СО₂ и Н₂О и диоксида серы является одним из наиболее эффективных способов нейтрализации вредных выбросов автомобильного транспорта [2,3].

В работе синтезированы, исследованы инструментальными методами и испытаны Со–Mg оксидные катализаторы глубокого окисления метана. По мере роста температуры термообработки наблюдается превращение шпинели MgCo₂O₄ в твердый раствор СоО–MgO с выделением кислорода решетки шпинели. Небольшие количества Со²⁺_{Тд}, фиксируемые ЭПР в составе шпинели при переходе MgCo₂O₄ в твердый раствор уменьшаются. Повторная термообработка твердого раствора при меньших температурах ведет к регенерации шпинели с расслоением твердого раствора. ТПВ образцов показало наличие двух характерных пиков, первый из которых относится к переходу Со³⁺_{Oh} шпинели в Со²⁺_{Oh} структуры СоО, второй – к восстановлению СоО до Со⁰. В случае образцов, прокаленных при температуре ниже разложения шпинели, второй пик наблюдается при 540–620°С, в случае высокотемпературных образцов – при 900–1100°С. С учетом тождественности структуры получаемых в обоих случаях фаз постулировано формирование в низкотемпературной области не истинного твердого раствора СоО–MgO, а смеси упорядоченных оксидов, не сформировавшей равновесную фазу твердого раствора («псевдо-твердый раствор»). Исследование активности образцов показало высокую активность шпинельных систем и линейную взаимосвязь энергии активации окисления метана с температурой термообработки. Малое изменение энергии активации по мере термообработки указывает на сходство природы активных центров фаз за счет формирования при высоких температурах поверхностной шпинели при быстром охлаждении. Величины энергии активации согласуются с их общей взаимосвязью с составом Со–Mg-системы и температурой термообработки.

Стандартное отношение Со:Mg, применявшееся в работе, было равно 2:1, образцы с таким соотношением металлов обозначались Со–Mg(T), где T – температура термообработки образца. Образцы с соотношением Со:Mg = 1:1 обозначались Со(1)–Mg(1)(T). Дополнительно

один из образцов с соотношением $\text{Co}:\text{Mg} = 2:1$ подвергли термообработке при 1100°C в течение 14 ч, после чего в целях проверки эффекта реокисления подвергли повторной термообработке. Образцы, полученные таким образом, обозначались $\text{Co-Mg}(1100+\text{T})$, где T – температура повторной термообработки образца.

Для исследования структуры образцов катализаторов использовали методы рентгеновской дифракции (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИКС). Исследование методом РФА вели на порошковом дифрактометре ДРОН-4-07 (Россия), $\text{Co K}\alpha$ -излучение, Ni -фильтр. Шаг съемки $0,02^\circ$, диапазон съемки $10\text{--}90^\circ$. Анализ фазового состава по данным РФА вели на основе величин площадей дифракционных максимумов для фаз шпинели и твердого раствора соответственно. Величины параметров решетки определяли по положениям дифракционных максимумов.

Исследование методом ИКС вели на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, Италия) при комнатной температуре в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы запрессовывали в таблетки с KBr .

Исследование структуры синтезированных образцов катализаторов с разными температурами термообработки вели методами РФА и ИКС. Результаты рентенофазового анализа образцов представлены на Рис. 1

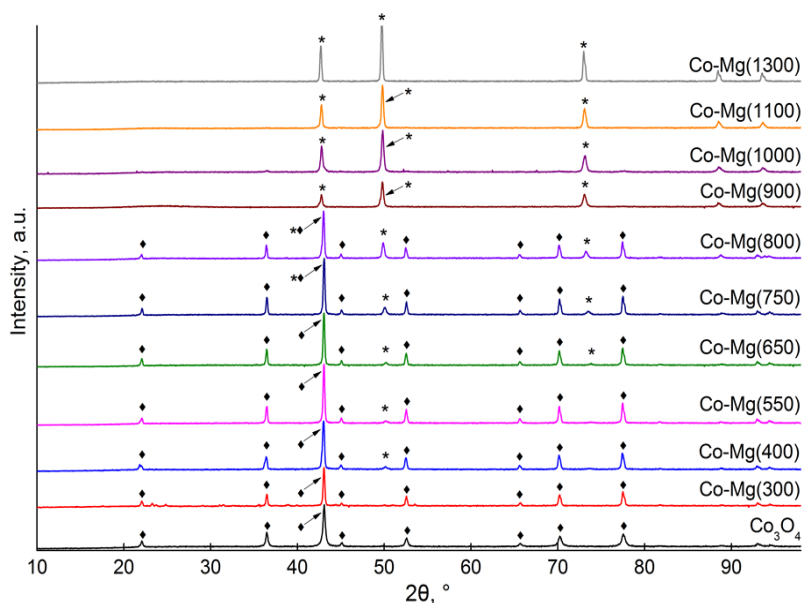


Рис. 1. Дифрактограммы образцов из нитратов кобальта и магния, прокаленных на воздухе при различных температурах, в сравнении с Co_3O_4

На дифрактограммах Co-Mg -образцов наблюдаются рефлексы, характерные для шпинельной фазы (Co_3O_4 , PDF 42-1467, или MgCo_2O_4 , PDF 2-1073, PDF 81-671) и кубической фазы оксидов MgO (PDF 45-946) и CoO (PDF 48-1719) или их твердого раствора.

Результаты ИК-спектроскопического исследования структуры синтезированных образцов представлены на рис. 2

На спектрах всех образцов присутствуют п.п., характерные для колебаний $\nu\text{H}_2\text{O}$ ($3420\text{--}3450$, $1630\text{--}1640\text{ см}^{-1}$). В образце $\text{Co-Mg}(300)$ присутствуют остаточные NO_3^- (3700 , 1630 , 1520 , 1390 см^{-1}) и OH -группы ($3420\text{--}3450\text{ см}^{-1}$).

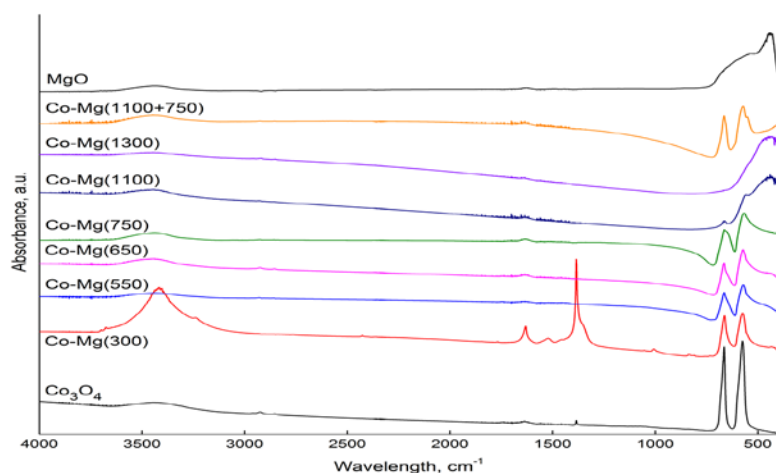


Рис. 2. ИК-спектры Co–Mg-образцов, прокаленных при различных температурах, и эталонных Co_3O_4 и MgO

В рамках данной работы были синтезированы и исследованы образцы Co–Mg-катализаторов глубокого окисления метана. Образцы синтезировались методом совместного термического разложения стехиометрических количеств азотнокислых солей с дальнейшей термообработкой при различных температурах. Исследования фазового состава подтвердили наличие фазового перехода с ростом температуры термообработки от шпинели MgCo_2O_4 к твердому раствору CoO–MgO в области 650–1000°C с изменением размеров и морфологии частиц катализатора.

Данное исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19677006).

Список литературы

- 1 Ivanov, V.N.; Storchevus, V.K. Ecology and Motorization, 2nd ed.; Budivel'nik: 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.; Nabiyev, M.S.; Solodova, N.L. Methods of removing benzene from reforming catalyate. Bull. Technol. Univ. 2017, 20, 23–27.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ Cu-Ag ЧАСТИЦ

Висурханова Я. А., Иванова Н.М., Соболева Е.А.

Институт органического синтеза и углехимии РК, 100008, г. Караганда, ул. Алиханова, д. 1
yakhavisurkhanova@bk.ru

Комбинирование двух металлов в биметаллических частицах позволяет создавать каталитические системы, для которых наблюдаются уникальные физические, химические и каталитические свойства, нехарактерные для отдельных монометаллических систем, в результате проявления, так называемого, синергетического эффекта взаимодействия металлов. Обычно биметаллические частицы представляют собой системы, в которых слой одного металла выступает в качестве подложки для второго металла, модифицируя его структуру, или же два металла перемешаны друг с другом. Физико-химические свойства полученных ультрадисперсных частиц сильно зависят от состава, размеров, от природы взаимодействия металлов друг с другом, а также от морфологических особенностей частиц.

В данной работе представлены результаты исследования строения и электрокаталитических свойств ультрадисперсных моно- и биметаллических частиц меди и серебра, полученных химическим способом. Монометаллические частицы меди и серебра были синтезированы восстановлением катионов металлов гидразингидратом в среде вода + этиленгликоль (объемное соотношение составляло 1:1). Биметаллические Cu+Ag частицы (соотношение металлов Cu:Ag = 1:1 по массе) были получены совместным восстановлением катионов обоих металлов. Для получения Cu/Ag частиц сначала было проведено восстановление катионов меди гидразингидратом, затем в присутствии медных частиц были восстановлены катионы серебра из его нитратного раствора в смеси вода + этиленгликоль. Частицы Ag/Cu были приготовлены по аналогичной методике, но в обратной последовательности восстановления катионов металлов.

Морфологические особенности синтезированных ультрадисперсных частиц были исследованы методом электронной микроскопии на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU с применением детекторов вторичных (SE) и обратно-рассеянных (BSE) электронов. Микрофотографии моно- и биметаллических частиц меди и серебра приведены на рис. 1 и 2.

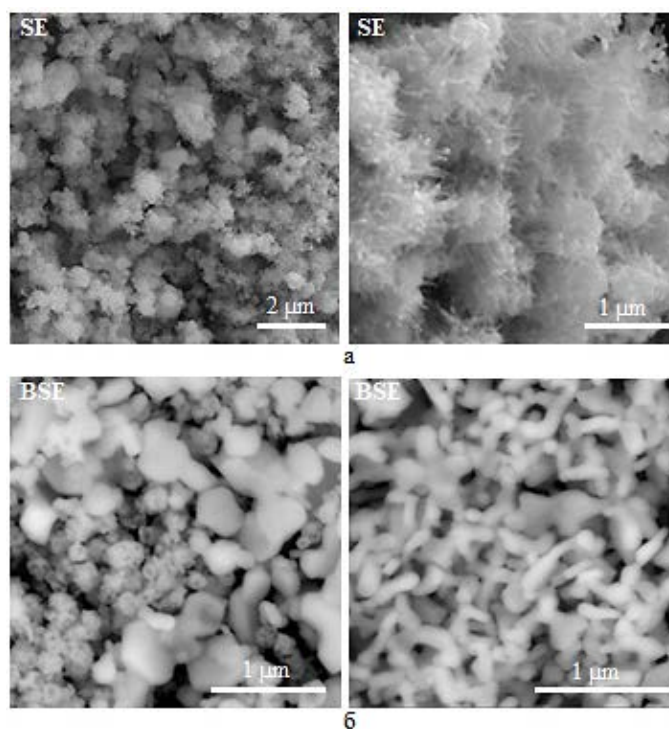


Рис. 1. Микрофотографии частиц Cu (а) и Ag (б)

Синтезированные в заданных условиях монометаллические частицы меди и серебра отличаются формой и размерами. Cu-частицы имеют форму колючих клубков, собранных из коротких и тонких наностержней с различным диаметром (~20-60 нм) (рис. 1, а). Ag-частицы представляют собой хаотично расположенные диски, включая и шестиугольные, размерами ~1-5 мкм и высотой боковых граней ~70-150 нм, а также округлые шарики с отверстиями и удлинённые неодинаковой толщины изогнутые наностержни (рис. 1, б).

Биметаллические Cu+Ag частицы, синтезированные совместным восстановлением обоих металлов, имеют сетчатую структуру, построенную из соединённых друг с другом цепочек зёрен размерами 40-80 нм, местами собранных в гроздь с почти равномерным распределением меди и серебра (рис. 2, а). Частицы Cu/Ag и Ag/Cu, несмотря на разную последовательность восстановления металлов, схожи между собой по своим формам, представленным более крупными округлыми структурами из меди и её оксида и изогнутыми короткими наностержнями из серебра (рис. 2, б и в).

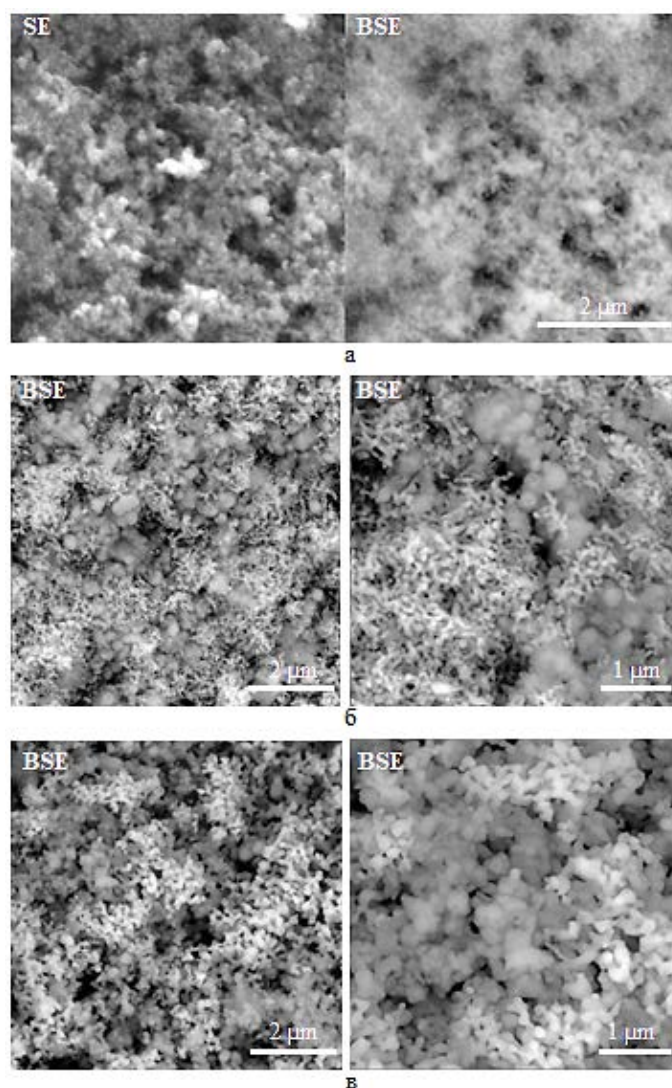


Рис. 2. Микрофотографии частиц Cu+Ag (а), Cu/Ag (б) и Ag/Cu (в)

Электрокаталитические свойства Cu-Ag частиц были изучены в процессе электрогидрирования п-нитроанилина (п-НА). Основным продуктом гидрирования п-НА является п-фенилендиамин (п-ФДА), который широко применяется в косметике при производстве стойких красок для волос и хны, в синтезе фармацевтических средств, в промышленности при получении синтетических волокон Kevlar и Twaron и др.

Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию п-НА с применением синтезированных ультрадисперсных частиц как электрокатализаторов были выполнены в электрохимической диафрагменной ячейке в водно-щелочном католите при силе тока 2,5 А и температуре 30°C. Порошковые композиты наносили на поверхность горизонтально расположенного медного катода (площадью 0,091 дм²). Анодом служила Pt-сетка. Начальная концентрация п-НА составляла 0,0458 моль/л. При проведении предварительного электролиза водно-щелочного раствора в присутствии приготовленных медьсодержащих частиц наблюдалось выделение избыточного объёма кислорода, указывающее на прохождение электрохимического восстановления на катоде катионов меди из её оксида CuO, содержащегося в их составе.

Выполненными экспериментами было установлено, что электрохимическое восстановление п-НА на Cu-катоде (без катализатора) осуществляется в заданных условиях с довольно высокой скоростью 9,3 мл H₂/мин и конверсией п-НА, равной 91,3%. Электрокаталитическое гидрирование п-НА на монометаллических Cu и Ag частицах проходит со скоростями 16,1 и 15,3 мл H₂/мин, соответственно, при этом степень превращения п-НА достигает 100%. Гидрирование п-НА с применением биметаллических частиц также улучшило характеристики электрохимического восстановления п-НА и его электрокаталитического гидрирования на частицах серебра, но не превысило показатели его гидрирования на медных частицах. Значения скорости гидрирования получились равными 16,1 мл H₂/мин (на Cu+Ag частицах) и 15,8 мл H₂/мин (на Cu/Ag и Ag/Cu частицах). Согласно хроматографическим анализам экстрактов из католитов, основным продуктом является п-ФДА с выходами 95-99%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (проект № AP23487279).

MECHANISM OF ACTION OF PLATINUM CATALYSTS IN THE HYDROGENATION-DEHYDROGENATION PROCESS OF CONDENSED POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS FOR HYDROGEN STORAGE

Tyutenov K.S.

Scientific adviser: K. Toshtay, PhD.

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

tyutenov85@gmail.com

Introduction

Hydrogen storage is a critical aspect of hydrogen-based energy systems, enabling the efficient and safe storage of hydrogen for various applications, including fuel cells and hydrogen-powered vehicles. Condensed polycyclic aromatic compounds (PACs) have emerged as promising materials for hydrogen storage due to their high hydrogen content and reversible hydrogenation-dehydrogenation properties. Platinum catalysts play a crucial role in facilitating the hydrogenation and dehydrogenation of PACs, making them key players in hydrogen storage technologies. This article explores the mechanism of action of platinum catalysts in the hydrogenation-dehydrogenation process of condensed PACs for hydrogen storage.

Hydrogen Storage Using Condensed PACs

Condensed PACs are organic compounds composed of multiple fused aromatic rings. These compounds have the ability to reversibly adsorb hydrogen through a process known as spillover, where hydrogen molecules dissociate on the catalyst surface and diffuse onto the PACs material, forming weak hydrogen bonds with the aromatic rings. This reversible hydrogenation-dehydrogenation process allows for the storage and release of hydrogen under controlled conditions, making PACs attractive materials for hydrogen storage.

Role of Platinum Catalysts in Hydrogenation-Dehydrogenation of PACs

Platinum catalysts play a crucial role in the hydrogenation-dehydrogenation of PACs for hydrogen storage. The mechanism of action of platinum catalysts in this process involves several key steps:

Adsorption of Hydrogen: Hydrogen molecules dissociate on the platinum surface, forming adsorbed hydrogen atoms that are highly reactive.

Activation of PACs: The condensed PACs molecules adsorb onto the platinum surface, with the aromatic rings interacting with the platinum atoms through π - π interactions.

Hydrogenation of PACs: The reactive hydrogen atoms transfer hydrogen atoms to the adsorbed PACs molecules, leading to the hydrogenation of the aromatic rings and the storage of hydrogen within the PACs material.

Desorption of hydrogen: Under certain conditions, the hydrogenated PACs molecules can release hydrogen atoms, leading to the dehydrogenation of the compound and the release of stored hydrogen.

Regeneration of Active Sites: After the release of hydrogen, the dehydrogenated PACs molecules desorb from the platinum surface, regenerating the active sites for further catalytic cycles.

Factors Affecting Platinum Catalyst Activity for Hydrogen Storage

Several factors can influence the activity and efficiency of platinum catalysts in the hydrogenation-dehydrogenation process of PACs for hydrogen storage, including:

Temperature and Pressure: The temperature and pressure conditions during hydrogenation and dehydrogenation processes can significantly impact the reaction kinetics and hydrogen storage capacity of PACs.

Catalyst Structure: The size, shape, and composition of the platinum catalyst particles can influence their catalytic activity and selectivity in hydrogen storage applications.

Presence of Promoters: Adding certain metal promoters to the platinum catalysts can enhance their activity and stability, improving the overall efficiency of the hydrogen storage process.

Applications and Future Perspectives

Hydrogen storage using condensed PACs and platinum catalysts has numerous applications, including the development of high-capacity hydrogen storage systems for fuel cell vehicles, portable electronic devices, and stationary power generation. Future research in this field is focused on developing novel PACs materials with enhanced hydrogen storage properties, as well as optimizing the catalytic performance of platinum catalysts for improved hydrogen storage efficiency and durability.

In conclusion, platinum catalysts play a crucial role in the hydrogenation-dehydrogenation process of condensed polycyclic aromatic compounds for hydrogen storage, offering a promising approach for the efficient and safe storage of hydrogen for various applications in the emerging hydrogen economy.

ОПТИМИЗАЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ NiO НА СТЕКЛОТКАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ С ВТОРИЧНЫМ ПОРИСТЫМ НОСИТЕЛЕМ SiO₂ ДЛЯ ПРОЦЕССА МЕТАНИРОВАНИЯ CO₂

**Михайлов Я.А.¹, Григорьев М.В.¹, Мотаев К.А.¹, Матигоров А.В.¹, Лопатин С.А.^{1,2},
Загоруйко А.Н.^{1,2}, Елышев А.В.¹**

¹Тюменский государственный университет, 625003, Тюмень, ул. Володарского 6

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,
просп. акад. Лаврентьева 5
y.a.mikhajlov@utmn.ru

Активные центры металлического Ni ответственны за активацию и диссоциацию H₂ в процессе метанирования CO₂, и существует обратная зависимость между производительностью катализатора и размером Ni [1, 2]. В результате меньших размеров кристаллов Ni одновременно должны образовываться больше границ раздела металл-носитель и более сильное взаимодействие металл-носитель, которое играет важную роль в гидрировании CO₂ до CH₄ [3, 4]. Поэтому, важной задачей является подбор методики приготовления нанесенного катализатора с наименьшим размером кристаллитов Ni.

Работа посвящена синтезу и исследованию Ni-содержащих катализаторов на основе стекловолоконистых носителей (СВК) с дополнительно нанесенным вторичным слоем пористого SiO₂ для процесса метанирования диоксида углерода.

При синтезе СВК использовались методы поверхностного термосинтеза и импульсного поверхностного термосинтеза, который подразумевает термообработку катализатора с нанесенным прекурсором при очень высокой скорости нагрева. Для сбора статистических данных, были приготовлены 8 образцов СВК. На исходную стеклоткань предварительно наносили вторичный слой носителя SiO₂ для развития поверхности, на который пропиткой наносился прекурсор – гексагидрат нитрата никеля. СВК 1-6 готовили методом ПТ, образцы 7 и 8 методом ИПТ, в котором катализатор нагревался до 600°C за 10 секунд, при этом в образец 7 в состав прекурсора дополнительно вводили топливную добавку (этилендиамин). Основные параметры подготовки и дальнейшей обработки полученных катализаторов приведены в табл. 1. Все катализаторы имеют одинаковое содержание Ni (10 %масс. ±0,2%), следовательно его влиянием при следующих анализах можно пренебречь.

В ходе синтеза варьировали такие параметры как: наличие/отсутствие топливной добавки этилендиамина (En), температура разложения (T_c), скорость нагрева (V_h) и время разложения (t_c) соли прекурсора, а также скорость потока водорода (V_{H₂}) в ходе восстановления, температура (T_r) и время восстановления (t_r) оксида никеля до металла.

Таблица 1. Основные параметры подготовки и дальнейшей обработки полученных катализаторов

	СВК 1	СВК 2	СВК 3	СВК 4	СВК 5	СВК 6	СВК 7	СВК 8
Отношение En/Ni	1	2	3	0	0	0	2	0
Отношение NH ₄ OH/Ni	0	0	0	0	0	20	0	0
Температура разложения, °C	500	500	500	450	450	350	600	600
Скорость нагрева, °C/min	3	3	3	5	5	5	3,6·10 ^{3*}	3,6·10 ^{3*}
Время прокаливания, h	5	5	5	5	5	5	2,8·10 ^{-3**}	2,8·10 ^{-3**}

Скорость потока H_2 , ml/min	60	60	60	150	150	150	150	150
Температура восстановления, °C	700	700	700	400	450	400	300	350
Скорость нагрева, °C/min	5	5	5	5	5	5	5	5
Время восстановления, h	9	9	9	4	3	4	5	5
*60°C/s **10s								

Анализ фаз полученных катализаторов был осуществлен с помощью рентгеноструктурного анализа. Размер кристаллитов был рассчитан с использованием Лоренцовой конволюции в программном комплексе TOPAS4.2 (табл. 2).

Таблица 2. Размер кристаллитов NiO и Ni для приготовленных образцов катализаторов

	СВК 1	СВК 2	СВК 3	СВК 4	СВК 5	СВК 6	СВК 7	СВК 8
Диаметр кристаллитов NiO, нм	52,82±3,59	40,05±1,28	36,61±2,15	21,95±1,50	57,75±1,94	46,05±0,81	6,98±0,78	10,58±1,50
Диаметр кристаллитов Ni, нм	152,41±8,71	135,39±7,18	116,92±3,97	71,42±2,29	76,89±3,59	72,65±2,51	31,83±1,41	63,41±1,91

Оценка полученных данных проводилась с применением метода ранговой корреляции по Спирмену [5], который определяет наличие монотонной связи между переменными и указывает, насколько точно эта связь описывается монотонной функцией (рис. 1).

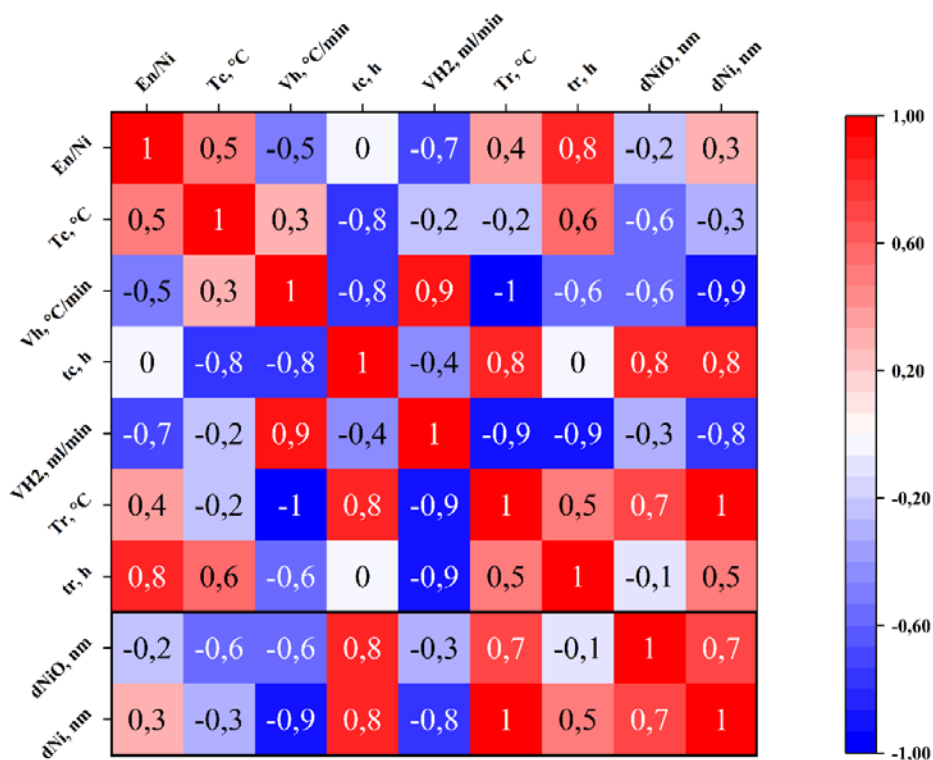


Рис. 1. Ранговый коэффициент корреляции Спирмена

На размер полученных кристаллитов Ni (d_{Ni}) главным образом влияют время прокаливания соли прекурсора (t_c ; 0,8) и скорость нагрева (V_h ; -0,9), это можно объяснить, посмотрев на прямую корреляцию между d_{Ni} и d_{NiO} (0,7), т.е. чем меньше размер частиц исходного оксида, тем меньше размер полученных кристаллитов никеля. Помимо этого, можно увидеть обратную зависимость размера кристаллитов никеля от скорости потока водорода в ходе восстановления (V_{H_2} ; -0,8) и прямую зависимость от температуры восстановления (T_r ; 1,0). Кроме того, прослеживается небольшая прямая зависимость размера кристаллитов Ni от времени восстановления (t_r ; 0,5). Можно предположить, что, уменьшая температуру и время восстановления, можно получить кристаллиты никеля меньшего размера. Для подтверждения данной гипотезы был проведен тест восстановления для образца с наименьшим размером кристаллитов NiO (СВК 7; $6,98 \pm 0,78$ нм). Восстановление проводили, варьируя такие параметры как температура (T_r) и время восстановления (t_r) (рис. 2а, б).

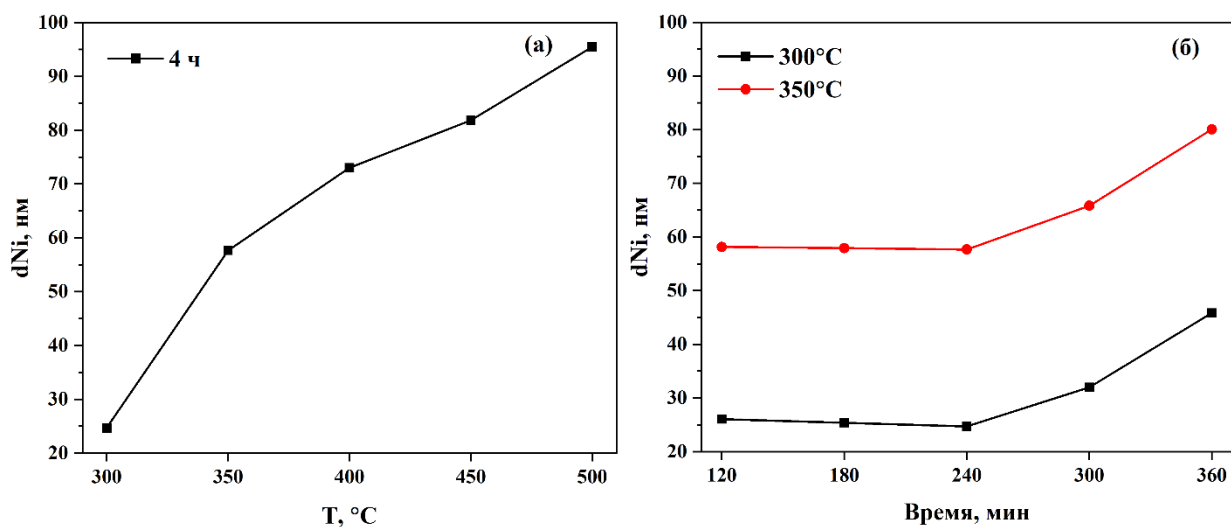


Рис. 2. Зависимость размера кристаллитов Ni от температуры восстановления при одинаковом времени 4 часа (а) и от времени при температурах 300°C и 350°C (б)

Как видно из рисунка 2 минимальный размер кристаллитов Ni достигается при температуре 300°C, при времени восстановления более 4 часов начинается процесс спекания, в результате которого образуются агломераты большего размера. Для времени восстановления менее 4 часов размер кристаллитов изменяется незначительно.

Таким образом, для достижения наилучших результатов важно подбирать методику приготовления нанесенного катализатора с наименьшим размером кристаллитов никеля. Исследование включало подготовку 8 образцов стекловолкнистых катализаторов с различными методами синтеза. Было продемонстрировано, что уменьшение температуры и времени восстановления способствует получению кристаллитов никеля меньшего размера.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3)

Список литературы

1. Bukhari, S. N. et all. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(14), 7228-7240.
2. Garbarino, G., et all. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 248, 286-297.
3. Guo Y. et al. Acs Catalysis, 2019, 8(7), 6203-6215.
4. Li, M., Amari, H., & van Veen, A. C. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239, 27-35.
5. Sedgwick P. Bmj., 2014, 349.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛНОВОГО ЭФФЕКТА КОНВЕРСИИ НА СВОЙСТВА НЕФТЯНОЙ ФРАКЦИИ С ТЕМПЕРАТУРОЙ КИПЕНИЯ ОТ 200°C ДО 320°C С УЧЕТОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ

Байкенов М.И., Прокопец В.Д., Бицадзе Ш.

Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова
bitsadzeplay228@gmail.com, veniaminprokopec68@gmail.com

Исследовано влияние волнового эффекта конверсии на нефтяную фракцию от 200°C до 320°C. Установлено, что воздействие волнового эффекта приводит к изменению группового химического состава. Исследование состава проводилось с помощью жидкостного хроматографического масс-спектрометра. Дополнительно изучено влияние каталитической добавки в определенном соотношении от общей массы при данном процессе.

Экспериментальная часть

Было проведено исследование-сравнение в области влияния каталитической добавки в крекинг процессе нефтяных фракций. За основу опыта взяты две одинаковые пробы одной фракции, каждая проба подвергнута волновому конверсионному воздействию с разницей в присутствии каталитической добавки и ее количестве. Обе пробы подвергались крекинг процессу волнового воздействия и далее были подвержены исследованию жидкостного хроматографического масс-спектрометра определяющего изменения значений перехода в газообразную фазу и на точный химический состав в образцах. Первая проба была подвергнута волновому воздействию без присутствия каталитической добавки. Вторая проба содержит каталитическую добавку природного бентонита в значении 0.5% от общей массы. Результаты и их обсуждение. В качестве каталитической добавки был использован природный бентонит. Природный бентонит имеет большую активную поверхность и высокую химическую активность, что позволяет ему эффективно взаимодействовать с нефтепродуктами на молекулярном уровне.

Табл. 1. Химический состав пробы 1 и 2.

Название групп соединений	Название соединений Проба 1	Area Pct	Название соединений Проба 2	Area Pct
	Nonadecane	3,14	Naphthalene	0.5
	Hexadecane	0.5	Heneicosane	2.43
	Pentadecane	4.1	Heptadecane	4.42
	Eicosane	2.03	Tetrapentacotane	0.39
	Heptadecane	1.46		
Изоалканы				
	3-Methyl-2-(2-oxopropyl) furan	0.61	3-Methyl-2-(2-oxopropyl) furan	0.37
Циклоалканы				
	Cyclohexanecarboxylic acid	0.29	Cyclohexanecarboxylic acid	0.46
	Cycloheptanemethanol	0.27	Cycloheptanemethanol	0.44
Алкены				
	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	0.17	Dec-5-ene-3,7-diyne, 2,9-dimethyl-	0.27

	3-Eicosene	0.26	3-Eicosene	0.54
	6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-	0.55	6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-	0.67
	2-Nonanone, 6,6-dimethyl-	0.39	2-Nonanone, 6,6-dimethyl-	0.36
Ароматические соединения				
	Naphthalene	0.26	Naphthalene	0.6
	Cyclopentane	0.37	Cyclopentan	0.76
	Tetrapentacontane	0.39	Tetrapentacontane	0.39
	Heptane	0.21	Heptane	0.66
Спирты				
	Cycloheptanemethanol	0.27	Cycloheptanemethanol	0.44
Органические кислоты				
	Cyclohexanecarboxylic acid	0.29	Cyclohexanecarboxylic acid	0.46
Другие				
	3-Methyl-2-(2-oxopropyl) furan	0.36	3-Methyl-2-(2-oxopropyl) furan	0.37
	4,6-O-Furylidene-d-glucopyranose	0.36	4,6-O-Furylidene-d-glucopyranose	0.36

Примечание: Area Pct-хроматографическая величина площади.

Количество добавленной каталитической добавки в соотношении 0.5% от общей массы пробы позволяет увеличить выход целевых продуктов, изменить групповой химический состав.

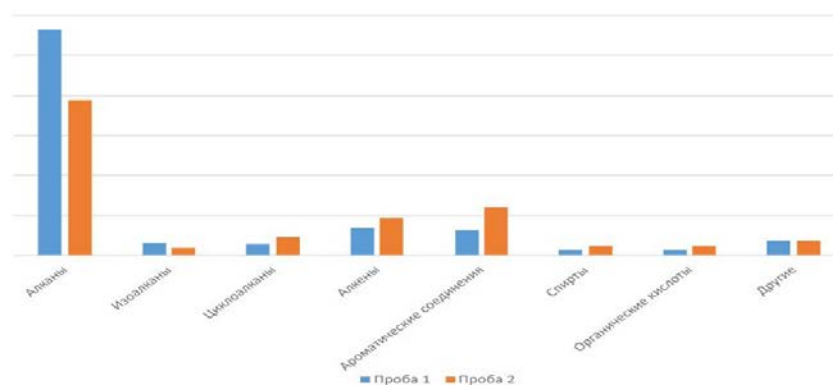


Рис.1. Изменение группового химического состава при добавлении каталитической добавки

Заключение

Волновое воздействие приводит к изменению группового химического состава данной нефтяной фракции. Особенно выражено повышение содержания ароматических соединений, олефинов. Наблюдается уменьшение содержания циклоалканов, изоалканов, алканов. Данный метод воздействия может быть эффективным в области переработки тяжелого углеводородного сырья за счет всех преимуществ и свойств каталитической добавки. Процесс обладает высокой экологичностью, низкими энергетическими затратами и экспрессностью.

Список литературы

1. Теляшев И.Р., Давлетшин Л.Р., Везирев Р.Р.//Исследование превращений нефтяных остатков при ультразвуковой обработке. Ун-т Уфа, 1996.
2. Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С.//Катализ в промышленности. 2014.

STUDY OF KINETICS AND OPTIMISATION OF THE SYNTHESIS OF ISONICOTINIC ACID FROM 4-METHYLPYRIDINE ON V_2O_5 - Fe_2O_3 CATALYST

Buzayev N.A.^{1,2}, Kadirbekov K.A.^{1,2}

¹A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

buzayev.n@gmail.com

Vapour-phase oxidation of organic compounds is an important method for obtaining valuable products such as aldehydes, ketones, carboxylic acids, etc. This process can be realised using various catalysts based on transition metals such as vanadium, iron, molybdenum, tungsten, etc. [1]. In particular, V_2O_5 - Fe_2O_3 is one of the most active and stable catalysts for the vapour-phase oxidation of aromatic amines such as aniline, pyridine and their derivatives [2,3]. The influence of various factors such as temperature, air feed rate, 4-methylpyridine concentration, catalyst composition, etc., on the vapour-phase oxidation of 4-picoline over V_2O_5 - Fe_2O_3 has been studied in a number of works [3-5]. However, there is still no consensus on the reaction mechanism, the active centers of the catalyst, the interaction between 4-picoline and the catalyst, and the factors determining the selectivity of formation of different products [5]. In this regard, the aim of the present work is to study the effect of temperature and air feed rate on the vapour-phase oxidation of 4-methylpyridine over V_2O_5 - Fe_2O_3 .

Preparation of the catalyst

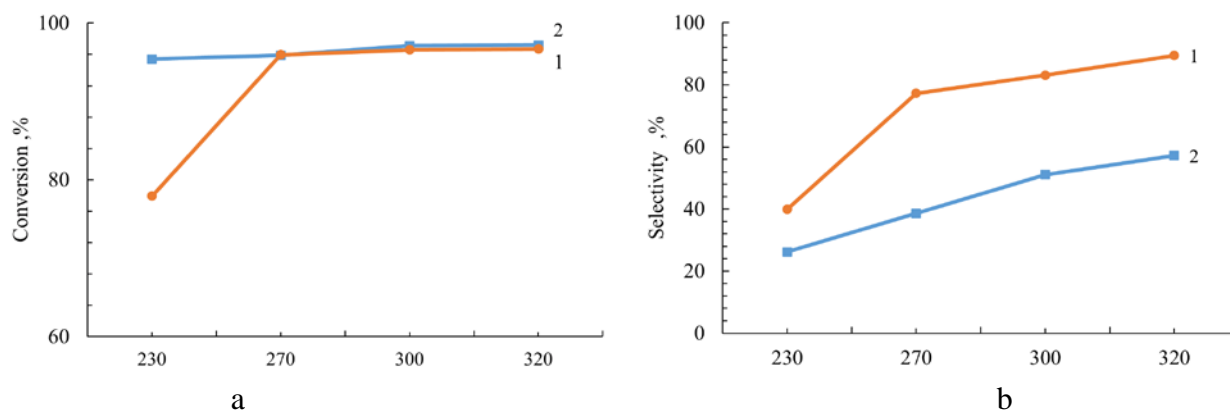
Vanadium-iron catalyst of the composition V_2O_5 - Fe_2O_3 =1:1 (V_2O_5 -31.2%; Fe_2O_3 -68.8%) was prepared by mixing powdered vanadium and iron oxides. The prepared dry mixture was thoroughly rubbed to a homogeneous state, and then tablets with a diameter of 18 mm were prepared from the obtained charge using a hand press. The formed catalyst tablets were sintered at 400°C for 4 h, then cooled in air and crushed into 2-3 mm grains.

Experimental procedure

The oxidation of 4-methylpyridine was carried out in a fixed bed catalyst reactor. The 2 experiments were carried out under different conditions and at different temperatures from 230 to 320°C. In the first one a higher air feed rate of 5.5 l/min was used and in the second one 4.2 l/min was used. The other parameters of the experiment were: water feed rate-1.79 g/h and feedstock feed rate-0.35 g/h. The starting 4-methylpyridine, pyridine-4-aldehyde and pyridine were analysed by chromatographic method on flame ionization detector. Isonicotinic acid was determined by titration.

Results and discussion

The vapour-phase oxidation of 4-methylpyridine on a vanadium-iron oxide catalyst of the composition V_2O_5 - Fe_2O_3 =1:1 was studied by varying the reaction temperature and air feed rate (Fig. 1).



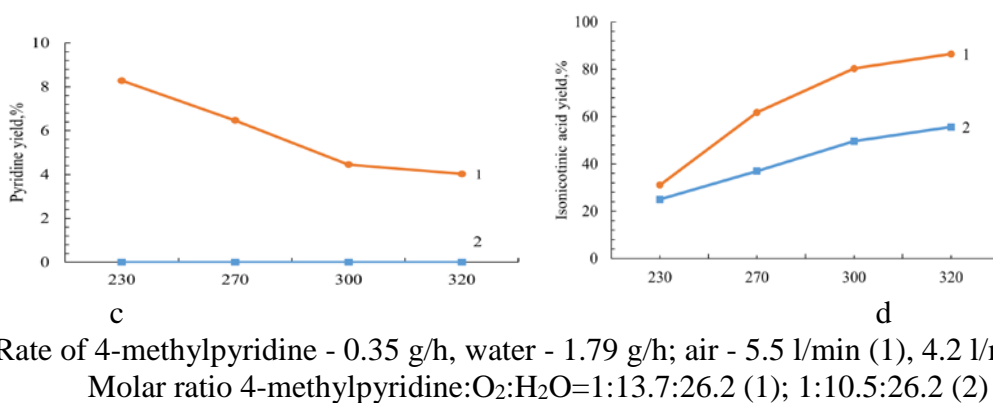


Fig. 1. Effect of temperature and air feed rate on the conversion of 4-methylpyridine (A), selectivity of isonicotinic acid formation (B), isonicotinic acid (C) and pyridine (D) yield on V₂O₅-Fe₂O₃=1:1 catalyst

Figure 1 shows that when 13.7 mol of air oxygen was supplied per mol of initial 4-methylpyridine, an increase in conversion from 77.94 (230°C) to 97% (270-320°C) was observed. When 10.5 mol of oxygen was supplied, the conversion remained stable between 95-97%.

At low temperatures (230°C and 270°C), a higher selectivity of at least 80% for isonicotinic acid was observed in the experiment at an air supply rate of 5.5 l/min, while in experiment 2 the selectivity was not higher than 40% and pyridine was formed 8.28% at 230°C and 6.47% at 270°C. With increasing temperature, an increase in isonicotinic acid selectivity of 51.08% and 83.13 % was observed in both series, respectively. At 320°C, relatively high selectivity for isonicotinic acid was achieved in both tests, 57.20% and 89.45 %, respectively.

In both experiments, the selectivity for isonicotinic acid increased with increasing temperature. In experiment 1, the pyridine yield was 4-8%, indicating the oxidative elimination of the methyl substituent. The yield of isonicotinic acid (curve 1B) increases from 31.07% (230°C) to 86.49% (320°C). In the second test, the graph shows the same increase from 25% to 55.60% with increasing temperature (curve 2B) but moderate and lower at similar temperature as compared to the first test.

Conclusions

The results obtained indicate the possibility of process optimization, which will allow to achieve higher selectivity of oxidation of 4-methylpyridine to isonicotinic acid. Further studies can be directed to the study of reaction kinetics, catalyst efficiency. From the experimental series of oxidation of 4-methylpyridine on V₂O₅-Fe₂O₃ catalyst in the molar ratio of initial reactants 1:10.5:26.2 and 1:13.7:26.2 the following conclusions can be drawn:

1. On the vanadium-iron oxide catalyst of composition V₂O₅-Fe₂O₃=1:1, the conversion of 4-methylpyridine was high in the range of 95-98%.

2. It was found that 320°C and molar ratio 4-methylpyridine:O₂:H₂O=1:13.7:26.2 are optimal conditions for the synthesis of isonicotinic acid with selectivity of isonicotinic acid formation 89.45% and yield 86.49%.

References

1. Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Kadirbekov K.A., Kurmakyzy R. // Chemical Journal of Kazakhstan, 2020, No.1, P.92-100.
2. Mikhailovskaya T. P., Vorobyev P. B., Kurmakyzy R., Kadirbekov K.A. // Chemical Journal of Kazakhstan, 2020, No.2, P.77-83.
3. Roderick Chuck. // Appl. Catalysis A: General, 2005, Vol. 280, Issue 1, P.75-82.
4. Mikhailovskaya T.P., Kurmakyzy R., Tolemisova D.K., Kadirbekov K.A. // Chemical Journal of Kazakhstan, 2021, No.1, P.196-203.
5. Yugai O.K., Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P. // Izvestiya NTO "Kahak", 2012, No.1, P.28-31.

OBTAINING POROUS-CARBON MATERIAL FROM «SHOPTYKOL» BROWN COAL

Kazankapova M.K.^{1,2}, Sandybay M.A.²

¹ «Institute of Coal Chemistry and Technology» LLP

²Eurasian National University named after. L.N. Gumileva

Scientific supervisor: B.T. Yermagambet

smeyrim@mail.ru

Introduction. Activated carbons can be classified as carbon macroporous adsorbents, which are a class of high-molecular porous carbon materials that have a developed specific surface area and have the ability to effectively and selectively absorb molecules of substances of various chemical natures from gas, vapor-gas and liquid media [1].

In this work, to obtain porous carbon materials from carbonaceous raw materials, the use of alkaline activating agents in heat treatment processes is used [2-3]. KOH was used as an alkaline activating agent. By gradually heating the leached coal in an inert gas atmosphere for the purpose of carbonization (to remove volatile components and obtain a large-porous structure evenly distributed throughout the entire volume) of a finely ground sample at 700°C-900°C, then activation (to obtain a microporous structure) in the presence of water vapor. Thus, the activation of the adsorbent occurs more efficiently and quickly.

With an increase in the mass ratio of alkali/coal, heating temperature and holding time, the porosity of the coal increases and the specific surface area of the resulting coal increases. Potassium, formed directly during activation with KOH, is embedded between the graphene layers of the carbon crystallite. This incorporation is more pronounced in the case of highly ordered carbon materials. The formation of alkali metal carbonates and their decomposition at high temperatures (> 800 °C) releasing CO and CO₂ is a common feature of KOH activation [4].

The purpose of the work is to study a method for producing carbon sorbent based on “Shoptykol” coal from the Maikuben basin, which has a developed structure and high adsorption characteristics.

Material and methods. The particle size of the original coal was studied on a Mastersizer 3000 device. The moisture content, ash content and volatility of the samples were determined on a Thermoster Eltra thermogravimetric analyzer (according to ASTM D7582-12). Thermogravimetric curves of the samples were obtained on a Perkin Elmer STA 6000 synchronous thermogravimetric (differential) thermal analyzer. The total pore volume, bulk density, pH of the aqueous extract, and adsorption activity for methyl orange were determined in accordance with the methods. The adsorption characteristics of sorbents (specific surface area, specific pore volume) were studied by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, measurements were carried out on a 3Flex Micromeritics device.

To obtain a nanosorbent, a sample of crushed (6.88-401 microns) brown coal (W_t - 6.36%, A_t - 47.73%, V^d - 32.83%) was soaked for 24 hours with an alkali solution (KOH) at a certain ratio coal/lye - 1:1. Next, the mixture was dried and placed in a rotating tube furnace to carry out the carbonization process by heating to 900°C at a rate of 5°C/min and maintaining at 900°C for 60 minutes. Next, the samples were removed and placed in a dry atmosphere to cool. The cooled adsorbent is washed to remove alkali residues and dried at 105°C to constant weight.

Experiments on carbonization and activation of coal from the Shoptykol deposits were carried out in a pilot laboratory high-temperature rotary kiln BR-12NRT.

Results and Discussion

The elemental composition of the gas (emitted during the carbonization and activation processes) is determined on a Kristall-Lux chromatograph; the results are presented in Table 1.

Table 1 - Gas composition of carbonization and activation of coal from the «Shoptykol/KOH» deposit (900°C)

T, °C	Gas composition, %					
	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ S
200	5,10	74,25	20,65	-	-	-
300	4,88	59,61	22,74	0,05	-	-
400	18,69	55,81	24,87	0,63	-	-
500	5,89	71,16	19,73	1,22	-	-
600	7,97	59,04	23,64	4,22	5,13	-
700	5,44	67,08	22,93	1,98	2,57	-
800	6,23	66,11	22,59	2,79	1,41	-
900	7,37	65,11	23,18	1,66	0,45	2,23

A material balance has been compiled for the process of carbonization and activation of «Shoptykol» coal imergated with potassium hydroxide at a ratio of 1/1, which is presented in Table 2.

Table 2 - Material balance of carbonization and activation of coal from the «Shoptykol/KOH» deposit (900°C)

Incoming products	g	%	Outgoing products	g	%
Coal «Shoptykol»:KOH 1:1	686	100	Hard carbon	461,82	67,32
			Water+pitches	73,47	10,71
			Gas	150,71	21,96
Total	686	100	Total	686	100

The results of the physicochemical and adsorption characteristics of the sample are presented in Table 3.

Table 3- Physico-chemical and adsorption characteristics of the samples

Name	V ^d , %	W ^r _t , %	A ^r , %	ρ, g/cm ³	V _Σ , cm ³ /g	pH	A _{m.o.} , mg/g	A _{m.b.} , mg/g	A _{iodium} , mg/g
«Shoptykol»: KOH = 1:1	37,05	9,40	13,01	0,50	0,64	8,0	30,0	37,5	35,2

Name	Total organic carbon, %	S _{BET} , m ² /g	Total pore volume, cm ³ /g	Micro spores, cm ³ /g	Meso pores, cm ³ /g	Macropores, cm ³ /g
«Shoptykol»: KOH = 1:1	60,67	1126,604	0,632	0,361	0,223	0,048

As can be seen from the data obtained after thermochemical activation, the specific surface area of the resulting product (1126.60 m²/g) increased by 220 times compared to the original coal (5.11

m²/g). Since at elevated temperatures, potassium hydroxide reacts with carbon to form gaseous carbon oxides, which leads to the formation of a porous structure in the carbon material and an increase in its surface.

There is also a reduction of metal ions to metal, which are introduced between the layers of carbon. After treatment with water, this process also leads to the appearance of pores. It should be noted that during the activation process with potassium hydroxide, inorganic substances (especially silicon) form water-soluble potassium silicates, which leads to a decrease in the ash content after activation and washing: As can be seen from the data obtained after thermochemical activation, the specific surface area of the resulting product (1126.60 m²/g) increased by 220 times compared to the original coal (5.11 m²/g).

Since at elevated temperatures, potassium hydroxide reacts with carbon to form gaseous carbon oxides, which leads to the formation of a porous structure in the carbon material and an increase in its surface. There is also a reduction of metal ions to metal, which are introduced between the layers of carbon. After treatment with water, this process also leads to the appearance of pores. It should be noted that during the activation process with potassium hydroxide, inorganic substances (especially silicon) form water-soluble potassium silicates, which leads to a decrease in the ash content after activation and washing:

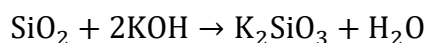


Figure 2 shows the nitrogen adsorption-desorption isotherms of the sample under study. Adsorption isotherms characterize the porous structure of a material and allow us to determine a number of its properties. The appearance of the nitrogen adsorption isotherms of the sample can be classified as type I isotherms according to the IUPAC classification, which is concave relative to p/p₀; the isotherm contains a horizontal plateau, which can approach the p/p₀=1 axis almost at a right angle or have a sharp rise near it. This type of isotherm is typical mainly for microporous samples. The width of micropores does not exceed several diameters of the molecule, the force fields of neighboring pore walls overlap, and the energy of interaction between a solid body and a gas molecule increases.

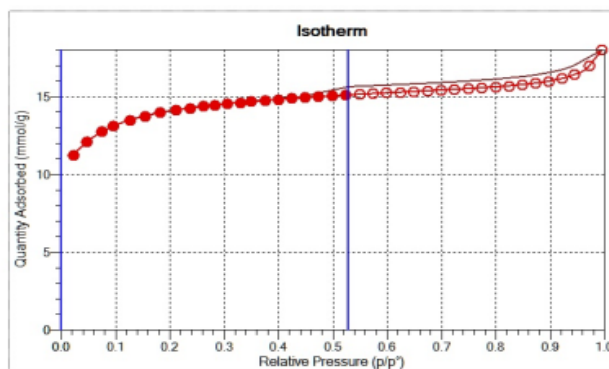


Fig. 1. Adsorption-desorption isotherms of activated adsorbent based on carbon/KOH

Based on the results of adsorption characteristics, it can be concluded that adsorbents impregnated with potassium hydroxide have a high specific pore volume.

Conclusion. To summarize, we can say that carbon sorbents obtained by thermolysis from Shoptkol brown coal impregnated with a solution of potassium hydroxide have a developed specific surface area of 1126.604 m²/g and a specific pore volume of 0.632 cm³/g, due to the formation of micropores. These carbon materials can find application for the effective purification of flue gases, liquid industrial discharges and drinking water, also in the field of superconducting materials, capacitors and fuel cells, for hydrogen storage, etc.

Acknowledgements

The research was carried out with the financial support of the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AR19577512. Development of scientific and technical foundations for the production of microporous carbon nanomaterials for the separation and storage of hydrogen).

References

1. Mirsalimova S.R., Salikhanova D.S., Karabaeva M.I. Exploring Properties and Methods activation of carbon-containing raw materials. (Review) // *Universum: technical sciences: electron. scientific magazine* 2021. 4(85).
2. Yu.N. Dudnikova, S.A. Sozinov, N.I. Fedorova, Z.R. Ismagilov. The adsorption method for studying the porous structure of semicoke based on fossil coals // *Electronic Journal: Science, Technology and Education*. - 2019.- No. 1 (23). - P. 1-8.
3. N.V. Chesnokov, N.M. Mikova, I.P. Ivanov, B.N. Kuznetsov. Obtaining carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 1 – 2014. - № 7. - pp. 42-53 (In Russian).
4. Tamarkina Yu.V. Thermally initiated reactions of coal with alkali metal hydroxides. *Nauchnyye trudy Donetsk natsional'nogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya Khimiya i khimicheskayatekhnologiya* [Scientific works Donetsk National Technological University. Series Chemistry and Chemical Technology]. - 2010. - № 14(162). – p. 70 (In Russian).

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	3
Акбаров Х.И., Каттаев Н.Т. Физико-химические и термодинамические свойства наноматериалов и нанокomпозиций	4
Amrousse R. Advancements in green propellants and catalysts: a sustainable shift from conventional hydrazine propellants	9
Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К. Условия получения и характеристика антибактериальных покрытий на имплантах	10
Асқарұлы Қ., Азат С., Серікбол А.А. Получение диоксида кремния для применения в качестве анода литий-ионных батарей	11
Баннов А.Г. Углеродные наноматериалы и композиты на их основе для газовой сенсорики	14
Загоруйко А.Н. Динамический катализ: целенаправленное создание нестационарных условий в слоях катализаторов как подход к разработке новых технологий	15
Секция 1. Научные основы получения функциональных материалов. Разработка процессов синтеза, модификации и изготовления функциональных материалов	18
Шаихова Ж.Е., Абилкасова С.О., Калимолдина Л.М., Султангазиева Г.С. Разработка целлюлозных материалов с антибактериальными свойствами на основе наночастиц меди	19
Шейна О.Д., Даминов А.С., Юхин Ю.М. Получение оксида и купрата висмута из висмутистого свинца	22
Гудыма Т. С., Крутский Ю. Л. Изготовление композиционной керамики на основе карбида бора, модифицированной добавками диборида титана	24
Makhipirova R.N., Rakhmatullayeva D. T., Seidulayeva A.A., Ospanova A.K. Development of antibacterial coatings on the surfaces of surgical suture materials	25
Kunarbekova M.S, Sapargali I.O., Seimukhanova L.N, Kudaibergenov K.K, Zhantikejev U.E, Azat S. Synthesis of nanocomposite sorbent modified with nitrogen groups from walnut and buckwheat husk biomass by chemical activation	27
Дроздова А.В., Городецкий Д.В., Окотруб А.В. Исследование взаимодействия фторида графита с водородом при повышенных давлениях и температурах	28
Данн А.А., Зима Т.М. Образование одномерных структур α -MoO ₃ при гидротермальной обработке пероксимолибденовых комплексов	29
Гладышев И.И., Зима Т.М. Формирование ультратонких слоев TiO ₂ на поверхности одномерных структур триоксида молибдена	31
Сулейменова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Сейлханова Г.А. Композитные полимерные электролиты на основе поливинилиденфторида и исследование их ионной проводимости.	33
Сидоров И.Е., Пономарева В.Г. Новый тип среднетемпературного протонного полимерного электролита на основе C ₅ H ₂ PO ₄ - СКФ-32	35
Миллер Я.А. Получение наноразмерного оксида церия путем лазерной обработки прекурсора	37
Жуковская С.А., Апарнев А.И., Логинов А.В. Гидротермальный синтез станната церия	39
Ахмадулина Ю.А., Сысоев В.И. Сенсорные характеристики пленок на основе модифицированных азотом одностенных углеродных нанотрубок	40
Кусаинова Ж.К., Суюндыкова Г. Синтез и исследование электрических свойств карбида кремния.	42
Alimbek A.E., Otegenova B.O., Bekissanova Zh.B., Ospanova A.K. Synthesis of	43

antibacterial composites based on clay minerals	
Ридель Н. С., Гусев А. А. Механохимический синтез Pb_2MgWO_6 на легированном ZnO	45
Краснов Д.А., Жданок А.А., Бердникова Л.К., Коротаева З.А., Кузнецов В.А., Толочко Б.П. Исследование влияния режимов высокотемпературной обработки на свойства гексаборида лантана	48
Гайнутдинов И.И., Уваров Н.Ф. Подвижность ионов в органических солях $N(C_nH_{2n+1})_4BF_4$: моделирование методом молекулярной динамики	50
Искаков Н.Р., Горбунов Ф.К., Булгаков В.В., Лапин А.В. Исследование влияния вяжущего на характеристики композитов на основе вторичного огнеупорного сырья	52
Amantaiuly K., Toshtay K. Solvent extraction of zinc from the ammonium chloride leaching solution of zinc processing ash using CYANEX 272	54
Шеболтасов А. Г., Верниковская Н. В., Чумаченко В. А. Исследование условий масштабирования микроструктурированного реактора для экзотермических процессов на примере синтеза закиси азота	56
Глазов Н.А., Загоруйко А.Н. Количественная оценка неопределённости параметров стохастической молекулярной реконструкции сложных углеводородных смесей	58
Умрихин М.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. Исследование электрохимической активности биметаллических сплавов в системе $NIPT_{1-x}IR_x$ в реакции окисления метанола	60
Otegenova B.O., Alimbek A.E., Bakyt R., Bekissanova Zh.B., Ospanova A.K. Investigation of the conditions for obtaining hemostatic composites based on Kazakhstan kaolinite	63
Orazova Z.B., Rakhmatullaeva D.T., Sailau A.G., Ospanova A.K. The effectiveness of multi-layer assembly for obtaining antibacterial coatings on the surface of textile materials	65
Коледова Е.С., Юхин Ю.М. Получение фармацевтической субстанции висмута трикалия дицитрата для отечественного противоязвенного лекарственного средства Витридинол	67
Кызласова Д.А., Улихин А.С., Ухина А.В., Уваров Н.Ф. Тройная система $[N13PIP]ClO_4-LiClO_4-Al_2O_3$ как электролит для твердотельных литий-ионных источников тока	69
Kozhamuratova U.M., Kazankarova M.K., Yermagambet B.T., Jakupova Zh.E. Preparation and properties of composite carbon-containing adsorbents based on organic residues	71
Ельсукова С. Н., Нищаква А. Д., Федосеева Ю.В. Электрохимические свойства суперконденсаторов с электродами из бромированных нанотрубок и углеродного пористого материала	74
Жаксыбай Б.Б., Ибраимов З.Т., Дюсенкулова Б.Ж., Токпаев Р.Р. Анализ химического профиля летучих компонентов эфирных масел розы сорта Centifolia, полученных методом сверхкритической CO_2 экстракции	75
СЕКЦИЯ 2. Каталитические процессы в нефтехимии, нефтепереработке и переработке органических материалов	77
Султанаева А.Ә., Калимолдина Л.М., Абилкасова С.О. Исследование катализаторов для окисления углеводородов	78
Никулина В.С., Россохач Е.В., Крутский Ю.Л. Исследование реакционной способности нефтяного кокса, используемого для получения графитированной продукции	81
Ильясова О.С., Байжуманова Т.С., Murzin D.Yu., Тунгатарова С.А., Жумабек М., Касымхан К. Вовлечение парникового диоксида углерода в восстановительную конверсию для получения компонентов синтетических топлив и	84

химических веществ	
Assylbekov Y.B., Tungatarova S.A., Xanthopoulou G.G., Kassymkan K., Zheksenbaeva Z.T., Baizhumanova T.S. Process of catalytic reforming of methanol into hydrogen-containing fuel mixtures	86
Таласбаева Н.С., Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Xanthopoulou G.G., Сарсенова Р., Жексенбаева З.Т., Ахметова М.А. Каталитическое окисление метана в синтез-газ на Co-Mn-Mg-Al катализаторах	89
Зеленцов Д.О., Поваляев П.В., Насырбаев А., Францина Е.В., Петрова Ю.Ю. Стабилизация наночастиц в водных дисперсиях поверхностно-активными веществами	91
Yelzhas N.B., Aubakirov E.A. Optimization of delayed coking for processing of heavy oil residues with used motor oil	94
Аканова З.Б., Байкенов М.И. Донорная способность высокомолекулярного соединения в процессе каталитической гидрогенизации фенантрена	96
Корешкова Д.А., Симакова И.Л. Изучение гидрирования цитраля в ненасыщенные спирты гераниол/нерол на Pt катализаторах	97
Михайленко М.А., Шарафутдинов М.Р., Антонов И.М., Толочко Б. П., Улихин АС., Коробейников М.В. Исследование влияния электронно-лучевой обработки на термическую стабильность полилактида	100
Басбаева Г.С., Кадирбеков К.А. Методы синтеза фотокатализаторов на основе диоксида титана для очистки воздуха	102
Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В., Дюбо П.В., Матейшина Ю.Г. Флороглюцин-меламин-формальдегидные смолы с молекулярными отпечатками для сорбционного концентрирования кверцетина	105
Стебницкий И.А., Матейшина Ю. Г., Уваров Н. Ф. Исследование влияния природы гетерогенной добавки на транспортные свойства $(H-C_4H_9)_4NBF_4$	107
Zhamantay N.K., Toshtay K. Upconversion photocatalyst for H_2 production by water splitting	109
Каленов Г.М., Алишева Ж.Н., Панфилова И.В., Керимбекова Д.С., Сапобекова Д.Д. Усовершенствование способа применения ПАВ для повышения нефтеотдачи	110
Курманалиев М.К., Шаихова Ж.Е., Алимкулова Ж.Д. Новые супрамолекулярные рецепторы для связывания ионов палладия	113
Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н. Математическое моделирование каталитического реверс-процесса в реакторах с различным расположением подающих патрубков	115
Маткир Ж.М., Тоштай К. Перспективные присадочные материалы в смазывающих маслах.	117
Касенова Ж.М., Тастамбек Қ.Т., Ермагамбет Б.Т., Сламия М.Г., Имбаева Д.С., Саулебекова М.Е. Очистка нефтезагрязненной почвы гуминовыми веществами с использованием микроорганизмов	118
Сибба Мохамд, Харитонцев В.Б., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. Ni-содержащий стекловолокнистый катализатор для процесса гидрогенолиза пропана: взаимосвязь активности и методов приготовления катализаторов	122
Легкая И.В., Смагулова Н.Т., Ыбайхан А.М. Получение кокса из антраценовой фракции коксохимической смолы	124
Аубакиров Е.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Нургазина Н.Д., Иманбаев Е.И., Кенжеев Б.Ж. Оценка перспективности угольной пыли Куланского месторождения для совместной пиролитической переработки углеродсодержащих отходов	126
Imuratova M.S., Sasykova L.R., Dossumova B.T., Shakiyeva T.V., Dzhatkambayeva U.N. Oxidation of p-xylene with oxygen over the magnetic composite	129

Fe ₃ O ₄ / polyvinylpyrrolidone	
Егорова В.В., Поваляев П.В. Высокотемпературная переработка технологического асфальта в открытой воздушной среде	133
Избастенова Д.С., Айтбекова Д.Е., Балабекова Д.А., Байкенов М.И. Гидродеметаллизация смеси тяжелой фракции низкотемпературной смолы и угольного сланца АО «Шубарколь комир»	136
Абильдин Т.С., Досумова Б.Т., Искакова Р.А., Наренова С.М. Гидрирование различных по природе моонитрилов на Ni-Nb-ск. катализаторе в щелочно-спиртовой среде	139
Баранов Д.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н. Окисление различных углеводов в катализаторе на основе стекловолоконистых носителей	141
Жусупов И.Н., Байкенов М.И. Каталитическая гидрогенизация смеси бензотиофена и антрацена	144
Shoganbek D.E., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Zhumabek M., Manabayeva A.M., Murzin D.Yu., Mäki-Arvela P. Reforming of light hydrocarbon raw materials for the synthesis of “blue” hydrogen and fuel compositions enriched with it	145
Serikkyzy A., Maksotova K.S., Akbayeva D.N., Bakirova B.S., Lesbaev B. Preparation and catalytic activity of copper nanoparticles	147
Ануар А., Құсайынова Н.Н., Нуртазина Н.Д., Ажигулова Р.Н. Бактериальное выщелачивание медно-серебряной руды в присутствии аспарагиновой кислоты в кислой среде	149
Догадина А.А. Исследование влияния предварительной термической обработки крахмала на реакцию этерификации с лимонной кислотой и физико-химические свойства получаемых резистентных крахмалов 4 типа	152
Bulybayev M.E., Zhaksylykova G.Zh. New efficient Pd (II)/Fe (III) catalytic system in the hydroalcoxycarbonylation of 1-octene	154
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ / ПОСТЕРЫ	159
Крутских С.С., Кочелаков Д.В., Пищур Д.П., Викулова Е.С., Зеленина Л.Н. Синтез, строение и термические свойства асимметричных β-дикетонатов магния	160
Барышева А.С., Викулова Е.С., Сухих Т.С., Ильин И.Ю., Пищур Д.П., Морозова Н.Б. Синтез и исследование комплексов серебра с β-дикетонатными и N-донорными лигандами	163
Стригуновская А.В., Рихтер Э.А., Сухих Т.С., Викулова Е.С. Синтез, строение и термические свойства летучих прекурсоров для осаждения MgO методом МОСVD	165
Кызласова Д.А., Хуснутдинов В.Р., Улихин А.С., Уваров Н.Ф. Синтез магний-марганцевой шпинели MgMn ₂ O ₄	167
Федоров Н.А., Уваров Н.Ф. Полимерные электролиты на основе полиуретанового эластомера и тетрафторбората лития	168
Иванников В.В., Уваров Н.Ф. Исследование транспортных свойств композитов Ag-AgI-Al ₂ O ₃ методом импедансной спектроскопии	169
Тимакова Т.Е., Панов Е.Д., Тимакова Е.В., Афонина Л.И. Получение β-Bi ₂ O ₃ высокой чистоты окислительным термолизом твердых прекурсоров	171
Синельникова Ю.Е. Получение мезопористых углеродных материалов суперконденсаторов	174
Ягодина И.В., Тимакова Т.Е., Тимакова Е.В. Особенности синтезов BiFeO ₃ и перспективы их развития	175
Забелина А.И., Афонина Л.И. Получение комплексов металлов с аминокислотами и их применение	178
Ловеньяк А.С., Тимакова Т.Е., Тимакова Е.В., Афонина Л.И. Синтез Bi ₂ CuO ₄ высокой чистоты в растворе	181
Щеглов И.Д., Чернуха Н.С., Подгорнова О.А., Синельникова Ю.Е., Уваров	184

Н.Ф. Установка для емкостной деионизации воды	
Самадун А.И., Таусарова Б.Р., Дарибаева Г.Т. Применение наночастиц оксида меди для упаковки пищевых продуктов	186
Malgazhdarova A.B., Kazankarova M.K., Yermagambet B.T., Jakupova Zh.E. Isolation and purification of fulvic acid from oxidised brown coal	189
Умрихин М.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. Исследование электрохимической активности биметаллических сплавов в системе $\text{NiPt}_{1-x}\text{IR}_x$ в реакции окисления метанола	192
Адильбеккызы К.Н., Ербосынкызы Н.Ж., Калиева Б.К., Кабулова Г.К. Сорбция ионов кобальта (II) сульфокатионитами на основе растительного сырья	195
Kazankarova M.K., Yermagambet B.T. Samatkyzy A., Malgazhdarova A.B., Mendaliyev G.K. Synthesis and research of carbon nanomaterials using the electric discharge method	198
Александрова Т.А., Тимакова Т.Е., Тимакова Е.В., Афонина Л.И. Применение тартратов висмута (III) в медицинской практике	201
Оразбекова Р.С., Байжуманова Т.С., Тунгатарова С.А., Садыков В.А., Жумабек М., Касымхан К. Каталитическая переработка возобновляемого сырья в водородосодержащие топливные смеси	204
Жылкыбек М., Байжуманова Т.С., Xanthopoulou G.G., Тунгатарова С.А., Шораева К., Сарсенова Р. Закономерности стабилизации фазы активного компонента оксидных катализаторов в глубоком окислении метана	207
Висурханова Я. А., Иванова Н.М., Соболева Е.А. Синтез, строение и электрокаталитические свойства ультрадисперсных Cu-Ag частиц	210
Tyutenov K.S. Mechanism of action of platinum catalysts in the hydrogenation-dehydrogenation process of condensed polycyclic aromatic compounds for hydrogen storage	213
Михайлов Я.А., Григорьев М.В., Мотаев К.А., Матигоров А.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н., Елышев А.В. Оптимизация восстановления NiO на стеклотканном катализаторе с вторичным пористым носителем SiO_2 для процесса метанирования CO_2	215
Байкенов М. И., Прокопец В.Д., Бицадзе Ш., Исследование влияния волнового эффекта конверсии на свойства нефтяной фракции с температурой кипения от 200°C до 320°C с учетом каталитической добавки	219
Buzayev N.A., Kadirbekov K.A. Study of kinetics and optimisation of the synthesis of isonicotinic acid from 4-methylpyridine on $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst	222
Kazankarova M.K., Sandybay M.A. Obtaining porous – carbon material from «Shoptykol» brown coal	224

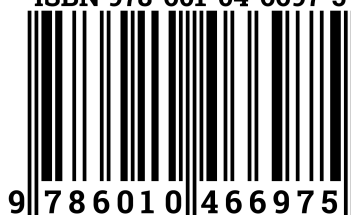
Научное издание

Материалы X МЕЖДУНАРОДНОЙ РОССИЙСКО-КАЗАХСТАНСКОЙ
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»,
ПОСВЯЩЕННОЙ 90-ЛЕТИЮ ОБРАЗОВАНИЯ
КАЗАХСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ
Алматы, Казахстан, 25 – 26 апреля, 2024 г.

Составители:
Сасыкова Л.Р.,
Сушиева Ж.А.,
Тоштай К.

Электронное издание

ISBN 978-601-04-6697-5



9 786010 466975