

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

# МАТЕРИАЛЫ

IV ВСЕРОССИЙСКОГО (С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ) НАУЧНОГО СИМПОЗИУМА

## АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ

1 - 3 июля 2019 года



Иваново - Суздаль  
2019

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

***IV Всероссийский научный симпозиум  
(с международным участием)  
"Актуальные проблемы теории и практики  
гетерогенных катализаторов и  
адсорбентов"***

1-3 июля

Иваново - Суздаль

2019

УДК 536:544.723.2/544.47/544.72

ББК 24.54 П75

ISBN 978-5-9616-0549-5

IV Всероссийский научный симпозиум (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 1 – 3 июля 2019 Иваново-Суздаль: Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос.хим.-технол. ун-т. Иваново. 2019. – 468 с.

В сборнике опубликованы тезисы и материалы докладов IV всероссийского научного симпозиума (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», прошедшего с 1 июля по 3 июля 2019 г в г. Суздаль (Владимирская область) на базе санатория Azimut Hotel Suzdal (улица Коровники, 14), почтовый индекс: 601291.

Тезисы опубликованы в авторской редакции

Ответственные за выпуск:

*Афинеевский А.В. Прозоров Д.А.*

Подготовка материалов к печати:

*Афинеевский А.В.*

Дизайн обложки:

*Овцын А.А.*

©ФГБОУ ВО Ивановский государственный  
ISBN 978-5-9616-0549-5 химико-технологический университет, 2019

## **Организаторы**

- ❖ Ивановский государственный химико-технологический университет;
- ❖ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук;
- ❖ Научный совет Российской академии наук по физической химии;
- ❖ Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева.

## **Председатель**

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

## **Сопредседатели**

*Койфман О.И.* д.х.н., чл.-корр. РАН, ИГХТУ (г. Иваново)  
*Фомкин А.А.* д.ф.-м.н., ИФХЭ РАН (г. Москва)

## **Учёные секретари**

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



## Члены научного комитета

<i>Бухтияров В.И.</i>	д.х.н., академик РАН, ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)
<i>Бузник В.М.</i>	д.х.н., академик РАН, ФГУП ВИАМ (г. Москва)
<i>Иванов В.К.</i>	д.х.н., чл.-корр. РАН, Ионх РАН им. Н. С. Курнакова (г. Москва)
<i>Максимов А.Л.</i>	д.х.н., профессор, ИНХС РАН им. А. В. Топчиева (г. Москва)
<i>Бутман М.Ф.</i>	д.ф.-м.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Агафонов А.В.</i>	д.х.н., профессор, ИХР РАН (г. Иваново)
<i>Волошин Я.З.</i>	д.х.н., профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (г. Москва)
<i>Голосман Е.З.</i>	д.х.н., профессор, НИАП-КАТАЛИЗАТОР (г. Новомосковск)
<i>Гордеева Л.Г.</i>	д.х.н., ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)
<i>Захаров Н.А.</i>	д.ф.-м.н., профессор, ИОНХ РАН (г. Москва)
<i>Ильин А.П.</i>	д.т.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Исупова Л.А.</i>	д.х.н., ИК им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск)
<i>Князев А.В.</i>	д.х.н., профессор, ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород)
<i>Капустин В.М.</i>	д.т.н., профессор, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (г. Москва)
<i>Кутепов Б.И.</i>	д.х.н., профессор, Институт нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа)
<i>Михаленко И.И.</i>	д.х.н., профессор, РУДН (г. Москва)
<i>Мовсум-заде Э.М.</i>	д.х.н., чл.-корр. РАО, УГНТУ (г. Уфа)
<i>Савостьянов А.П.</i>	д.т.н., профессор, ЮРГПУ(НПИ) (г. Новочеркасск)
<i>Смирнов Н.Н.</i>	д.т.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Шлыков С.А.</i>	д.х.н., профессор, ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Флид В.Р.</i>	д.х.н., профессор, ИТХТ им. М.В. Ломоносова (г. Москва)
<i>Le Thi Mai Huong</i>	к.т.н., Институт технологии редких и радиоактивных элементов (Ханой, Вьетнам)

### **Члены локального оргкомитета**

<i>Румянцев Р.Н.</i>	к.т.н., ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Разговоров П.Б.</i>	д.т.н., профессор, ИВГПУ (г. Иваново)
<i>Романенко Ю. Е.</i>	к.х.н., ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Овцын А.А.</i>	ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Крючков М.В.</i>	к.х.н., РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (г. Москва)
<i>Мельников А.А</i>	ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Сухачев Я.П.</i>	ИГХТУ (г. Иваново)
<i>Сухачева М.Д.</i>	ИГХТУ (г. Иваново)

## СПОНСОРЫ

# NTS

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ХОЛДИНГ

Научно-производственный холдинг NTS

# ФЛП

ФизЛабПрибор

Компания «ФИЗЛАБПРИБОР»

# SY-LAB

ООО "СИ-ЛАБ"

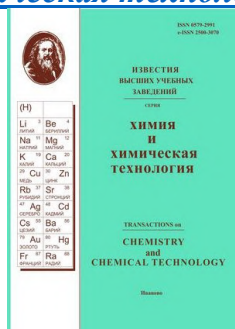
# НКЗ

Общество с ограниченной ответственностью  
НОВОМИЧУРИНСКИЙ  
КАТАЛИЗАТОРНЫЙ  
ЗАВОД

ООО «Новомичуринский  
катализаторный завод»

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ

Журнал «Известия вузов. Химия и  
химическая технология»



Российский химический журнал  
Журнал РХО им. Д.И. Менделеева

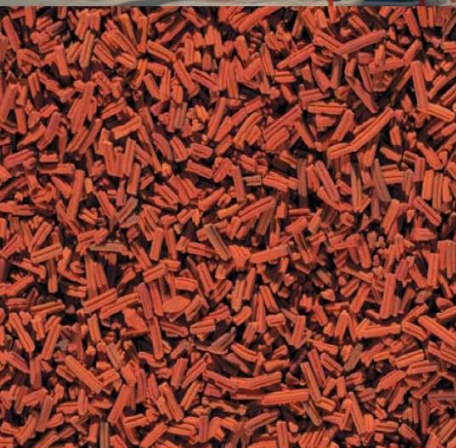


Научный журнал «Катализ в промышленности»



# ZEOLYST

INTERNATIONAL



- Мировой лидер по поставкам специализированных цеолитов
- Порошкообразные, а также формованные цеолиты
- Для производства катализаторов и адсорбции
- Для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

*Представитель в Российской Федерации:*

**ФИЗЛАБПРИБОР ООО**  
**Москва**

Телефон: (495) 988 87 25  
Факс: (495) 740 54 06  
Электронная почта: [info@fizlabpribor.ru](mailto:info@fizlabpribor.ru)  
Контакт: Нина Сенаторова

**Zeolyst International торговый офис в Европе:**  
**Германия**

Телефон: + 49 6181 675 0768  
Факс: + 49 6181 675 0769  
Электронная почта: [uwe.ohlrogge@pqcorp.com](mailto:uwe.ohlrogge@pqcorp.com)

## **Секция 1. Адсорбенты и их применение**

## PHOSPHORI ACID CATION EXCHANGERS

*Bektenov N.A., Kabulova G.K., Aytlesova Zh.*

Bektenov N.A., Kabulova G.K. – Institute of Chemical Sciences named after A.A. Bekturova  
Aytlesova Zh. – Kazakh National Pedagogical University named after Abaind

In recent years, more attention has been paid to the exemplary ion exchange, which is used to solve important problems of science and technology. Therefore, it is important to develop effective methods for obtaining new ion exchangers with chemical, thermal and mechanical stability, which have kinetic, ion-exchange, complex properties. It is known that a phosphorus-containing spatial structure is high cation exchange ability, high dissipation, high chemical, thermal radiation stability. They are used to treat industrial wastewater, the extraction of heavy metal ions from solutions, the separation of rare metal ions. However, the production of phosphoric acid ionides based on styrene and diphenylbenzene and petroleum asphalt concrete is complicated by multistage reactions, the use of catalysts, the use of complex installations. In this regard, the chemical modification of cotton with glycidymethylacrylate (GMA) with GMA-styrene copolymer with concentrated acid to synthesize a new phosphorus cation.

**Experimental part.** We managed to compress GMA with styrene (50:50 mol.%) at 70 °C. We performed a three-neck reactor equipped with GMA-ST linear copolymer, concentrated phosphoric acid with a thermometer and flare liquid. We managed to pour a solution of the monomer (copolymer) obtained in a known flask, and drip the phosphorus cotton at a constant temperature, stirring up to 80 °C. At the end of the reaction, the mass is poured into porcelain dishes and kept for 20 minutes for 1 hour at 100-140 °C from a muffle furnace. We cured obtained cation exchangers and treated them with 5% solutions of both NaOH and HCl and bestowed on them their basic physical and chemical properties. IR spectra of primary and final products were recorded on a Nicolet-5700 FT-IR spectrophotometer using potassium bromide of the tablet type (200 mg KBr and 1-2).

**Results and their analysis.** The main component of cotton consists of cellulose 95-96% and blends (oils, krastiel, minerals). In natural cellulose there are few dissociative functional groups, and their ion-exchange properties are weak

esterification, alkylatin, copolymerization etc. Increase its capacity as a result of the introduction of various functional active groups. Reactive functional groups are few, so their ion-exchange properties are weak. The use of GMA copolymers with epoxy groups capable of reacting allows the use of high-strength ion exchangers with various functional groups. The polymer macromolecule was first pollinated with phosphoric acid, and then transformed into the P-OH group using the GMA-GMA copolymer. We studied the effect of the ratio of active ingredients, temperature and reaction time on the properties of compounds in order to determine the effective conditions for the synthesis of cation exchanger phosphate. 140-C the ratio of GMA phosphated cotton for 1 hour is 2,5:1,0. The static exchange capacity of the cation exchanger (SEC) IS 7.2 mg/eq. It is identical to the ion-exchange capacity (3,45-7,10 mg-eq/g) in terms of wood fiber, orthophosphoric acid and glycyilmethacrylate, styrene, and raspberry anhydride is a terpolymer. When entraining the amount of GMA in the initial mixture, the capacity of the substrate decreases. In the case of GMA-ST copolymer and a phosphate-based cation based on cotton at 100C for 20 minutes and SEC 2.35 mg/eq in the starting material at 8:1.

Table 1. The influence of the rate of cationic exchange of phosphate on the primary ratio of active substances.

Cation exchanger indicators	GMA phosphorous cotton mass.b.				GMA-ST phosphorous cotton mass.b		
	1,0:1,0	2,5:1,0	3,0:1,0	4,0:1,0	2,5:1,0	4,0:1,0	8,0:1,0
t, °C	100	140	140	140	100	100	100
τ, hour	1	1	1	1	20 min	20 min	20 min
consumption, %	45,0	44,0	52,3	56,9	62,04	72,67	8154
0,1 n NaOH solution m-eq/g	5,00	7,20	6,70	6,35	1,85	2,00	2,35

The only way to purify natural and industrial waste water from heavy metal ions is to replace them. However, the use of ionizing lead ions, rather than nickel, zinc, copper and cadmium ions, is still not practically used. This is due to the absence of cheap and complex sorbents for  $Pb^{2+}$  ions from cyanide solutions of

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  based on  $\text{Cd}^+$  (contact, duration 1 day). Thus the phosphorolization of cotton with phosphoric acid with orthophosphitic acid with the subsequent transformation of the GMA and the GMA-ST copolymer with the removal of the fiber by the exchange of phosphoric cationic acid and their absorption of lead ions.

Table 2 The absorption of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from cyanide solution based on Cb Rb  $(\text{NO}_3)_2$  (contact duration up to 1 day)

based on cation exchanger	SEC m-eq/g	$\text{CPb}^{2+}$ , g/l	The degree of absorption, %	Absorption capacity, mg / g
GMA	7,2	0,155	57,89	85,6
Phosphor		0,453	39,68	119,2
Cotton		1,140	26,64	165,6
		1,891	19,78	186,4

#### References

- [1] Ergozhin, E.E., Bektenov, N.A., Akimbaeva, A.M. Glycidyl methacrylate-based polyelectrolytes and its copolymers. Almaty: Evero. 2004. 271 p.
- [2] Saldadze KM, Kopylova-Valova V.D. Complexing ionites (complexites). M.: Chemistry. 1980. 336s.
- [3] Bakhtina GD, Zauer EA, Kochnov AB, Karavaeva OG, Mironov A.E. Synthesis and study of the sorption properties of phosphorylated glycidyl methacrylate copolymer // Zhurn. on chemistry 2000. T.73. Issue 10 P.1652-1655.
- [4] Pokonova Yu.V., Mitrofanova L.M., Proskuryakov V.A. Properties of powdered ion exchangers based on petroleum asphaltites // Zh. on chemistry 1977. T.50. Issue 2. Pp. 288-291.
- [5] Bektenov N.A., Yergozhin E.E., Akimbaeva A.M. Sulfur-containing ion exchangers based on a copolymer of glycidyl ether of methacrylic acid and styrene // Izv. MN and HE RK, NAS RK. Ser. chemical 1999. №3. Pp. 77-81.
- [6] Rogovin Z.A. Chemical transformations and modification of cellulose. Moscow: Chemistry. 1967. 175s.
- [7] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Mekebaeva A.K., Chopabaeva N.N. Phosphate carboxyl cation exchangers based on wood pulp // Chemistry of natural compounds. 2003. №3. P.234-237.



## **SORPTION OF ALIPHATIC AMINO ACIDS AT POLYAMPHOLYTE OF MANY IONIC SOLUTIONS**

*Bondareva L. P., Gapeev A. A., Grigorova E. V., Konina E. V.*

FSBEI HE "Voronezh state University of engineering technologies", Russian Federation,  
Voronezh, [larbon@mail.ru](mailto:larbon@mail.ru)

The nature of sorption interactions and the structure of supramolecular amino acid compounds in the ion exchanger phase is very complex and depends on the pH of the solution and the ionic form of the sorbent. First of all, it concerns systems containing two bifunctional compounds: amino acid – amphoteric ion exchanger. Features of sorption on polyampholyte is due to the formation more stable than cation exchanger, focal points due to the formation of cyclic structures. The possibility of changing the degree of ionization of the sorbents allows to adjust the energy of their inter-particle interactions with organic counter-ions, creating on the basis of specific binding reversibly dissociating polymer complexes.

This paper studied the sorption of glycine,  $\alpha$ -alanine, valine and L,D-methionine aminocarboxyl the ion exchanger – ANKB-35 and aminophosphonates the ion exchangers – Purolite S950. The method of variable concentrations of the obtained isotherms, according to their linear forms of the calculated characteristics of the sorption of amino acids on ion exchanger in protonated and de protonated (sodium) forms from solutions with different hydrogen index. Using spectroscopy in the IR and UV regions, the conditions for the formation of compounds of aliphatic amino acids with ion exchangers were determined.

Sorption isotherms, consisting of two or more sites, indicate a change in the nature of the sorption interactions between the amino acid and ion exchanger. The capacity of the protonated ion exchanger ANKB-35 by bipolar ions increases from methionine to valine and then glycine, and deprotonated, on the contrary, decreases in this series. Studies have suggested that for small degrees of filling of sorbents with amino acids characterized by metabolic interaction, after saturation of the active centers – non-exchangeable sorption. Additional active centers are the absorbed amino acids, which later take part in the sorbate-sorbate interaction,

due to the simultaneous interaction of the functional groups of the ion exchanger with the carboxyl and amino acid groups. For the occurrence of non-exchangeable sorption to the carboxyl ion-exchanger is sufficient modification of the functional groups of the amino acid counter-ions on 2 - 5 %, and phosphate by 10 -20 %. On deprotonated ion exchangers, non-exchangeable sorption of amino acids occurs due to Coulomb attraction, ineffective absorption by ionized ion exchangers is explained by insignificant non-exchangeable sorption.

The peculiarity of the interaction of glycine and alanine with the aminophosphonic ion exchanger is explained by its structural organization and the presence of hydrogen bonds at almost any pH value, while in carboxyl cation exchangers with a globular structure, sorbate ions move deep into the grain through the interglobular space, being distributed evenly throughout the volume. The energy costs of ion diffusion and the change in the position of the functional groups of the carboxyl polymer are higher than in the aminophosphonic one.

Polyampholyte in the form of weakly acidic or weakly alkaline solutions ( $\text{pH} \sim \text{pI}$ ) sorbing components in the result of the coordination interaction with the carbonyl oxygen. From acidic solutions ( $\text{pH} < \text{pI}$ ) sorption occurs due to ion exchange with proton transfer from the functional group of the ion exchanger to the amino acid carboxyl group. From an alkaline or neutral medium ( $\text{pH} > \text{pI}$ ) – as a result of the formation of an ion bond with the carboxyl group and coordination – with the amino group, the coordination bond with the polymer amino groups.

## **CREATING A NEW ZEOLITIC FILLER BASED ON GEORGIAN CLINOPTILOLITE-CONTAINING TUFF**

*Dolaberidze N.M., Tsitsishvili V.G., Mirdzveli N.A.,  
Nijaradze M.O., Amiridze Z.S., Tsintskaladze G.P., Gabunia V.M.*

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, 0186, Georgia, Tbilisi, [n\\_dolaberidze@yahoo.com](mailto:n_dolaberidze@yahoo.com)

Recently, scientific research aimed at creating new fillers for the production of paper and cardboard used for the storage and transportation of agricultural, food and industrial products has been developing intensively. Getting new fillers is designed to improve the characteristics of packaging materials and give them new properties [1, 2].

In many countries, natural zeolites, mainly various forms of clinoptilolite, are used as fillers in the paper industry, due to the well-developed micropore surface of zeolites and ion-exchange reactions, molecular sieve effect, diffusion and sorption processes in zeolite pores and channels.

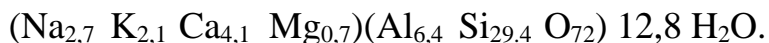
The addition of natural zeolite as a filler results in higher bulk of paper sheets and a more porous structure. Moreover, the water adsorption capacity and the adsorption rate slightly increases.

The effect of the zeolite filler on the properties of paper is still not well understood, the level of existing knowledge does not fully meet the modern requirements of papermaking technology.

This problem is important for increasing the assortment of fillers, its solution requires scientific development and refinement of methods for producing zeolite materials transformed to give them the necessary properties based on the needs of paper production. The use of natural zeolites is promising in view of their physicochemical properties, as well as from an economic point of view and on the basis of the expected environmental effect, which, in the case of using clinoptilolite, is confirmed by EU documents [3].

The study's main scientific goal was to create a new zeolite filler by direct chemical treatment.

In the experiment, clinoptilolite -containing tuff from the Caspian region, Rkoni- CtR section (Georgia), fraction 0063-01 mm was used. Chemical composition:



To implement the goal of the work, the method of acid treatment of natural clinoptilolite was used, taking into account the new integrated approach, including heat treatment.

At the first stage, preliminary heat treatment of natural aluminosilicate was carried out in order to regulate its crystal structure and increase acid resistance to weaken the dealumination process occurring during the interaction of zeolites with acid [4]. In addition, heat treatment contributes to the subsequent staining of the zeolite in white. During heat treatment of zeolites, the upper temperature limit was determined by the preservation of the microporous crystal structure, which was monitored by powder X-ray diffractometry (Dron-4) and IR spectroscopy (Spectrumtwor FPIK spectrometers, Prestige-21, (Shimadzu), AgilentCary 630), and also by measuring adsorption of polar and non-polar liquids under static conditions ( $p/p_s=0.40$ ,  $p/p_s=1.0$ ) and at room temperature.

Second stage– Treatment of thermally treated samples with acids of various types (HCl,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) with varying concentrations (HCl and  $\text{CH}_3\text{COOH}$  with a concentration 0.25-5N, and in the case of  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ -1N). Processing temperature 98-100°C. During the process of direct chemical treatment, the formation of active centers and the removal of impurities occur on the surface, which leads to the preparation of a zeolite filler with a high degree of purity. Acid treatment leads to an increase in the silicate modulus (Si/Al) and the effective size of pores in zeolites, the consequence of which is their high sorption capacity and whitening properties. As a result, a mesoporous zeolite material with a probable pore diameter over 20 Å and a Si/Al over 23 will be obtained [5].

Acid treatment was recorded using elemental analysis (atomic adsorption spectrometer Analyst-800, PerkinElmer, fluorometer Fluorat-02-2M, Lumex) and electron scattering spectra (analyzer X-Max 20 analyzer, Oxford Instruments). Changes in the pore system and in the specific surface area were recorded by Brunauer-Emmett-Teller isotherms (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) isotherms measuring nitrogen adsorption-desorption on a physical sorption

analyzer (ASAP 2020 Plus, Micromeritics). Possible changes in the crystal structure were determined by X-ray diffractometry and IR spectroscopy.

The application of research results will contribute to the development of technologies for the manufacture of paper fillers, which will increase their range, performance and quality of the target product. Also, the success of the work done in this area will determine the development of the scientific basis for creating finely dispersed zeolite fillers for other applications (rubber and other polymeric materials).

#### References

- [1] Kenneth M., Bugusu B. Food packaging – roles, materials, and environmental issue. J. Food Sci., 2007, 72(3), 39-55.
- [2] Sigappi N., Batchelor W., Webley P.A. A review on the use of zeolites to create valuable paper products and paper-like adsorbent materials. Appita Journal, 2013, 66(3), 235-245.
- [3] Scientific Opinion on the safety and efficacy of clinoptilolite of sedimentary origin for all animal species. European Food Safety Authority Journal, 2013, 11(1), 3039-3052.
- [4] Tsitsishvili V., Dolaberidze N., Alelishvili M., Chipashvili D., Tsintskaladze G., Sturua G., Nijaradze M., Gigolashvili N., Mirdzveli N. Adsorbents on the base of modified forms of analcime. Georgian Engineering News, 1999, 1, 102-104.
- [5] Tsitsishvili V.G., Dolaberidze N.M., Alelishvili M.V., Nijaradze M.O. Modified forms of analcime of Georgian origin. In Materials of the II Seminar- Synthesis, modification and adsorption properties of zeolites and zeolite-like molecular sieves. St.Petersbourg: Russian Academy of Sciences, 1998, p. 30-31.

### **INFLUENCE OF NEWLY SYNTHESIZED COPPER COMPLEXES WITH AMINO ACIDS ON (HISTIDIN) WHEAT SPROUTE INDICATORS**

***Gahramanova Sh.I., Khudaverdiyev R.A., Azizov I.V., Gahramanov T.O.***

Gahramanova Sh.I., Khudaverdiyev R.A - Institute of Catalysis and Inorganic chemistry named after academician M.F.Nagiyev, ANAS, Azerbaijan, Baku; e-mail: [sahnaz.gehremanova@mail](mailto:sahnaz.gehremanova@mail)

Azizov I.V - Institute of Molecular Biology and Bio technologies of, ANAS

Gahramanov T.O - Baku State University

The energy of germination and the germination of seeds treated with copper complexes with amino acids are determined on three-day and seven-day sprouts, respectively. As can be seen from Table , the seeds treated with a complex of copper with cysteine have high germination energy and germination. The stimulating effect of low concentrations of copper sulphate solution on germination, germination energy, and seedling growth was noted in the works of a number of authors [1-4]. In studies was noted that the low concentrations of copper sulphate exert a positive influence on the synthesis of photosynthetic pigments, while the introduction of copper with phosphorus exhibits the opposite effect.

Indicators	Age of sprouts (day)	Variants		
		counter (H <sub>2</sub> O)	CuCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub> - histidin
Energy of germination,%	3	36	33	36
Germination,%	7	74	65	71

In the authors' opinion, such a negative effect is related to the interaction between copper and phosphorus, which ultimately leads to the phenomenon of chlorosis. Some researchers believe that with the concentration of high concentrations of copper, phosphorus and iron in the nutrient medium, copper digestion by the root system of plants is difficult. However, the introduction of copper and phosphorus in low concentrations increased the growth and development of plants, and the content of chlorophyll in the leaves also increased. Hence, it was concluded that low concentrations of these elements ensure the normal development of wheat plants.

#### References

- [1] Alam S.M., Shereen A. Effect of different levels of Zinc and Phos-phorus on growth and chlorophyll content of wheat // Asian J. of plant sciences. 2002. № 3. P. 304-306.
- [2] Mortverdt J.J., Giordano P.M. 1969. Availability to com of zinc applied with macro nutrient fertilizers // Soil. Sc. 1969. № 108. P. 180-187.

[3] Tayyeva H., Humid U. Sh., Muhammad J. Zinc effect on grown rate, chlorophyll, protein and mineral contents of hidroponically mungbeans plant (*Vigna radiata*) // Arabian J. of Chemistri. 2013. P. 1-7.

[4] Viets F.J. Zn deficiency in the soil plant system // C. Thomas pub-lisher. Springfield, USA, 1966. P. 90-127.

## STUDY THE EFFECT OF DEGREE OF DISPERSION ALUMINIUM OXIDE ON ITS SORPTION PROPERTIES

*Ilyasova R. R., Gimasheva F.D.*

Bashkir state University, Russia, Ufa, [Ilyasova\\_R@mail.ru](mailto:Ilyasova_R@mail.ru)

It is known that aluminum oxide is a widespread and inexpensive sorbent. However, its sorption activity is low. One of the ways to increase the activity of the sorbent can be mechanical dispersion of aluminum oxide particles by means of mills of various types. Mechanical grinding is known to reduce the size and increase the physical and chemical activity of the resulting particles.

The aim of this work was to study the effect of the degree of dispersion of aluminum oxide on its sorption properties with respect to heavy metal ions: Sr(II), Pb(II), Cd(II).

Dispersed aluminium oxide obtained through impact-centrifugal mills Alpine Z-160 (1) and the planetary-ball mill LE-101 (2). Measurement of the sorbent particle size before and after grinding was carried out using a laser analyzer of particle size SALD 7071 (Shimazu, Japan), which allows to carry out measurements in real time.

Sorption extraction of ions was carried out in static mode. Quantitative analysis of the ion content before and after sorption was carried out by photometry and atomic absorption spectrometry.

The sorption efficiency was investigated by measuring the degree of extraction of  $R$  and the sorption value  $\alpha$  by formulas:

$$R = [C_0 - C / C_0] \times 100\%$$
$$\alpha = (C_0 - C) V/m$$

where  $C_0$  and  $C$  – the initial and equilibrium concentration of the extracted substances, mol/l,  $V$  – volume of salt solution, ml;  $m$  – sorbent mass, g.

It is established that the following decrease in the size of sorbent particles is observed in the mechanical grinding of the initial aluminum oxide on various types of mills:

1. source material - [10 – 100  $\mu\text{m}$ ],
2. sorbent is crushed on (1) [5 – 50  $\mu\text{m}$ ],
3. the sorbent is crushed on (2) [1 – 10  $\mu\text{m}$ ] with the presence of particles of 400-600 nm in size.

The specific surface area of the sorbent during dispersion is also increased from 100  $\text{m}^2/\text{g}$  (initial sorbent) to 105 - 122  $\text{m}^2/\text{g}$  respectively.

The authors have established optimal conditions for the sorption of ions by sorbent particles of varying degrees of dispersion: pH 5.5-6.2; sorption temperature 200C, the time of establishing sorption equilibrium 20 minutes, the ratio of the sorbent mass to the volume of an aqueous solution of salt 1g per 25 ml. The increase in the degree of dispersion of sorbent particles does not have a significant effect on the optimal conditions of sorption extraction of the studied ions.

It is established that the sorption of the studied metal ions by these sorbents in all cases is described by the Langmuir model regardless of the type of sorbent and the degree of its dispersion.

It is shown that the increase in the degree of dispersion of aluminum oxide particles by mechanical grinding of the starting material contributes to the growth of its sorption activity in relation to the studied ions: the degree of extraction of ions reached 97 - 99% at a concentration of  $10^{-4}$  m/l, especially sorbent particles crushed on a planetary ball mill.



## **p-NITROPHENOL AND DYE ADSORPTION ON ZIRCONIA, MODIFIED BY SUPPORTED COPPER, GOLD AND UV TREATMENT**

*Mikhalenko I.I., Cisse V., Gorbunov A.M.*

Mikhalenko I.I., Cisse V. – Peoples Friendship University of Russia, Russia, Moscow,  
mikhalenko\_ii@pfur.ru  
Gorbunov A.M. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Russia,  
Moscow

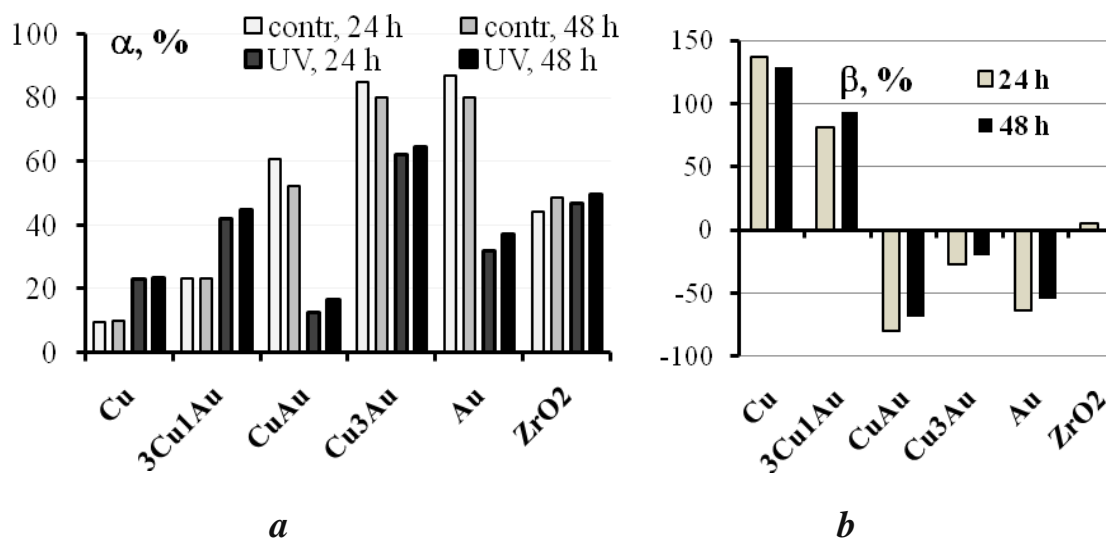
The removal of pollutants from water using adsorbents with photo stimulating activity is very important ecological task.

The adsorption activity of commercial zirconia with supported copper, copper-gold and gold have been studied for test adsorbate – dye methylene blue (MB) and 4-nitrophenol (4NP) in neutral aqueous solutions.

The powders Cu,Au/ZrO<sub>2</sub> were prepared by impregnation mode using chlorides salts as precursors, low temperature drying and calcinations procedures. The control sample ZrO<sub>2</sub> was treated the same mode in water. X-ray diffraction analysis of zirconia shows the mixture of monoclinic and tetragonal phases. The compositions of impregnation solutions were chosen to obtain the molar ratio in mixed systems Cu:Au= 3:1, Cu:Au= 2:2 and Cu:Au= 1:3.

The first goal of this work was to check the influence of zirconia modification by surface additives Cu, Au and binary CuAu towards MB and 4NP adsorption at room temperature. The second goal was to know the effect of preliminary treatment of the powders under ultra violet light of broad spectrum with 10 min irradiation time.

The result of doping effect and UV treatment (UVT) on MB adsorption after 24 and 48 h contact time is shown in fig.1. The degree of decolorization  $\alpha\%$  increases in row of control samples Cu < 3Cu1Au < CuAu ~ Au (without UVT). No influence adsorption time and UVT was found for “pure” ZrO<sub>2</sub>.

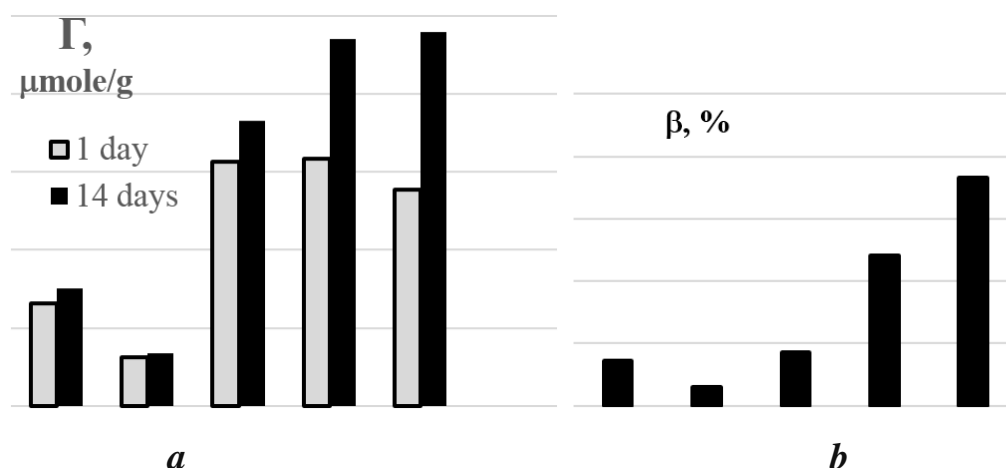


**Fig.1.** The effect of adsorption time and UV light treatment of Cu,Au/ZrO<sub>2</sub> on degree of MB decolorization (a) and the change of adsorption values after UVT(b)

The ratio of Gibbs adsorption  $\beta\% = 100 \times (\Gamma^*/\Gamma - 1)/\Gamma$  (fig. 1b) illustrates the enhancement of adsorptive capacity in 1,5-2 times after UVT only for Cu enriched adsorbents.

The same effect of ZrO<sub>2</sub> surface modification by Cu and Au was obtained for 4-nitrophenol adsorption (fig.2). The augmentation of adsorption with increasing of adsorption time was found. The values  $\beta\%$  near 50% and 70% for Cu<sub>3</sub>Au/ZrO<sub>2</sub> and Au/ZrO<sub>2</sub> samples that may be connected with Au nanoparticles (AuNPs) formation as it was recently reported [1] for methyl orange adsorption on the same Au enriched samples.

FT-IR spectra of these samples with adsorbed 4NP and “free” state 4NP molecule were studied within the range 4000–400 cm<sup>-1</sup>. The basic frequencies found for adsorbents 3000-3500, 1680, 1514, 1590, 1490, 1454, 1347, 1287, 1110 corresponded to 4NP vibrations  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{NO}_2)_{\text{as}}$ ,  $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{C-C})$ ,  $\nu(\text{NO}_2)_{\text{sm}}$ ,  $\beta(\text{C-H})$ ,  $\beta(\text{CCC})$  and 752-744 cm<sup>-1</sup> from ZrO<sub>2</sub> lattice. Some 4NP<sub>ads</sub> spectra had shifted peaks due to elongation of C–H, and C–C bonds. In general comparative analysis showed that the bands of 4NP in adsorbed form were the similar the bands of free molecule.



**Fig.2.** The effect of ZrO<sub>2</sub> surface modification on Gibbs adsorption of 4-nitrophenol (a) and deviation between values  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_{14}$  (b)

#### References

- [1] Cisse V., Mikhalenko I.I. «Advances in Synthesis and Complexing». The Fifth International Scientific Conference (22-26 April 2019, RUDN, Moscow). P.127.

### iTPD-CO<sub>2</sub> CHARACTERIZATION OF SURFACE BASIC SITES DISTRIBUTION OF NATURAL LAYRED ALUMINOSILICATES

**Novikova L.A., Khodosova N.A., Belchinskaya L.I., Roessner F.,  
Strelnikova O.Yu., Krupskaya V.V., Zhabin A.V.**

Novikova L.A., Khodosova N.A., Belchinskaya L.I. - FSBEI HE «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Russian Federation, Voronezh, [chem@vglta.vrn.ru](mailto:chem@vglta.vrn.ru)

Roessner F. - Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Germany, Oldenburg

Strelnikova O.Yu. – Military training and scientific center of military-air forces "Military air academy named after professors N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin», Russian Federation, Voronezh, [oustrelnikova@mail.ru](mailto:oustrelnikova@mail.ru)

Krupskaya V.V. - Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Science (IGEM RAS), Russian Federation, Moscow

Zhabin A.V. – FSBEI HE «Voronezh State University», Russian Federation, Voronezh

Surface active sites for the most of natural aluminosilicates comprise those of both acidic and basic nature (Broensted sites – silanol groups, polarized water molecules, structural Al-OH, Fe-OH, Mg-OH hydroxyls; Lewis sites – metal

cations, oxygen anions) [1]. Applying various external exposures, for instance, physical or chemical, one may easily vary their distribution and ratio and thus tune surface properties of aluminosilicate based materials. At present, there is a remarkable demand on adsorbents and catalysts with high surface basicity. Nevertheless, the extent of surface basicity of natural materials and its variation under different aluminosilicates activation used still remains understudied.

The present work was aimed at investigation of basic sites number and their distribution on the surface of natural layered minerals montmorillonite and nontronite by the method of inverse thermoprogrammed desorption of CO<sub>2</sub>.

The object of investigation included natural aluminosilicate samples – montmorillonite rich one (Mt) from Morocco deposit and nontronite rich (Nt) from Voronezh deposit Podgornoe.

Physical chemical properties of studied aluminosilicates were characterized by XRD, XRF, BET-N<sub>2</sub> adsorption techniques. Profiles of CO<sub>2</sub> desorption were studied applying the new improved method of inversed thermal programmed desorption (iTPD-CO<sub>2</sub> [2]), the distinguished features of which allowed applying FID-detection as well as quantitative assessment of CO<sub>2</sub> volume desorbed. For the iTPD-CO<sub>2</sub> measurement, a charge of 100 mg of the sample was placed into a U-shaped quartz reactor and activated in N<sub>2</sub> flow at 200, 300 or 400 °C for 8 h. Then, at room temperature CO<sub>2</sub> was adsorbed (flow rate 3 ml/min) for 30 min, then washed by a N<sub>2</sub> flow (5 ml/min) and finally the iTPD-CO<sub>2</sub> profile was recorded within 20-800 °C temperature range at 20 °C/min heating rate for 90 min. The iTPD-CO<sub>2</sub> profiles were treated using the ChemStation software.

Fig. 1a and 1b illustrate iTPD-CO<sub>2</sub> profiles of investigated samples, which testify to presence of both weak (low temperature peaks (LTP) around 70 and 100 °C) and stronger (high temperature peaks (HTP) around 500 and 600-700 °C) basic sites. The former was represented by mainly OH-groups of weakly bound water [3] located on the surface and in the interlayer space of aluminosilicate samples. Elevation of activation temperature from 200 to 400 °C cause dehydration of the samples and consequently decrease in the number of weak basic sites at the surface.

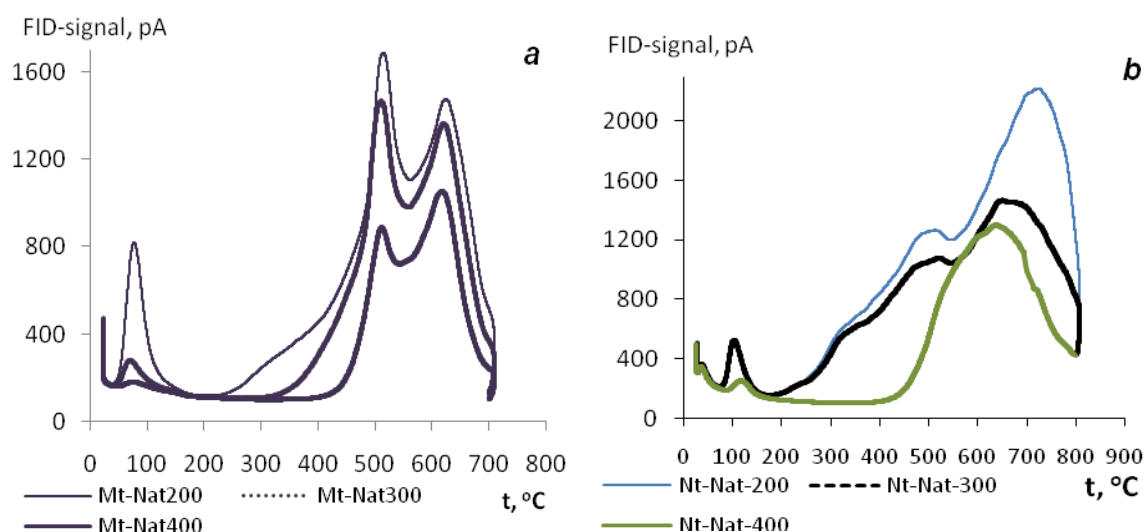


Fig. 1. Profiles of iTPD- $\text{CO}_2$  of montmorillonite and nontronite samples activated at 200, 300 and 400 °C

Dehydration of octahedral hydroxyls ( $\text{Al-OH}$ ,  $\text{Fe-OH}$ ,  $\text{Mg-OH}$ ) at higher temperatures according to the scheme  $2(\text{OH}^-) = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$  [3] yields the sites of stronger basic character (oxygen anions). The dehydroxylation of trans-vacant  $\text{Al-OH}$  groups takes place earlier ( $\sim 550$  °C) than that for cis-vacant  $\text{Al-OH}$  groups ( $\sim 650$  °C). The population of stronger basic sites is more heterogeneous for Nt as compared to Mt samples.

The amount of  $\text{CO}_2$  desorbed from the surface of Mt and Nt samples activated at various temperatures are given in Table.

Sample*		Mt-200	Mt-300	Mt-400	Nt-200	Nt-300	Nt-400
Chemical composition, %	$\text{Na}_2\text{O}$	2.09			0.2		
	$\text{MgO}$	2.38			1.78		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	23.34			13.84		
	$\text{SiO}_2$	59.48			66.06		
	$\text{K}_2\text{O}$	1.14			0.99		
	$\text{CaO}$	1.62			1.4		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.89			6.41		
	L.O.I.	6.61			6.34		
$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$		26			45		
Amount of $\text{CO}_2$ desorbed	$n^{\Sigma \text{CO}_2}$ , $\mu\text{mole/g}$	209	164	93	359	257	155
	$n^{\Sigma \text{CO}_2}/S_{\text{BET}}$ , $\mu\text{mole/m}^2$	8.0	6.3	3.6	8.0	5.7	3.4

\*Note: sample abbreviation indicates activation temperature.

The amount of CO<sub>2</sub> desorbed from Nt samples is 1.6 times higher than for Mt samples that is related to their morphology and chemical composition. However, normalized per unit specific surface area values  $n\Sigma\text{CO}_2$  illustrate that surface basicity of the investigated sample is very close or comparable. Nevertheless, iTPD-CO<sub>2</sub> profiles confirm that distribution of basic sites as well as their strength is different for Mt and Nt samples.

The researches were performed under the support of the 7th Framework Program of EU FP7-PEOPLE-IRSES-295260 project “ECONANOSORB”.

#### References

- [1] Belchinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Strelnikova O.Yu., Roessner F., Petukhova G.A., Zhabin A.V. Determination of acid and basic sites ratio on the surface of natural and modified aluminosilicates // Physical chemistry of surface and protection of materials. 2016, V.52, №4. Pp. 599-606.
- [2] Roessner F., Schoenen S. Method and device for detecting hydrogen. Patent. WO 2011/134934 A1, 03.11.2011.
- [3] Azzouz A., Noursir S., Platon N., Ghomai K., ShiaoTzeChieh, Hersant G., Bergeron J.-Y., Roy R. Truly reversible capture of CO<sub>2</sub> by montmorillonite intercalated with soya oil-derived polyglycerols // International journal of greenhouse gas control. 17 (2013) 140-147.
- [4] Emmerich K., Thule Madsen F., Kahr G. Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonites. Clay and Clay Minerals, Vol. 47, 5, 591-604, 1999.

## **APPLICATION OF FIBROUS CATION EXCHANGER FIBAN K-1 AS AN ADSORBENT OF ANTHOCYANINS: KINETIC, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMIC STUDIES**

*Soldatkina L.M., Salamon I.*

Soldatkina L.M. - Odessa I.I.Mechnikov National University, Ukraine, Odessa, [soldatkina@onu.edu.ua](mailto:soldatkina@onu.edu.ua)

Salamon I. - University of Presov, Slovakia, Presov, [salamon@fhpv.unipo.sk](mailto:salamon@fhpv.unipo.sk)

In last years the interest to anthocyanins grows because they are need as natural colorants in food industry and as antioxidants in medicine. Adsorption is effective method for removal and purification of anthocyanins from different

plant extracts. Besides, this method is also relatively simple in design and operation.

The aim of this paper is to study the adsorption of anthocyanins from aqueous extracts of chokeberries and elderberries onto a fibrous cation exchanger FIBAN K-1 by the study of their adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics.

Chokeberries and elderberries were harvested in Ukraine (Vinnitsa region). The berries were washed with water to remove any impurities and then frozen and stored at 253 K until the analyses were carried out. Extraction was carried out by maceration of the crushed berries in 0.1M HCl (as 1:2 = w:v). The adsorbent was the fibrous strong acid cation exchanger FIBAN K-1. The adsorption of anthocyanins on the cation exchanger FIBAN K-1 was performed by batch experiments. Anthocyanins extracts with the adsorbent were shaken at 150 rpm/min then were filtered off after adsorption.

In this study it was founded that equilibrium adsorption time of anthocyanins from extracts of both types of the berries decreases from 135 to 75 min with increasing of temperature from 293 to 323 K. It was observed that adsorption of anthocyanins from both berry extracts is described more favorably by pseudo-second order than pseudo-first order kinetic model. The adsorption experimental isotherms were described by means of the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevich isotherm models. It was found that the Langmuir equation fit better than other equations. Adsorption capacities of the adsorbent from Langmuir model were 87.7 mg/g for anthocyanins from chokeberry extracts and 45.7 mg/g for anthocyanins from elderberry extracts at 303 K. The adsorption thermodynamic values had calculated according to equilibrium data. The results showed that a spontaneous process occurred. The positive values of enthalpy change indicate the endothermic nature of the adsorption process. The positive values of entropy change confirmed the increased randomness at the adsorbent–anthocyanin extract interface during adsorption.

## SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEMS: TRANSITION METALS – TRIMECAINE – NCS<sup>-</sup>

*Zhorzholiani N., Metreveli L., Amirkhanashvili K.*

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, 31 Politkovskaia str., 0186, Georgia, Tbilisi, [nanizhorzholi@gmail.com](mailto:nanizhorzholi@gmail.com)

It is known that anesthetic substances in the form of protonated cations form with metal acidocomplex the ammoniate-type compounds useful for analytical purposes [1-2]. On the other side, nitrogen-containing bases, including Tm·HCl, promote metal extraction in the form of rhodanide complex that are used for the above mentioned purposes, as well. Ethyl ether, acetone, chloroform are among these extracting agents. In this regard we have studied complex formation of some transition metals with trimecaine in the presence of NCS<sup>-</sup> ions and have selected the appropriate extracting agents. Chloroform turned out to be the better among them.

It is experimentally established that:

1. Chloroform extracts of manganese (II), zinc and cadmium with trimecaine and rhodanide-ions are colorless, while copper (II) extracts are colored when  $[\text{Cu}^{2+}] > 64 \mu\text{g} / 10\text{ml}$ , cobalt (II) –  $[\text{Co}^{2+}] > 100 \mu\text{g} / 10 \text{ ml}$ , and iron (III) extract is colored to intensively red when concentration  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 1 \mu\text{g}$ .
2. In the above mentioned system Fe(III) – Tm · HCl – NCS<sup>-</sup> a colored compound is formed within the limits of solution acidity from 5NHCl to pH = 4 (even at  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \mu\text{g} / 10 \text{ ml}$  concentration).
3. A compound is dissolved in chloroform, diethyl ether, butyl and isobutyl alcohols. Chloroform is the best extracting agent. Quantitative extraction of the complex is achieved in case of excessive reagents.
4. Using the methods of equilibrium shift and relative yield it is established that the molar ratio of components in the extractable compounds iron (III) – trimecaine – NCS<sup>-</sup> = 1:2:4.
5. Molar absorption coefficient  $\epsilon_{480} = 2,73 \cdot 10^4$  of the complex, which substantially prevails the absorption coefficient of iron-rhodanide compounds.
6. The effect of foreign ions on the Fe(III) extraction is studied. Identification of iron is not hindered by  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ions in



quantity of 100  $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ . Identification is impeded by  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ions, when their quantity is above 50  $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ . Among anions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ions don't hinder the identification, while  $\text{F}^-$ , citric and tartaric acids, thiourea, complexon III – hinder. Trimecaine presence increases the selectivity of the method.

7. An opportunity of extraction-photometric identification of Fe(III) in the artificial solutions in the form of a compound containing  $\text{Tm}\cdot\text{HCl}$  and  $\text{NCS}^-$  is revealed.

This work was supported by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (SRNSFG) FR-18-3889

#### References

- [1] V.M. Ivanov, E.M. Adamova, V.N. Figurovskaya. "Sorption-spectrophotometry and chromaticity determination of some organic bases used in local anesthesia using Alizarin Red C". Journal of Analytical Chemistry, 2012, 67(5). DOI: [10.1134/S1061934812050085](https://doi.org/10.1134/S1061934812050085)
- [2] E. M. Adamova, V. M. Ivanov. "Methods for the determination of local anesthetic agents" Journal of Analytical Chemistry, 2016, Vol. 71, Issue 12, pp.1169–1181.

## СИНТЕЗ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБМЕННЫХ ФОРМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА Y ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

*Аллагузин И.Х., Павлова И.Н., КутеповБ.И.*

Аллагузин И.Х. ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ИСХЗК), 453203, г. Ишимбай, Левый берег, 6, e-mail: [ishzk@kntgroup.ru](mailto:ishzk@kntgroup.ru)  
Павлова И.Н., КутеповБ.И. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук 450075, РБ, г. Уфа, проспект Октября 141, e-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

Проведены исследования направленные на создание высокоэффективных перспективных для промышленного внедрения адсорбентов на основе микро-, мезо- и макропористых цеолитов типа Y ( $Y_{\text{mmmm}}$ ) высокой степени кристалличности.

Цеолиты  $Y_{\text{mmmm}}$  диаметром 1,6мм синтезировали по разработанным в лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН методикам. По данным РФА степень кристалличности образцов близка к 95,0 – 98,0 %.

$K^+$ ,  $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $La^{3+}$  - формы цеолитов  $Y_{mmm}$  получали из Na-форм ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. Эксперименты по ионному обмену проводили при  $70^{\circ}C$ , исходной концентрации соли в растворе 70 г/л в изотермическом реакторе периодического действия. Установлено, что в цеолите  $Y_{mmm}$  для достижения максимальной степени обмена ( $\alpha Na$ ) необходимы четыре обменные обработки, дальнейшее увеличение их количества не оказывает заметного влияния на степени обмена. Максимальные значения ( $\alpha Na$ ) при обмене в цеолите  $Y_{mmm}$  на катионы  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $La^{3+}$  равны 0,51; 0,72; 0,59; 0,68; 0,50; 0,64; 0,67; 0,57 соответственно. Несовпадение значений обусловлено различием собственных размеров и энергий гидратации, указанных выше катионов. Для сравнения были также приготовлены и исследованы аналогичные обменные формы высокодисперсного цеолита  $Y$  с размером частиц 1,0 – 8,0 мкм.

Полученные образцы, исследованы методом рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбцией азота, адсорбцией паров воды, н-гептана, бензола и углекислого газа в статических режимах.

По данным РФА, было установлено, что после обмена катионов  $Na^+$  на катионы  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $La^{3+}$  в цеолите  $Y_{mmm}$  степени кристалличности образцов, практически, не меняются.

Из результатов полученных низкотемпературной адсорбцией азота, было установлено, что значения удельной поверхности ( $S_N$ ,  $m^2/g$ ) и объема пор ( $V_p$ ,  $cm^3/g$ ) у обменных форм гранулированных цеолитов  $Y_{mmm}$  ниже на 20-30% отн, чем у обменных форм порошкообразных цеолитов  $Y$ . Это объясняется тем, что гранулы цеолита представляют собой единые сростки кристаллов и часть их внутрикристаллического пространства остается недоступной для проникновения молекул азота.

Определены равновесные адсорбционные емкости синтезируемых образцов по парам воды, н-гептана, бензола, и углекислому газу. Показано, что максимальные значения равновесных адсорбционных емкостей по парам воды, н-гептана и бензола, характерны для гранулированного цеолита  $LiNaY_{mmm}$ , а по углекислому газу для гранулированного цеолита  $KNaY_{mmm}$ .

Установлено, что равновесные адсорбционные емкости по парам воды, н-гептана, бензола и углекислому газу у обменных форм гранулированных

цеолитов  $Y_{mmm}$  ниже на 5-15%отн, чем у обменных форм порошкообразных цеолитов  $Y$ . Основная причина меньшей предельной адсорбционной емкости, заключается в том, что гранулы цеолитов  $NaY_{mmm}$  представляют собой сростки наноразмерных кристаллов и часть их внутрикристаллического пространства недоступна для молекул адсорбата.

## НОВЫЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ

*Бектенов Н.А., Мурзакасымова Н.С., Камбарова Э.А.*

Бектенов Н.А. – Казахский национальный педагогический университет имени Абая. г. Алматы. [bekten\\_1954@mail.ru](mailto:bekten_1954@mail.ru)

Мурзакасымова Н.С., Камбарова Э.А. – Таразский государственный университет имени М.Х.Дулати. г. Тараз

В данной работе описаны методы синтеза хелатообразующих сорбентов на основе сополимера тиоглицидилметакрилата(ТГМА) и стирола(СТ) с различными полиаминами как алифатического ряда-полиэтиленполиамин(ПЭПА), полиэтиленимин(ПЭИ), так и ароматического - поли-2-метил-5-винилпиридин(П2М5ВП) и найдены оптимальные условия их синтеза.

Азотсодержащие полимеры обладают высокой сорбционной способностью по отношению к органическим и неорганическим ионам, что определяет их использование в гидрометаллургии и медицине/1/, а серосодержащие полимеры обладают повышенной термостойкостью и озоностойкостью, устойчивостью к органическим растворителям, радиации, старению/2-3/.

Характерным отличием хелатообразующих сорбентов от других типов сорбентов является наличие в полимерной матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатных комплексов/4,5/.

Существующие способы их получения являются многостадийными, требующими использования катализаторов, малодоступных и

дорогостоящих соединений, сложного аппаратного оформления. С целью получения азот- и серосодержащих хелатообразующих сорбентов нами был синтезирован очень реакционноспособный мономер тиоглицидилметакрилат по известной методике/6/.

Целью данной работы является синтез и исследование новых хелатообразующих сорбентов на основе сополимера тиоглицидилметакрилата.

Исходный линейный сополимер (ТГМА-СТ) синтезировали радикальной сополимеризацией в присутствии инициатора ДАК в растворе при температуре 70<sup>0</sup>С по известной методике/7/. Полученный сополимер хорошо растворяется в ацетоне, метилэтилкетоне, частично диоксане.

В ИК- спектрах исходных и конечных продуктов видно, что в области 620-626см<sup>-1</sup> появляется интенсивная полоса характерная для С-S связи, 1600 см<sup>-1</sup>- ароматического кольца, 1720 см<sup>-1</sup>- для С=О связей и широкая область 3000-3300 см<sup>-1</sup>, характерная для первичных и вторичных аминов.

Конденсацию сополимера ТГМА-СТ с указанными полиаминами проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, капельной воронкой при 60-120 <sup>0</sup>С в течение 1 часа , затем отверждали до 15 часов. При этом образуются полиэлектролиты с высокой обменной емкостью по отношению к 0,1н раствору НСl.

Полиэлектролиты представляют собой гранулы неправильной формы, обладающие высокой механической прочностью и устойчивые к действию кислот, щелочей и окислителей.

Для установления оптимальных условий синтеза полифункциональных ионитов путем конденсации ТГМА-СТ с указанными полиаминами изучали влияние природы среды, соотношения исходных реагирующих компонентов, температуры, продолжительности процесса и условий отверждения геля.

Известно, что процесс поликонденсации полиэлектролитов происходит в среде полярных растворителей. Поэтому при синтезе полиэлектролитов на основе ТГМА-СТ в качестве реакционной среды применяли метиловый спирт, ацетон, ДМФА, диоксан, так как в них хорошо растворяются исходные вещества и набухают промежуточные продукты.

С целью получения хелатообразующих сорбентов изучено влияние соотношения исходных компонентов, температуры реакции и продолжительности процесса на статическую обменную емкость (СОЕ) полиэлектролитов. Установлено, что при повышении в исходной смеси концентрации ПЭИ, ПЭПА, П2М5ВП значения СОЕ полиэлектролитов увеличиваются. Например, с увеличением содержания ПЭИ в реакционной массе от 0,2 до 2,0 масс.ч. повышается СОЕ от 2,98 до 9,79 мг-экв.г и содержание азота от 4,17 до 13,72%. При дальнейшем повышении содержания аминирующего агента в смеси образуются сильно набухающие продукты с ухудшенными физико-химическими характеристиками.

Структуру синтезированных и конечных продуктов исследовали методами ИК-спектроскопии, элементного, химического анализа и потенциометрического титрования.

Таким образом, макросетчатые азот- и серосодержащие полиэлектролиты, обладая уникальным комплексом физико-химических свойств, сочетая в себе возможность ионного обмена и хелатообразования, наличие электростатических и водородных связей, открывают возможности для исследовательской деятельности /8/.

#### Литература

- [1] Ергожин Е.Е. //Высокопроницаемые иониты. А. 1979,-304с.
- [2] Авдоница И.К., Берлин Б.А. и др. //Высокомолекулярные соединения 1973 . Т.А N11.
- [3] Вольцов А.А., Ляпина Н.К., Исмагилов Ф.Р. //Химия и применение фосфор-серо- и кремнийорганических соединений Сб. науч. Тр. По материалам симп. "Петербург встречи " 1998.-с.224
- [4] Ергожин Е.Е., Уткелов Б.А. "Хелатные полимерные реагенты", Алматы, Гылым, 1998, -248с,
- [5] Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. "Хелатообразующие сорбенты" , М., АН СССР, 1984,-171с.
- [6] Садых-заде С.И., Джафаров В.А., Кязимов Ш.К. "Синтез и реакции тиоглицидных эфиров", "Ученые записки" АГУ имени Кирова 3, 42, 1971г
- [7] Штрайхман Г.А., Этлис В.С., Гладких А.Ф., и др. Способ получения реакционноспособных сополимеров. А.с. N 201653, 1967г.
- [8] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. «Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров», Алматы: 2004.-271с.

## АКТИВНЫЙ УГОЛЬ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ

*Богданович Н.И., Макаревич Н.А., Лагунова Е.А., Черный А.В.*

Богданович Н.И., Макаревич Н.А., Лагунова Е.А. - Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.Ломоносова. Россия, г. Архангельск. e-mail: [n.bogdanovich@narfu.ru](mailto:n.bogdanovich@narfu.ru)

Макаревич Н.А., Черный А.В. - Учреждение образования Военная академия Республики Беларусь. Беларусь. г Минск, e-mail: [nikma@tut.by](mailto:nikma@tut.by)

На современном европейском и российском рынках продукции, предназначенной для средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), представлен широчайший спектр изделий противогазов и респираторов, различающимися функциональным назначением и дизайном. Одним из путей по снижению стоимости наноматериалов для адсорбентов может быть использование отходов крупнотоннажных производств, таких как предприятия целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП), в частности, предприятия по производству целлюлозы сульфатным способом [1].

В работе выбраны нанопористые активные угли из черного щелока сульфатной варки древесины, полученные методом термохимической активации со смешанной микро-, супер- и мезопористой структурой с удельной поверхностью  $1700 - 2000 \text{ м}^2/\text{г}$ , пригодные для работы в газовых и жидких средах, прежде всего, для воздушных фильтров в СИЗОД, и проквалифицированы на приборе ASAP 2020 MP по общепринятым методам: Brunauer – Emmet – Teller (BET); Barrett – Joyner – Halenda (BJH). Дополнительно определена удельная поверхность  $S_{уд}$  по адсорбции молекул (гексан, йод, метиленовый голубой) с разными величинами «посадочных» площадок  $s_m$  и проведены расчеты фрактальной размерности  $d$  исследуемых адсорбентов (Табл.). Связь удельной поверхности сорбентов с фрактальной размерностью проверялась построением графика в логарифмических координатах  $\ln S(\ln s_m)$  по формуле  $S = S_0 s_m^{(2-d)/2}$ .

Из таблицы видно, что активные угли, полученные из черного щелока методом термохимической активации, отличаются высокой удельной поверхностью, достигающей по ВЕТ 1710 м<sup>2</sup>/г (образец 3). Объем микропор составляет при этом 55...65 % от общего объема пор, причем размер микропор – около 1,15...1,17 нм, что четко характеризует их как смешанную структуру микро и супермикропор, к тому же образец 3 имеет хорошо развитую мезопористую структуру (774 м<sup>2</sup>/г), что очень важно для эффективной работы АУ.

Таблица. Результаты исследований адсорбционных характеристик

Образец	Уд. поверх. по ВЕТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>micro</sub> по методу Н–К, см <sup>3</sup> /г	Уд. поверх. мезопор по методу ВЖН, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор/ объем микропор по методу ВЕТ, см <sup>3</sup> /г	Ср. размер микропор по методу Н–К, нм	Фрактальная размерность, <i>d</i>
1	1438	0,62	129	0,81/0,62	1,15	2,84
2	1166	0,52	96	0,66/0,52	1,15	2,87
3	1710	0,65	774	1,15/0,65	1,16	2,65
4	1208	0,5	204	0,72/0,50	1,17	2,75

Для сравнения с полученными образцами был взят широко используемый на практике промышленный образец активного угля СКТ-2 ТУ 2162-029-79906011-2011, у которого V<sub>micro</sub> по методу Н–К составил 43 см<sup>3</sup>/г; V<sub>общ</sub> = 67 см<sup>3</sup>/г; S<sub>уд</sub> = 564 м<sup>2</sup>/г, а время защитного действия τ<sub>пр</sub> по ацетону – 68 мин.

Проводя исследования по созданию СИЗОД было учтено, что в основе расчета процесса адсорбции лежат закономерности статики, кинетики и динамики процесса: ( $A_p = f(C)$ ;  $A = f(\tau)$ ;  $\tau_{np} = KH - \tau_0$ , где  $\tau_{np}$  – время, в течение которого сорбент задержал определенное количество адсорбата до момента его «проскока» на выходе из фиксированного слоя адсорбента высотой *H*; *K* – коэффициент защитного действия слоя, с/м;  $\tau_0$  – потеря времени защитного действия, мин.

Проведены комплексные лабораторные исследования по определению равновесных, кинетических и динамических характеристик адсорбции углеводородов, спиртов, кетонов, воды и некоторых вредных веществ. Определены эффективные коэффициенты диффузии *D<sub>эф</sub>* этих

веществ исследуемыми адсорбентами, динамическая активность  $A_d$ , г/м<sup>3</sup> и времена защитного действия  $\tau_{пр}$  [2].

По предварительным исследованиям установлено, что пиролизные АУ термохимической активации черного щелока, превосходят по удельной поверхности и времени защитного действия штатные АУ для СИЗОД.

Полученный АУ передан ОАО «Сорбент» РФ для лабораторных и пилотных испытаний.

#### Литература

- [1] Богданович, Н. И., Саврасова Ю. А., Макаревич Н.А. Углеродные адсорбенты на основе лигноцеллюлозных материалов // ИВУЗ «Лесной журнал». 2012. № 1. С. 107–112.
- [2] Макаревич Н.А., Черный А.В., Богданович Н.А., Третьяков С.И., Лагунова Е.А., Шитова А.А. Изучение адсорбции органических веществ на наноуглеродном адсорбенте для средств индивидуальной защиты органов дыхания. Вестн. Воен. акад. Респ. Беларусь. 2018. № 1. С. 99–108.

### **СОРБЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ НА ПОЛИАМФОЛИТАХ ИЗ МНОГОИОННЫХ РАСТВОРОВ**

*Бондарева Л.П., Ганеев А.А., Григорова Е.В., Кони́на Е.В.*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,  
Российская Федерация, г. Воронеж, [larbon@mail.ru](mailto:larbon@mail.ru)

Природа сорбционных взаимодействий и структура супрамолекулярных соединений аминокислот в фазе ионообменника весьма сложна и зависит от pH раствора и ионной формы сорбента. В первую очередь это касается систем содержащих два бифункциональных соединения: аминокислота – амфотерный ионообменник. Особенности сорбции на полиамфолитах обусловлены образованием более устойчивых, чем на катионообменниках, координационных центров за счет формирования циклических структур. Возможность изменения степени ионизации сорбентов позволяет регулировать энергию их межчастичных взаимодействий с органическими противоионами, создавая на основе



специфического связывания обратимо диссоциирующие полимерные комплексы.

В работе изучена сорбция глицина,  $\alpha$ -аланина, валина и L,D-метионина на аминокарбоксильном – АНКБ-35 и аминофосфоновом – Purolite S950 ионообменниках. Методом переменных концентраций получены изотермы, по их линейным формам рассчитаны характеристики сорбции аминокислот на ионообменниках в протонированной и депротонированной (натриевой) формах из растворов с различным водородным показателем. С применением спектроскопии в ИК- и УФ- области определены условия образования соединений алифатических аминокислот с ионообменниками.

Изотермы сорбции, состоящие из двух и более участков, свидетельствуют о смене характера сорбционных взаимодействий между аминокислотой и ионообменником. Емкость протонированного ионообменника АНКБ-35 по биполярным ионам увеличивается от метионина к валину и далее глицину, а депротонированного, наоборот, уменьшается в указанном ряду. Проведенные исследования позволили предположить, что для малых степеней заполнения сорбентов аминокислотами характерно обменное взаимодействие, после насыщения активных центров – свехэквивалентное поглощение. Дополнительными активными центрами являются поглощенные аминокислоты, которые в дальнейшем принимают участие в сорбат-сорбатном взаимодействии, за счет одновременного взаимодействия функциональных групп ионообменника с карбоксильной и аминогруппами аминокислот. Для возникновения свехэквивалентной сорбции в карбоксильном ионообменнике достаточно модификации функциональных групп аминокислотными противоионами на 2 - 5 %, а в фосфорнокислом – на 10 -20 %. На депротонированных ионообменниках происходит необменная сорбция аминокислот за счет кулоновского притяжения, малоэффективное поглощение ионизированными ионообменниками объясняется незначительной свехэквивалентной сорбцией.

Особенность взаимодействия глицина и аланина с аминофосфоновым ионообменником объясняется его структурной организацией и наличием водородных связей практически при любом значении рН, в то время как в карбоксильных катионообменниках, обладающих глобулярной структурой,

ионы сорбата продвигаются вглубь зерна через межглобулярное пространство, распределяясь по всему объему равномерно. Энергетические затраты на диффузию ионов и изменение положения функциональных групп карбоксильного полимера выше, чем в аминофосфоновом.

Полимафолиты во внутрисолевой форме из слабокислых или слабощелочных растворов ( $pH \sim pI$ ) сорбируют компоненты в результате координационного взаимодействия с карбонильным кислородом. Из кислых растворов ( $pH < pI$ ) сорбция происходит вследствие ионного обмена с переносом протона от функциональной группы ионообменника к карбоксильной группе аминокислоты. Из щелочной или нейтральной среды ( $pH > pI$ ) - в результате образования ионной связи с карбоксильной группой и координационной — с аминогруппой, координационной связи с аминогруппами полимера.

## **МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕМОСОРБЕНТЫ С ПОВЕРХНОСТНЫМ СОРБИРУЮЩИМ СЛОЕМ**

*Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С., Писарев О.А.*

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, Санкт-Петербург, [diadora3@mail.ru](mailto:diadora3@mail.ru)

Синтез полимеров, импринтированных молекулами целевых метаболитов, является актуальной задачей в области разработки новых высокоселективных гемосорбентов для лечения заболеваний, обусловленных метаболическим синдромом, таких как холестеринемия, сахарный диабет и гиперурикемия. Молекулярное узнавание в молекулярно импринтированных полимерах (МИПах) обеспечивается комплементарностью и размерами сорбционных сайтов, которые формируются при введении шаблонных молекул целевого вещества в полимеризационную среду.

Одним из подходов к созданию селективных гемосорбентов является импринтинг в поверхностном слое гранульных МИПов. Равновесно-

кинетические свойства таких сорбентов могут значительно улучшаться за счет узкого распределения и доступности импринт-сайтов в поверхностном сорбирующем слое. В ходе гранульной микроэмульсионной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) на поверхности наночастиц красного аморфного селена (Se), стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП), при введении в полимеризационную массу различных концентраций темплатных целевых молекул (глюкоза, мочева кислота) синтезированы гибридные органо-неорганические МИПы. Синтез сорбентов осуществлялся в сложной эмульсии Пикеринга «масло/вода/масло», при этом инициация золь-гель перехода с формированием гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП осуществлялась в масляной фазе сомономеров, распределенной в водной среде, а размер гранул сорбента определялся размером водных капель, распределенных в масляной среде бутанола. Стабилизация фаз осуществлялась избытком наночастиц Se/ПВП. Такой подход позволил синтезировать амфифильные гранулы сорбентов с узким распределением частиц по размерам. Эти сорбенты соответствуют требованиям к сорбентам для препаративных гемосорбционных процессов.

При введении молекул мочево́й кислоты в сополимер ГЭМА-ДМЭГ в ходе суспензионной сополимеризации при варьировании концентрации темплатов, а также природы и количества порогена синтезированы гранульные МИПы с высокими равновесными специфичными емкостями к мочево́й кислоте

Исследованы способы дополнительной модификации импринт-сайтов специфичным лигандом к глюкозе. С этой целью были разработаны физико-химические условия введения в гибридную матрицу ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП групп борной кислоты, формирующей с цис-1,2 или цис-1,3 диолами обратимые ковалентные связи.

Изучение изотерм и термодинамических функций сорбции целевых метаболитов синтезированными гранульными МИПами показало, что вклад специфичного молекулярного узнавания увеличивался в условиях сорбции, близких к физиологическим.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00835.*

## **ВЛИЯНИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ**

*Бунин И.Ж., Рязанцева М.В.*

Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова  
Российской академии наук, Россия, Москва, e-mail: [bunin\\_i@mail.ru](mailto:bunin_i@mail.ru)

Перспективным подходом к эффективному модифицированию состава и структуры поверхности минеральных веществ, изменению физико-химических и технологических свойств геоматериалов (полупроводниковых рудных минералов, пороодообразующих минералов-диэлектриков) является использование импульсных энергетических воздействий. В докладе представлены экспериментальные данные о влиянии мощных (высоковольтных) наносекундных импульсов (МЭМИ: тип – видеоимпульсы, длительность импульса – 10 нс, амплитуда импульса ~ 25 кВ, напряженность электрического поля ~  $10^7$  В/м, частота повторения импульсов 100 Гц; диапазон изменения времени обработки проб  $t_{обр.} = 10 - 150$  с) на сорбционную активность по отношению к силикату натрия, собирателю жирнокислотного типа (олеату натрия) и флотационные свойства природных минералов-диэлектриков – кальцийсодержащих минералов (кальцита  $\text{CaCO}_3$ , шеелита  $\text{CaWO}_4$  и флюорита  $\text{CaF}_2$ ).

Количество адсорбированных на поверхности минералов реагентов определяли методами ИК-фурье-спектроскопии (ИКФС, прямое измерение сорбционных процессов) и УФ-ВИД-спектроскопии по остаточной концентрации в фильтрате пульпы (косвенная оценка) после агитации навески минерала с раствором реагента. ИК-спектры регистрировали на ИКФ-спектрофотометре IR Affinity (Shimadzu) в режиме диффузного отражения (Diffus IR, Pike Technologies) в диапазоне обратных длин волн от  $4000\text{ см}^{-1}$  до  $400\text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ , число сканов – 150. В качестве стандарта использовали чистый минерал, разбавленный бромидом калия в том же соотношении, что и исследуемый образец. Измерения оптической плотности жидкой фазы проводили с использованием спектрофотометра UNICO-2100; длина волны 410 нм.

Подготовку образцов и регистрацию ИК-спектров проводили в условиях, близких к флотационным: навеску минерала ( $-100 + 63$  мкм) помещали в камеру флотационной машины и агитировали в течение 1 мин в дистиллированной воде. Затем pH среды доводили до значения  $\text{pH} \sim 10,0$  (NaOH) и в камеру подавали раствор силиката натрия ( $4,1 \times 10^{-5}$  моль/л), – агитация в течение 3 мин, после чего добавляли раствор олеата натрия ( $8,21 \times 10^{-4}$  моль/л). Время контакта минерала с олеатом натрия – 3 мин, затем твердую фазу отделяли от жидкой фильтрацией и высушивали. Количественные характеристики адсорбции олеата натрия по остаточной концентрации реагента в жидкой фазе определяли по методике (патент SU 1322130: способ определения олеиновой кислоты), основой которой является способность хинолинового синего избирательно связываться с олеиновой кислотой в узком диапазоне pH среды.

Сорбционная активность минералов по отношению к силикату натрия ( $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ ) определяли по остаточной концентрации кремния ( $C_{\text{Si}}$ ) в фильтрате пульпы по методике (ПНД 14.1.: 2.215-06), основанной на взаимодействии кремниевой кислоты с молибдатом аммония в кислой среде с образованием желтой кремнемолибденовой гетерокислоты. Подготовку минеральных проб и определение сорбции реагентов проводили по методике для ИКФС со следующими отличиями: для определения  $C_{\text{Si}}$  после контакта минерала с силикатом натрия в течение 3 мин агитацию прекращали, отделяли жидкую фазу фильтрацией и анализировали в соответствии с методикой ПНД 14.1.: 2.215-06. Для установления концентрации  $C_{\text{NaOI}}$  рабочая концентрация олеата натрия была на порядок ниже и составляла  $8,21 \times 10^{-5}$  моль/л. Реагентный режим флотации минералов (размер частиц –  $80 + 50$  мкм, навески 1 г; pH 10, время контакта минерала с водой 1 мин, с жидким стеклом (100 г/т) 3 мин, с олеатом натрия (300 г/т) 3 мин, время флотации 1,5 мин) подбирался таким образом, чтобы при флотации шеелита в исходном состоянии (без обработки МЭМИ) получить максимальное извлечение минерала.

Импульсные энергетические воздействия активировали процесс закрепления собирателя на поверхности минералов – для шеелита в результате обработки МЭМИ количество адсорбированного олеата (мкг/г) увеличивалось в 1,2–1,3 раза: с 139 мкг/г (минерал в исходном состоянии)

до 173–185 мкг/г (после воздействия МЭМИ в течение  $t_{обр.} = 30–100$  с). Для флюорита и кальцита увеличение количества адсорбированного реагента составляет 10–17%: адсорбция реагента на поверхности Са F<sub>2</sub> увеличилась с 209 мкг / г (исходное состояние) до 238–244 мкг/г, для кальцита – с 229 мкг/г до 260–269 мкг/г для минерала после электроимпульсной обработки в течение 30–100 с. Эксперименты по выявлению влияния МЭМИ на адсорбцию силиката натрия на поверхности минералов показали снижение количества (мг/г) адсорбированного реагента на 10–25%.

Для мономинеральной флотации кальцийсодержащих минералов установлен рациональный режим предварительной электроимпульсной обработки минералов ( $t_{обр.} = 30 – 50$  с) и реагентный режим флотации, оптимизированный по извлечению шеелита, обеспечивающие прирост извлечения кальцита на 8 %, флюорита на 6 % и шеелита на 10 – 12 %. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования импульсных энергетических воздействий для изменения сорбционной активности и повышения эффективности флотационного обогащения кальцийсодержащих минералов.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОРГАНОПЛАСТИКОВ**

*Бу К. Л., Нистратов А. В., Клушин В.Н.*

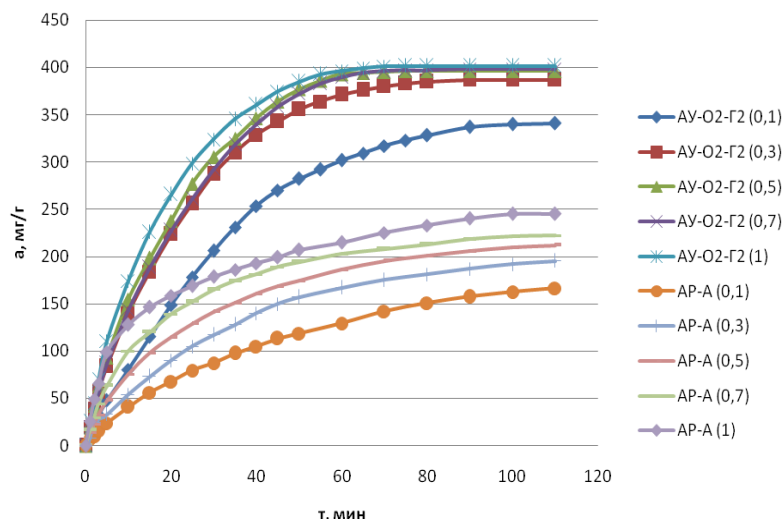
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, [relation.kl@gmail.com](mailto:relation.kl@gmail.com)

При получении активного угля из отходов органопластиков, образующихся в авиационных производствах, лучший результат обеспечивает их химическая активация с гидроксидом калия [1, 2]. Цель обеспечения возможности использования получаемого порошкового материала в адсорберах со стационарным слоем зерен поглотителя, наиболее распространенных в практике рекуперационной газоочистки, предопределяет необходимость его формования с получением гранулированного активного угля ГАУ (АУ-О2-Г2).

Метод его приготовления заключался в следующем. Фрагменты отходов ткани из органопластика (препрега) О-2 размером  $\sim 2 \times 2$  см пропитывали в течение 3 ч 40 %-ным раствором КОН с обеспечением отношения масс сырья и КОН, равного 1:1,6, продукт пропитки высушивали в муфеле при  $110 \pm 5$  °С до постоянной массы. Высушенный импрегнат измельчали в порошок с размером частиц  $< 0,5$  мм, который при температуре 80-90 °С смешивали с каменноугольной смолой в массовом отношении 78 к 22, добавляя в смесь 8 % воды [3]. Приготовленную пасту путем шприцевого формования превращали в гранулы диаметром 2,5 и длиной 20-25 мм. Сырые гранулы подсушивали на воздухе в течение суток, после чего подвергали пиролизу со скоростью нагревания 15 °С/мин до 780 °С и выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. Полученный продукт промывали дистиллированной водой до  $pH \sim 8$ , после чего вновь высушивали при  $110 \pm 5$  °С до постоянной массы и оценивали интенсивность поглощения во времени его зернами наряду с таковой активного угля АР-А (марка для адсорбции газов и паров [4]) паров бутанола из его смесей с воздухом (ПВС).

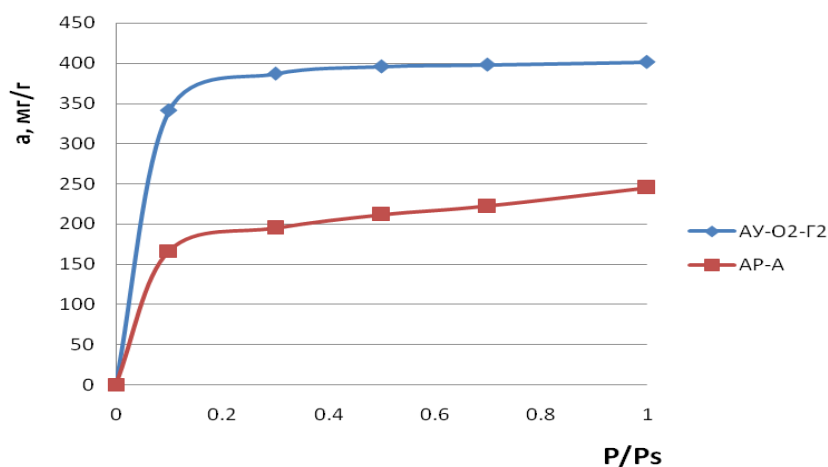
Бутанол – распространённый органический растворитель, легко воспламеняющееся токсичное вещество с  $ПДК_{p.z.} = 10$  мг/м<sup>3</sup>, широко используемое во многих производствах. Удельный расход потока ПВС через стеклянную трубку с пружинными весами составлял 2,5 дм<sup>3</sup>/(мин·см<sup>2</sup>) при 20 °С и атмосферном давлении. Насыщение адсорбентов во времени фиксировали катетометром по перемещению репера откалиброванной пружины с навеской.

После 60 мин контакта ГАУ с парами бутанола при  $P/P_s = 1$ , как свидетельствуют кривые рис. 1, достигается его максимальная ёмкость  $\sim 400$  мг/г, тогда как для угля АР-А ёмкость в тех же условиях составляет только 245 мг/г и обеспечивается лишь к 110-й минуте, что свидетельствует о кинетическом превосходстве полученного ГАУ.



**Рис. 1.** Кинетика адсорбции *n*-бутанола из его смесей с воздухом при 20 °С при различных величинах  $P/P_s$  (указаны в скобках) активными углями АУ-О2-Г2 (гранулы диаметром 2,5 и длиной 10-20 мм) и АР-А (фракция 2-4 мм)

По равновесным данным (участки насыщения согласно рис. 1) построены изотермы адсорбции бутанола, представленные на рис. 2.



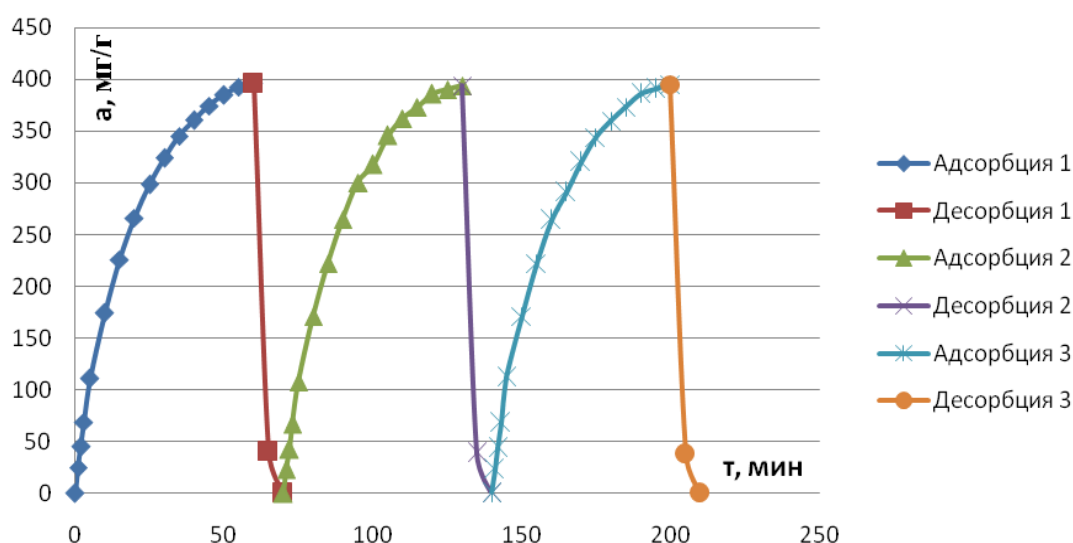
**Рис. 2.** Изотермы адсорбции паров *n*-бутанола из его смесей с воздухом при 20 °С активными углями АУ-О2-Г2 (гранулы диаметром 2,5 и длиной 10-20 мм) и АР-А (фракция 2-4 мм)

Форма изотерм рис. 2 указывает на принадлежность обоих адсорбентов к I-му структурному типу, содержащему в основном микропоры, а их расположение свидетельствует, что при любом относительном давлении



паров бутанола величина их адсорбции углем АУ-О2-Г2 в два раза выше, чем углем марки АР-А.

Показатели эффективности циклического использования АУ-О2-Г2, представленные на рис. 3, свидетельствует, что его характеризует стабильная величина адсорбции н-бутанола (около 400 мг/г) в течение последовательных 3-х циклов адсорбции-регенерации. Следует отметить, что десорбция при  $120 \pm 5$  °С обеспечивает практически полное восстановление активности этого поглотителя, принципиально позволяя его многократное использование в данной технологии.



**Рис. 3.** Циклическое использование АУ-О2-Г2 (гранулы диаметром 2,5 и длиной 10-20 мм) при адсорбции н-бутанола из его смеси с воздухом при  $P/P_s=1$ ; условия регенерации: скорость нагревания  $10$  °С/мин с  $20$  °С до  $120 \pm 5$  °С)

Таким образом, охарактеризованные выше свойства позволяют сделать вывод об эффективности и высокой конкурентоспособности полученного гранулированного активного угля в решении задач рекуперационной газоочистки.

#### Литература

- [1] Храмова Г.Б. Разработка технологии получения активных углей из отходов органопластиков. Дисс. к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1992.
- [2] Ву К. Л., Нистратов А. В., Клушин В.Н. Влияние добавки гидроксида калия на показатели качества активного угля при термообработке отходов органопластика. //

Труды III всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» г. Иваново. 26-30.06.2018. Том 1. С. 75-76.

[3] Мухин В. М. и др. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. Пособие В. М. Мухин, В. Н. Клушин – М.: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2012.-308с.

[4] Мухин В. М. и др. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог/Под общ. ред. В. М. Мухина. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 208 с.

## **СИНТЕЗ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБМЕННЫХ ФОРМ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЦЕОЛИТА LSX**

*Гариева Г.Ф., Бодрый А.Б., Павлова И.Н., Кутепов Б.И.*

Гариева Г.Ф., Бодрый А.Б. ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ИСХЗК), 453203, РБ, г.Ишимбай, Левый берег, 6, e-mail: [ishzk@kntgroup.ru](mailto:ishzk@kntgroup.ru)

Павлова И.Н., Кутепов Б.И. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН), 450075, РБ, г.Уфа, проспект Октября 141, e-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

Целью наших исследований являлась разработка перспективного для практической реализации способа синтеза высокодисперсного цеолита типа LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности в NaK-, Li-, Na-, K-, Ca-, Mg- и Zn - формах, а также определение характеристик пористой структуры и адсорбционных свойств синтезируемых образцов - перспективных адсорбентов для промышленных процессов осушки и очистки газовых смесей.

Обычно цеолит типа LSX синтезируют в NaK- форме. Мы синтезировали высокодисперсный цеолит NaKLSX по методике, разработанной в ИНК УФИЦ РАН. Na, Li, K, Ca, Mg и Zn - формы цеолита получали, ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. Эксперименты по ионному обмену проводили в изотермическом реакторе периодического действия при 70°C,

исходной концентрации соли в растворе 70 г/л (избыток второго обменного катиона по отношению к натрию).

По данным РФА степень кристалличности цеолита типа LSX в Na-форме, полученного ионным обменом из исходного цеолита NaKLSX, близка к 100%. При получении других обменных форм цеолита типа LSX непосредственно из исходной формы происходила частичная аморфизация его кристаллической решетки, поэтому Li, K, Ca, Mg и Zn - формы получали из более устойчивой Na-формы со степенью обмена не ниже 0,98. В этом случае были приготовлены Li, K, Ca, Mg и Zn - формы цеолита типа LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности.

Методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота было исследовано влияние химической природы обменного катиона на фазовый состав и характеристики пористой структуры цеолита LSX.

Результаты исследования цеолитов методом низкотемпературной адсорбции азота, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Удельная поверхность\* ( $S_N$ , м<sup>2</sup>/г) и объем пор\* ( $V_n$ , см<sup>3</sup>/г) порошкообразного цеолита типа LSX в различных ионообменных формах

Наименование	NaKLSX	NaLSX	LiLSX	KLSX	CaLSX	MgLSX	ZnLSX
$S_N$	687	716	722	606	456	401	398
$V_n$	0,26	0,28	0,32	0,26	0,31	0,26	0,25

\* - по данным низкотемпературной адсорбции азота

Из представленных в таблице 1 данных следует, что в цеолите LSX в результате ионных обменов на одновалентные катионы Na<sup>+</sup>- и Li<sup>+</sup>- происходит увеличение  $S_N$  от 687 м<sup>2</sup>/г у NaKLSX до 716 и 722 м<sup>2</sup>/г у образцов NaLSX и LiLSX соответственно. В тоже время ионные обмены на одновалентный катион K<sup>+</sup>- и двухвалентные катионы Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> приводят к снижению значений  $S_N$  до 606, 456, 401 и 398 м<sup>2</sup>/г соответственно.

Предельные адсорбционные емкости полученных адсорбентов изучали в статических условиях: по парам H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и н-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> при T=20-23<sup>0</sup>C, p/p<sub>0</sub>=0,5, 24ч; по CO<sub>2</sub> при T=20-23<sup>0</sup>C, p/p<sub>0</sub>=0,1, 24ч.

Установлено, что заменой катионов можно влиять на предельные адсорбционные емкости по парам воды, бензолу, н-гептану и углекислому газу обменных форм цеолита LSX;

- по парам воды в интервале значений 260 - 300 мг/г;
- по бензолу в интервале значений 229 - 264 мг/г;
- по н-гептану в интервале значений 177 - 204 мг/г;
- по углекислому газу в интервале значений 98 - 146 мг/г.

Максимальные значения равновесных адсорбционных емкостей по воде, бензолу, н-гептану и углекислому газу, определены для цеолита LSX в Li - форме.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (проект АААА-А19-119119022290006-2)*

## **МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ МОНОЛИТНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОЙ СОРБЦИИ ЭРИТРОМИЦИНА**

*Гаркушина И.С., Писарев О.А.*

Гаркушина И.С., Писарев О.А. - Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Россия, Санкт-Петербург, e-mail: [irin-g16@yandex.ru](mailto:irin-g16@yandex.ru)

Писарев О.А. - Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, кафедра медицинской физики, Россия, Санкт-Петербург

Монолитные сорбенты широко используются для аналитического определения биологически активных веществ в различных средах [1]. Однако, данный тип сорбентов мало изучен с точки зрения препаративных процессов получения высокоочищенных субстанций. Хотя с одной стороны, большинство монолитных сорбентов обладают высокими величинами эффективных коэффициентов диффузии ( $D_{эфф} \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ), которые характерны для конвективного массопереноса [2]. С другой стороны, для них характерны незначительные величины равновесных сорбционных емкостей [3].

Улучшение сорбционных свойств полимерных сорбентов может быть достигнуто путем создания молекулярно импринтированных полимеров (МИПов) [4]. Синтез МИПов осуществляется в присутствии целевой молекулы в роли шаблона (темплата), удаляемого из полимерной сетки по окончании синтеза. В результате в матрице МИПа формируются импринт-сайты высокоспецифичные к целевой молекуле.

Эритромицин – антибактериальный антибиотик широкого спектра действия, продуцируемый штаммом *Saccharopolyspora erythraea* [5]. Выделение субстанции антибиотика осуществляется многостадийной экстракцией с использованием большого количества токсичных органических растворителей, поэтому существует необходимость разработки сорбционного метода его выделения.

Ранее методом радикальной сополимеризации 2-гидрооксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ДМЭГ) в присутствии в полимеризационной среде антибактериального антибиотика эритромицина были синтезированы МИПы и их неимпринтированный аналог – контрольный полимер (КП) [6]. При введении в полимеризационную смесь 4 мол% эритромицина формировался монолитный сорбент, обладающий пористостью схожей с КП, однако наблюдалось увеличение среднего размера транспортных каналов. При введении темплата в количестве 8 мол% общая пористость монолита увеличивалась с одновременным уменьшением среднего размера транспортных каналов.

При исследовании фронтальной динамики сорбции эритромицина монолитными сорбентами на основе ГЭМА и ДМЭГ было показано, что сорбция антибиотика осуществлялась посредством как конвективного массопереноса в макропорах, так и диффузионного массопереноса во внутриглобулярном пространстве полимерной монолитной матрицы [7]. Сорбция, осуществляемая в результате внутриглобулярной диффузии, приводила к увеличению равновесной динамической емкости монолитных сорбентов. Вместе с тем, присутствие в монолитных МИПах импринт-сайтов также способствовало увеличению сорбционных емкостей в отношении эритромицина по сравнению с КП. Данный эффект наблюдался при различных скоростях сорбции и зависел от морфологических

особенностей монолитов, обусловленных соотношением функциональный мономер / кросс-агент / темплат.

Десорбция эритромицина осуществлялась градиентным элюированием подвижной фазой вода-ацетонитрил (от 0 до 100 % ацетонитрила). С КП десорбция эритромицина происходила единым элюионным фронтом. С ростом скорости подвижной фазы при сорбции эритромицина монолитными сорбентами наблюдалось концентрирование антибиотика при последующей элюции. Одновременно, при десорбции антибиотика с МИПов наблюдалось появление второго элюионного фронта в диапазоне концентраций ацетонитрила 40-62 об. %. При этом величина данного фронта не зависела от сорбционной емкости и скорости протекания подвижной фазы при сорбции. Следовательно, второй элюионный фронт характеризовал десорбцию антибиотика только с импринт-сайтов монолитных МИПов.

Таким образом, в сравнении с КП показано увеличение равновесных динамических сорбционных емкостей монолитных МИПов. Показана возможность регулирования динамических сорбционных емкостей полимерных монолитных сорбентов путем варьирования длительности фронтального эксперимента. Определены условия десорбции, которые позволяют с высокой селективностью элюировать эритромицин с МИПов на основе ГЭМА и ДМЭГ.

#### Литература

- [1]. Svec F., Lu Y. // Analytical Chemistry. 2015. V.87. №1. P.250-273.
- [2]. Pisarev O.A., Glasova N.V. // Journal of Chromatography. A. 2003. V.1018. № 2. P.129-136.
- [3]. Svec F. // Journal of Chromatography. A. 2010. V.1217. №2. P.902-924.
- [4]. Ежова Н.М., Гаркушина И.С., Писарев О.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2011. Т.47. №6. С.635.
- [5]. El-Enshasy H.A., Mohamed N.A., Farid M.A., El-Diwany A.I. // Bioresource Technology. 2008. V.99. №10. P.4263-4268.
- [6]. Vlach E.G., Stepanova M.A., Pisarev O.A., Tennikova T.B. // Journal of Separation Science. 2015. V.38. №16. P.2763-2771.
- [7]. Гаркушина И.С., Полякова И.В., Писарев О.А. // Ж. физ. химии. 2017. Т.91. № 11. С.19321936.

## **ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ МАЛОМУТНЫХ ЦВЕТНЫХ ВОД ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ УТЯЖЕЛИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СТАДИИ ОСВЕЩЕНИЯ**

*Григорьева Л.В.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, [sekretar\\_sorbentov@mail.ru](mailto:sekretar_sorbentov@mail.ru)

Водоснабжение считается одной из наиболее важных отраслей техники, основной целью которой является повышение уровня жизни людей, развития промышленности и благоустройства населенных мест, однако только 1 % по объему поверхностных вод на территории России соответствуют санитарным нормам и 17 % от объема всех вод не пригодны для использования.

В нашей стране наиболее часто в качестве источников водоснабжения используют природные воды поверхностных водоемов, относящиеся к категории маломутных цветных вод либо воды со средней мутностью [1].

Главной особенностью очистки цветных вод с небольшим содержанием взвешенных частиц является вялое протекание процессов коагуляции воды. Одним из самых простых способов снижения эксплуатационных затрат для их очистки является интенсификация процесса коагуляции при помощи введения специальных добавок. Эти добавки выполняют роль центров хлопьеобразования и утяжелителей, которые ускоряют процесс образования хлопьев и благоприятствуют их более быстрому осаждению в отстойниках. Повышению интенсивности коагуляции и глубины очистки воды значительно способствует применение в качестве утяжелителей сорбентов [2].

Известен способ очистки природной воды путем введения порошкообразного природного алюмосиликата к раствору коагулянта, содержащего алюминий. Способ показывает прирост эффективности в очистке на (60-68) % по мутности, по цветности на 31 % [3].

**Таблица 1.** Эффективность водоочистки с применением утяжелителя

Серия опытов, №	Применяемый материал	Вводимый объем коагулянта, см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup> ; вводимая доза утяжелителя, г/дм <sup>3</sup>	Эффективность очистки, %	Прирост эффективности, %
1	Коагулянт	1,00	76	-
	Кварцевый песок (d < 0,5 мм)	2,8	47	-
	Коагулянт с кварцевым песком	1,00/2,8	91	15
2	Коагулянт	1,20	79	-
	Керамзит (d < 1 мм)	2,0	14	-
	Коагулянт с керамзитом	1,20/2,0	93	14
3	Коагулянт	1,20	80	-
	Перлит (d < 0,5 мм)	2,0	20	-
	Коагулянт с перлитом	1,20/2,0	93	13
4	Коагулянт	1,20	74	-
	Коагулянт с бентонитом	1,20/1,0	97	23

Поэтому в качестве утяжелителей в работе были исследованы природные сорбенты: керамзит, вспученный перлит, бентонит. А также, для сравнения результатов, – традиционно применяемый микропесок.

Объектом экспериментальных исследований по интенсификации процесса коагуляции являлась вода, взятая во Всеволожском районе на Ладожском озере.

Была подобрана оптимальная доза коагулянта – 1 % раствора сульфата алюминия – в зависимости от изменения характеристик воды от сезона года,



оптимальная масса и дисперсность утяжелителя, и проведен процесс совмещенной коагуляции. Результаты можно увидеть в таблице 1.

Таким образом, совмещенная коагуляция позволяет повысить эффективность очистки воды, что в дальнейшем приведет к снижению дозы коагулянта для достижения требуемых параметров воды и затратности процесса водообработки.

Литература:

- [1] СНиП 2.04.02.–84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. М.: Стройиздат. 1985. 136 с.
- [2] Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманцев С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М: Наука. 2005. 576 с.
- [3] Остапенко В.Т., Кулишенко А.Е., Синельник Н.А., Кравченко Т.Б. //ВСТ: Водоснабжение и санитарная техника. 1994. N 5. С.29-31.

## **ФОСФОРНОКИСЛЫЕ КАТИОНИТЫ ИЗ ЛИСТВЫ РОЗЫ**

*Григорьева Л.В., Далидович В.В.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, [sekretar\\_sorbentov@mail.ru](mailto:sekretar_sorbentov@mail.ru)

В современном мире существует проблема использования возобновляемых материалов, в частности, отходов растительного происхождения, и создания на их основе сорбционных материалов с новыми свойствами.

По методике [1] посредством фосфорнокислотной активации были получены катиониты из листвы роз, образующейся в больших количествах в цветочных салонах, на крупных оптовых базах и плантациях в результате обработки цветка.

Было исследовано влияние на свойства – полную (ПОЕ), статическую (СОЕ) обменные емкости, поглонительную способность по красителю

метиленовому голубому (МГ), предельный объем сорбционного пространства ( $W_s$ ) – получаемых фосфорнокислых катионитов на основе листьев розы (ФКР) введения в их состав лигнина, а также наложения потенциала в процессе формования изделий. Результаты представлены в таблице 1. Соотношение органической массы к активирующему агенту (40 % фосфорной кислоте) составило 1:2. Образцы 2-4 подвергались наложению потенциала 120 В. Таблетирование материала проводилось при давлении прессования 0,4 МПа.

**Таблица 1.** Сорбционные характеристики ФКР

№ образца	Массовое соотношение листы розы и лигнина	ПОЕ по NaOH, мг-экв/г	СОЕ по NaCl, мг-экв/г	СОЕ по CaCl <sub>2</sub> , мг-экв/г	МГ, мг/г	$W_s^{\text{бензол}}$ , см <sup>3</sup> /г
1	1:0	5,20	1,04	0,36	63	0,12
2	7:3	7,60	1,20	0,56	75	0,13
3	1:1	7,05	0,96	0,48	38	0,11
4	3:7	2,02	0,40	0,12	25	0,10

Увеличение содержания лигнина в материале (образцы 2-4) приводит к некоторому снижению объема сорбирующей пористости, ухудшению поглощательных характеристик образцов. Наложение потенциала в процессе формования изделий (образцы 1 и 2) вызывает улучшение их свойств, поскольку способствует развитию пор вследствие пространственной переориентации частичек обугленного материала.

Влажность ФКР составила 1,3 %. Определение гранулометрического состава показало, что 79 % составляет фракция от 0,25 до 0,5 мм.

Была исследована осветляющая способность ФКР в процессах водоочистки с применением утяжелителей. Был создан модельный раствор воды, соответствующий водам реки Ахтуба, содержащий ионов кальция 400 мг/л и обладающий цветностью 97°.

В качестве коагулянта использовался 1 % раствор сульфида железа. Была выбрана оптимальная доза коагулянта 0,3 см<sup>3</sup>/100 см<sup>3</sup> очищаемой воды. С учетом этого проводилась совмещенная коагуляция воды с использованием в качестве утяжелителей сульфогля марки СМ-1, который

традиционно применяется в процессах водообработки, и ФКР. Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Результаты коагуляции с СМ-1 и ФКР

Коагулянт	Сорбент	Фракция сорбента, мм	Доза навески сорбента, г/л	Цветность, °	Концентрация $\text{Ca}^{2+}$ после коагуляции, мг-экв/л
1% $\text{FeSO}_4$	СМ-1	0,25-0,5	3	2	1,10
			5	24	1,10
			10	38	1,05
	ФКР	0,25-0,5	3	2	1,10
			5	3	1,05
			10	5	0,95

На основании полученных данных можно сделать вывод, что качество коагуляции, проведенной с углем СМ -1, ухудшается при увеличении его дозы, наблюдается повышение цветности воды и выход её за нормы СанПиН. Видно, что совместная коагуляция с ФКР по качеству не уступает проводимой с традиционным ионообменником. Эффективность очистки по ионам кальция в обоих случаях высока.

Можно утверждать, что синтезированный ФКР обладает поглотительными свойствами, соответствующими традиционным катионитам, и может применяться в процессах водообработки.

#### Литература:

[1] Далидович В.В., Григорьева Л.В. //Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 47. С.118 – 121.

## АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

*Гришин И.С., Смирнов Н.Н.*

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Россия, Иваново, [grish.in.03.97@gmail.com](mailto:grish.in.03.97@gmail.com)

Кремнийоксиуглеродные композиты – это довольно обширный класс соединений, под которыми обычно понимают оксикарбиды кремния, общую формулу которых можно представить как  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ . Эти композиты интересны тем, что они имеют особенности в химическом строении. В частности они являются перспективными материалами для очистки экстракционной фосфорной кислоты. Структура оксикарбидов кремния представляет собой смешанную сеть из атомов кремния, тетраэдрически связанных с атомами кислорода и углерода, что приводит к образованию следующих стехиометрических соединений:  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_3\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2\text{C}_2$ ,  $\text{SiO}_3\text{C}$  и  $\text{SiC}_4$  [1]. Оксикарбиды кремния получают пиролизом кремнийорганических полимеров, в частности полиорганосилоксанов. В результате образуется аморфный оксикарбид кремния, в структуре которого имеются вышеуказанные стехиометрические структурные единицы, однако в целом соединение получается нестехиометрическим. Так, исследовано достаточно много различных оксикарбидов, состав которых можно описать следующими формулами:  $\text{SiOC}_{2,9}$ ,  $\text{SiO}_{1,5}\text{C}_{3,9}$ ,  $\text{SiO}_{0,61}\text{C}_{6,22}$ ,  $\text{SiO}_{1,63}\text{C}_{11,49}$ , и т.д. [2].

Кремнийорганические полимеры являются достаточно дорогим сырьем для получения кремнийоксиуглеродных композитов, как, впрочем, и сам метод получения, подразумевающий использование высоких температур. Поэтому для их получения был использован механохимический синтез, поскольку механическое воздействие твердых тел приводит к ускорению химических реакций. В качестве сырья использовались более дешевые активированный уголь и диоксид кремния. Эти соединения были механохимически активированы в ролико-кольцевой вибромельнице. Ранее [3] было показано, что механическая обработка угля значительно изменяет его химическую структуру, что позволяет получать адсорбент с заданными

свойствами. В частности, механохимическое модифицирование активированного угля увеличило концентрацию таких функциональных групп, как  $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}$ . Эти группы проявляют активность при дефторировании экстракционной фосфорной кислоты.

Механохимическая обработка исходных материалов в течение 15 минут не привела к образованию кристаллической фазы, которую может представлять лишь карбид кремния  $\text{SiC}_4$ . В соответствии с этим очевидно, что готовый продукт представляет собой систему уголь – диоксид кремния – оксикарбид кремния. Образование последнего было подтверждено появлением на ИК-спектре полосы, отвечающей колебаниям связи  $\text{Si-C}$ . Кроме того, термическое воздействие на полученный продукт не приводило к выгоранию всего угля, что говорит о связывании его части в структуры, которые термически не разлагаются при температуре горения угля. Для определения точного химического строения синтезированных композитов необходимо более глубокие исследования. В частности, для применения оксикарбидов кремния в качестве материалов для очистки экстракционной фосфорной кислоты требуется определить оптимальный состав, который бы обеспечивал наилучшую степень очистки, и, соответственно, оптимальные условия синтеза с учетом экономических факторов.

Литература:

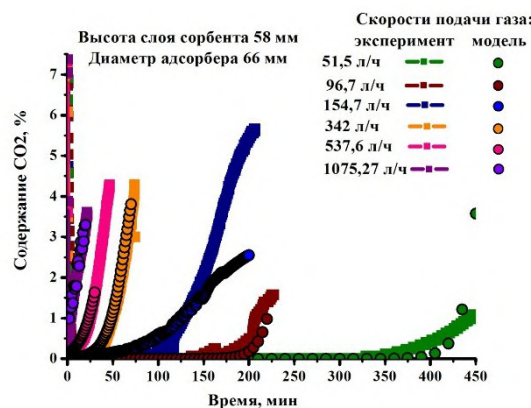
- [1] Sen S., Widgeon S. J., Navrotsky A., Mera J., Tavakoli A., Ionescu E., Riedel R. // Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America. 2013. № 110. С. 15904-15907
- [2] Mazo M. A., Tamayo A., Rubio J. // Journal of the European Ceramic Society. 2016. № 36. С. 2443-2452
- [3] Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П. // Экология и строительство. 2018. № 4. С. 4–10

## НЕСТАЦИОНАРНАЯ МОДЕЛЬ ХЕМОСОРБЦИИ CO<sub>2</sub> В АДСОРБЕРЕ НАРКОЗНОГО АППАРАТА

*Деревщиков В.С., Казакова Е.Д.*

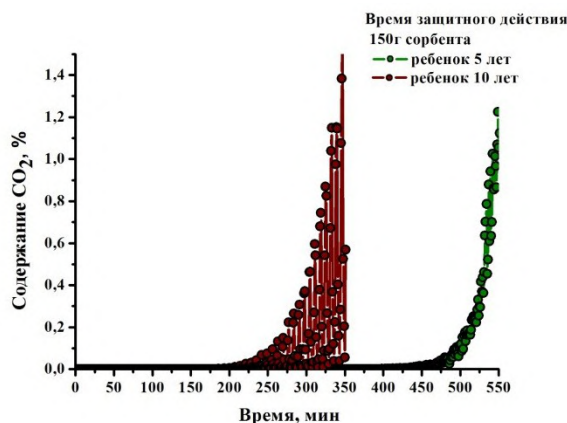
Деревщиков В.С., – Новосибирский государственный университет,  
Институт катализа им. Г.К. Борескова, Россия, Новосибирск, [derevshchikov@mail.ru](mailto:derevshchikov@mail.ru)  
Казакова Е.Д. – Новосибирский государственный технический университет.

В современной медицинской анестезиологической практике широко распространен ингаляционный наркоз. В процессе ингаляционной анестезии пациент вдыхает воздушно-дыхательную смесь, содержащую наркотизирующий агент, после чего переходит в обезболенное состояние, позволяющее проводить хирургические манипуляции. Накопление углекислого газа в наркозно-дыхательной смеси, происходящее в результате дыхания пациента, отрицательно влияет на здоровье пациента. С целью устранения указанной проблемы в контуры наркозных установок встраивают адсорберы со сменным поглотителем CO<sub>2</sub>. В рамках настоящей работы была разработана математическая модель адсорбера, описывающая динамику сорбции CO<sub>2</sub> в детском наркозном аппарате. На первом этапе работы были получены экспериментальные выходные кривые диоксида углерода при разных скоростях подачи газовой смеси и концентрации CO<sub>2</sub>. На втором этапе работы для расчёта модели использовались следующие параметры сорбционной системы: геометрические размеры слоя (адсорбера), скорость подачи газа в слой, концентрации реагентов в газовом потоке на входе в слой, физико-химические свойства веществ. Моделирование проводили в пакете «Comsol multiphysics 5.4». Была сгенерирована одномерная квазигомогенная нестационарная математическая модель, получены дифференциальные уравнения, описывающие химическую реакцию с дезактивацией и конвективный перенос CO<sub>2</sub> в насыпном слое сорбента в адсорбере. Сравнение экспериментальных и модельных данных представлено на рисунке 1.



**Рис. 1.** Экспериментальные и модельные кривые концентрации  $\text{CO}_2$  на выходе из адсорбера.

Результаты моделирования хорошо совпадают с экспериментом по поглощению  $\text{CO}_2$  в адсорбере наркозно аппарата. Использование периодического граничного условия подачи газа в адсорбер в полученной модели позволило сделать оценку времени защитного действия сорбента во время операций под наркозом. В качестве исходных данных для моделирования среднее значение концентрации углекислого газа на выдохе человека брали равным 4% об., остальные параметры подбирали индивидуально, исходя из среднестатистических данных дыхания детей.



**Рис. 2.** Модель кривой проскока в наркозном аппарате при дыхании детей разного возраста.

Время действия стандартной загрузки детского аппарата (150 г. сорбента Draegsorb 800) для ребенка 5 лет составило 530 мин., для 10 летнего – 300 мин. Разработанная модель позволяет проводить оценку времени действия поглотителя во время операции, что может быть

использовано врачами для предотвращения непредвиденных ситуаций, связанных с отравлением CO<sub>2</sub>.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской Области - субъекта РФ в рамках научного проекта № 19-43-543013.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЕНТОВ АНИОНООБМЕННОГО ТИПА ДЛЯ КОРРЕКЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЛИПИДНОГО СПЕКТРА В ПЛАЗМЕ**

*Дорская Е.В., Пестов С.М.*

Дорская Е.В. – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, [edrhtu@mail.ru](mailto:edrhtu@mail.ru)

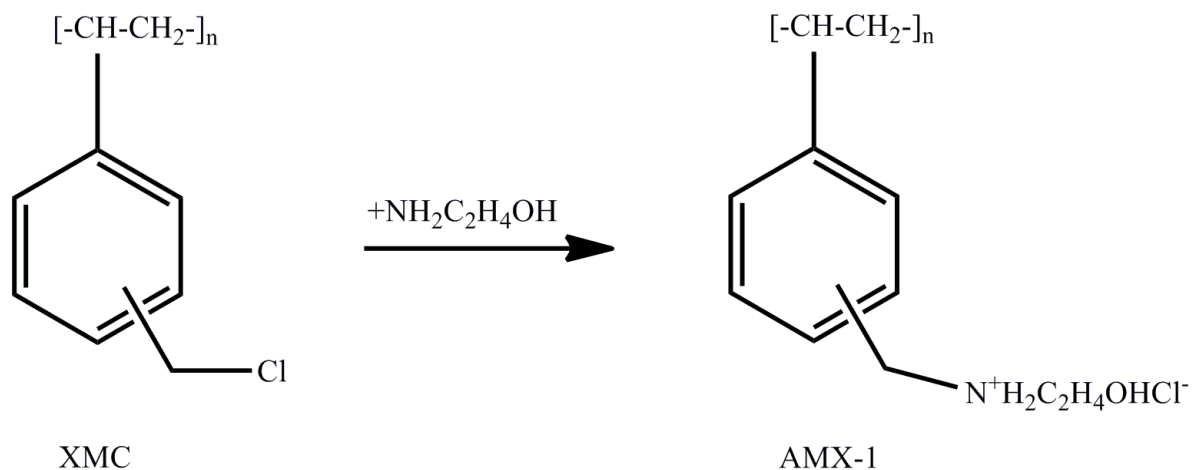
Пестов С.М. – МИРЭА – Российский технологический университет.

Актуальной проблемой современной медицины являются заболевания, вызванные повышенным содержанием холестерина липопротеидов низкой (ЛПНП) и очень низкой плотности (ЛПОНП) в плазме крови. Одним из способов коррекции подобных патологий является метод плазмосорбции, позволяющий извлекать данные компоненты путем пропускания плазмы больного через сорбционную колонку. Однако современные плазмосорбенты зачастую имеют недостаточную селективность, т.е. наряду с целевыми компонентами могут удалять из организма и полезные вещества, например липопротеиды высокой плотности (ЛПВП), белки, витамины, различные микро- и макроэлементы и др. Настоящее исследование направлено на разработку плазмосорбентов для извлечения холестерина, которые обладали бы высокой емкостью и селективностью к ЛПНП и ЛПОНП.

Нами был исследован широкий ряд сорбентов, как выпускаемых в промышленности, так и полученных путем модифицирования товарных образцов. Высокую емкость по компонентам липидного спектра показал анионит АМХ-1, полученный по реакции аминирования



хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола (ХМС) моноэтаноламином (рис. 1): по триглицеридам, общему холестерину, ЛПВП, ЛПНП, ЛПОНП – до 4,65; 12,21; 2,77; 7,36; 2,08 мкмоль/г соответственно.



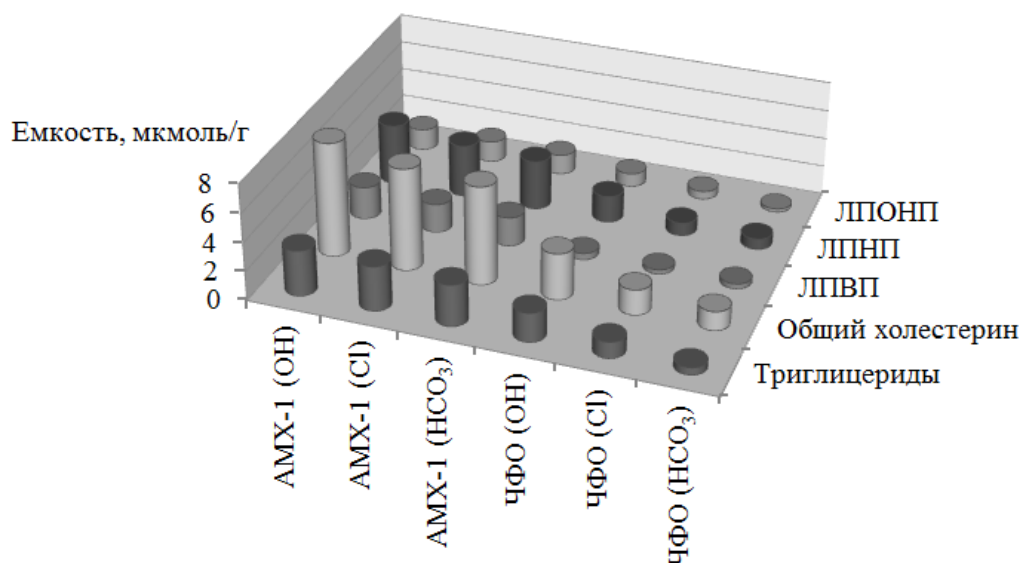
**Рис. 1.** Реакция синтеза анионита AMX-1.

Однако селективность данного сорбента оказалась невысока: наряду с атерогенными фракциями ЛПНП и ЛПОНП, он также извлекает и значительное количество полезных ЛПВП.

Хорошее извлечение липопротеидов сорбентами анионообменного типа, вероятно, объясняется тем, что поверхность липопротеидной частицы обладает отрицательным зарядом, который притягивается к положительно заряженному сорбционному центру анионита. В ряду замещенных аминов способность сорбировать липопротеиды падает с увеличением количества заместителей при атоме азота. Очевидно, это обуславливается экранированием сорбционного азотного центра громоздкими заместителями, делающими его труднодоступным для извлекаемых компонентов. Так, анионит AMX-2, содержащий в качестве функциональной группы диэтаноламин, и AMX-3, содержащий триэтаноламин, уступают аниониту AMX-1 и емкости по компонентам липидного спектра уменьшаются в ряду  $AMX-1 > AMX-2 > AMX-3$ .

Если сравнивать различные формы анионитов (рис. 2) – форму свободного амина (гидроксильную), хлоридную и бикарбонатную, то в основном сорбционная способность по компонентам липидного спектра для анионита AMX-1 уменьшается в ряду  $OH\text{-форма} > Cl\text{-форма} > HCO_3\text{-форма}$ .

Аналогичная зависимость наблюдается и для анионита ЧФО с группами трипропилфосфония.



**Рис. 2.** Емкость различных форм анионитов AMX-1 и ЧФО по компонентам липидного спектра.

Исследование может быть полезно для дальнейших разработок плазмосорбентов для коррекции липидов.

Авторы выражают благодарность за предоставленные экспериментальные образцы сорбентов Зориной А.И.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 017-2018.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ЛИПИДОВ И НАБУХАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ АНИОНИТОВ С ГРУППАМИ РАЗЛИЧНЫХ АМИНОВ

*Дорская Е.В., Пестов С.М.*

Дорская Е.В. – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, [edrhtu@mail.ru](mailto:edrhtu@mail.ru)

Пестов С.М. – МИРЭА – Российский технологический университет.

На сегодняшний день методы экстракорпоральной коррекции состава биологических жидкостей прочно укоренились в арсенале клинических методов лечения различных заболеваний. Однако основной компонент данных методов – сорбенты зачастую недостаточно хорошо соответствуют предъявляемым к ним высоким требованиям гемосовместимости и селективности.

В ходе настоящего исследования были получены и исследованы ряд образцов сорбентов для извлечения липидов из плазмы. Синтезы проводились путем выдерживания анионита Lewatit Monoplus M 500 (Германия) в растворах аминов при нагревании в течение 1 ч. В качестве растворителей использовались вода или смеси воды с изопропанолом, пропиленгликолем или ацетоном в объемном соотношении 1:1. Условия синтезов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза сорбентов ЛБ23-30.

Сорбент	Реагент	Растворитель	Температура, °С
ЛБ23	Триэтаноламин	Вода	65±0,1
ЛБ24		Вода+изопропанол	65±0,1
ЛБ25		Вода+пропиленгликоль	65±0,1
ЛБ26		Вода+ацетон	50±0,1
ЛБ27	Моноэтаноламин	Вода	65±0,1
ЛБ28		Вода+изопропанол	65±0,1
ЛБ29		Вода+пропиленгликоль	65±0,1
ЛБ30		Вода+ацетон	50±0,1

Для образцов ЛБ27 и ЛБ29 были определены емкости по компонентам липидного спектра: триглицеридам, общему холестерину, липопротеидам высокой (ЛПВП), низкой (ЛПНП) и очень низкой (ЛПОНП) плотности (рис. 1). Исследования проводились в ООО «Лабораторно-диагностический центр» на биохимическом анализаторе Architect с8000.

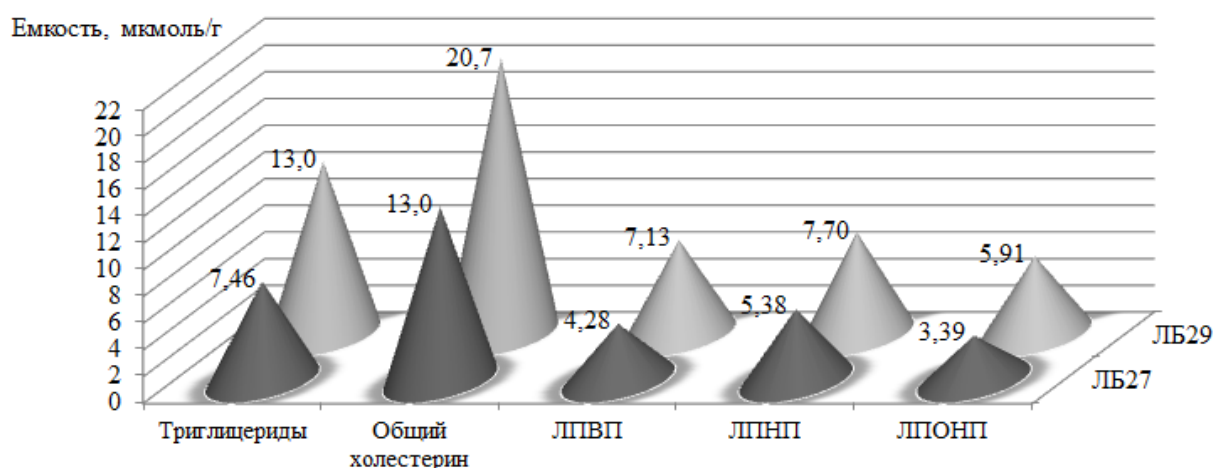
Для образцов ЛБ24-30 были определены коэффициенты набухания, ( $K_{\text{наб}}$ ) в различных растворителях, а также рассчитаны параметры растворимости Хансена и параметры  $R_a$  и  $R_{\text{Teas}}$ , по формулам:

$$R_a = (4\Delta\delta_d^2 + \Delta\delta_p^2 + \Delta\delta_{hb}^2)^{1/2};$$

$$f_i = \delta_i / \sum \delta;$$

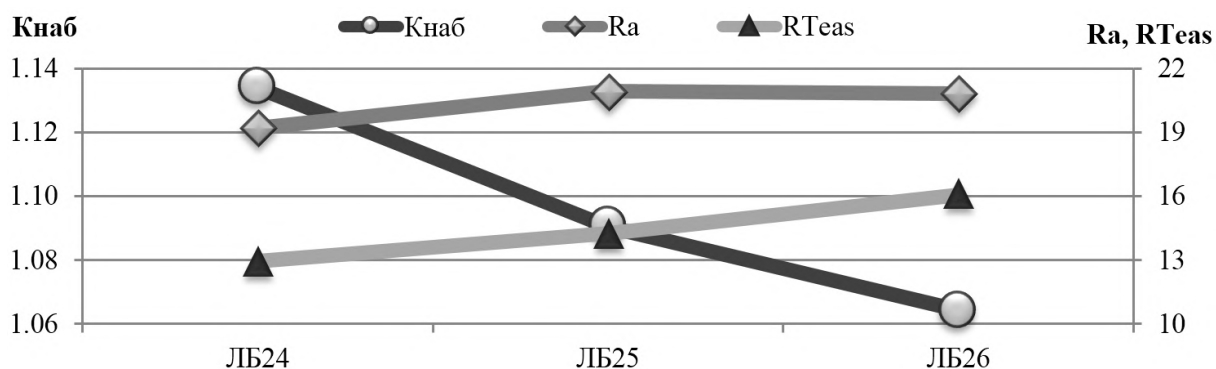
$$R_{\text{Teas}} = (\Delta f_d^2 + \Delta f_p^2 + \Delta f_d \Delta f_p)^{1/2},$$

где  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_{hb}$  – параметры растворимости Хансена, отражающие дисперсионные, поляризационные и ориентационные взаимодействия соответственно.



**Рис. 1.** Емкости сорбентов ЛБ27 и ЛБ29 по компонентам липидного спектра.

Чем меньше величины  $R_a$  и  $R_{\text{Teas}}$ , тем лучше должна быть предсказанная на основе теоретических расчетов растворимость [1, 2]. Наилучшим образом экспериментальные данные ( $K_{\text{наб}}$ ) согласуются с теоретическими расчетами ( $R_a$  и  $R_{\text{Teas}}$ ) в случае набухания сорбентов ЛБ24-ЛБ26 в изопропанол: коэффициент набухания уменьшается с увеличением параметров  $R_a$  и  $R_{\text{Teas}}$  (рис. 2). Для других исследованных растворителей (воды, этанола, пропиленгликоля, ацетона) сходимость несколько хуже.



**Рис. 2.** Коэффициент набухания в изопропаноле и параметры  $R_a$  и  $R_{Teas}$  для сорбентов ЛБ24-26.

Авторы выражают благодарность за помощь в обеспечении и проведении исследований Анисимовой А.А., Журавлёвой А.Н., Семяшкиной П.А., Зезерову А.Е., Купряшову А.А.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 017-2018.*

#### Литература:

- [1] Hansen C.M. Hansen solubility parameters: a user's handbook. USA. 2007
- [2] Stefanis E., Panayiotou C. // Int J Thermophys. 2008. №. 29. P. 568-585

## АНАЛИЗ РАБОТЫ ИОНООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

**Захаров Д.Е., Лапшин Н.А., Натарева С.В.**

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[natoret@mail.ru](mailto:natoret@mail.ru)

Проведен анализ работы ионообменных аппаратов периодического и непрерывного действия на примере очистки воды от ионов тяжелых металлов. Для сравнения были выбраны аппараты периодического действия с неподвижным вертикальным, горизонтальным и кольцевым слоем ионита, а также непрерывно действующие аппараты: однокамерный ионообменный

аппарат с псевдооживленным слоем ионита, аппарат с секционированным псевдооживленным слоем ионита и пульсационная колонна с провальными тарелками КРИЗМ. Исследование процессов ионообменной очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов проводили в лабораторных ионообменных аппаратах. Для опытов использовали водные растворы хлорида цинка, сульфата меди и сульфата никеля в диапазоне концентраций от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  г-экв/л. В качестве сорбентов использовали катиониты КУ-2-8 (Россия) и Lewatit S-100 (Германия). Эффективность работы аппаратов оценивали по следующим показателям: удельная производительность аппарата, степень очистки воды, степень использования обменной емкости ионита и другим показателям. На основании полученных данных сделан вывод, что использование тарельчатой и пульсационной колонн непрерывного действия с секционированным слоем ионита позволяет вести процесс ионообменной очистки растворов от ионов тяжелых металлов с относительно небольшой единовременной загрузкой ионита и очищать воду до степени не менее 86 % при использовании обменной емкости ионита в среднем на 80 %. При этом удельная производительность этих аппаратов является достаточно высокой и составляет, например, для пульсационной колонны  $39,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Несколько худшие показатели работы по сравнению с тарельчатой колонной имеет односекционный аппарат с псевдооживленным слоем ионита, поскольку высокая степень очистки раствора, равная 88 %, достигается при использовании обменной емкости катионита только на 64 %.

Весьма эффективен аппарат с вертикальным неподвижным слоем ионита, поскольку при проведении процесса очистки воды до проскока сорбируемых ионов меди в фильтрате обменная емкость ионита используется на 65 %. Примерно одинаковые характеристики имеют горизонтальный и кольцевой адсорберы. При относительно высокой степени очистки воды, равной 96 %, обменная емкость ионита используется в данных аппаратах не более чем на 52 %. Следует отметить, что горизонтальный и кольцевой адсорберы могут применяться для ионообменной очистки как значительных, так и небольших объемов воды с переменной исходной концентрацией сорбируемых ионов. Эти аппарат по

сравнению с вертикальным ионитовым фильтром имеют большую площадь контакта между ионитом и очищаемой водой. Для повышения эффективности работы данных аппаратов целесообразно применить известные рекомендации для вертикального ионитового фильтра [1–3]: 1) проводить очистку воды по схеме с двумя последовательно соединенными аппаратами, при которой в первом по ходу движения раствора аппарате максимально используется обменная емкость ионита, а во втором аппарате ионообменный процесс проводят до требуемой степени очистки воды; 2) осуществлять противоточную регенерацию неподвижного слоя ионита, по которому регенерационный раствор подается противотоком к направлению движения очищаемой воды; 3) повторно использовать регенерационный раствор, отобранный на последних стадиях восстановления обменной емкости ионита; 4) восстанавливать обменную емкость катионита не более чем на 75–80 % и др.

Перспективы развития ионообменной технологии, несомненно, определяются необходимостью получения новых ионитов с высокими механическими, сорбционными и кинетическими свойствами, создания высокопроизводительного оборудования, а также совершенствования режимов работы существующих аппаратов. Из анализа технических характеристик ионообменных аппаратов можно выделить следующие мероприятия, позволяющие добиться лучших показателей их работы: 1) организация противоточного движения ионита и раствора; 2) реализация развитого гидродинамического режима, обеспечивающего равномерное распределение фаз в аппарате и устранение застойных зон; 3) увеличение поверхности контакта между ионитом и раствором; 4) секционирование рабочего объема аппарата для исключения обратного перемешивания фаз; 5) применение эффективного разделения ионита и раствора при их переходе из одной секции в другую; 6) снижение удельного потребления ионита; 7) автоматизация работы аппарата с применением средств самонастройки на оптимальный режим и др.

### Литература

- [1] Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.

[2] Волжинский А.И., Констатнинов В.А. Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов. Л.: Химия, 1990. 240 с.

[3] Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с.

## **СИНТЕТИЧЕСКИЕ И НАТИВНЫЕ ФОСФАТЫ И КАРБОНАТЫ КАЛЬЦИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

*Захаров Н.А.*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, e-mail:  
[zakharov@igic.ras.ru](mailto:zakharov@igic.ras.ru)

Приведены сравнительные характеристики нативных и синтетических биосовместимых соединений на основе фосфатов (гидроксиапатит, ГА,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и его производные) и карбонатов кальция ( $\text{CaCO}_3$ , КК). Обсуждаются вопросы создания методов направленного синтеза фосфатов и КК, моделирующих процессы биоминерализации, влияние условий синтеза и последующей обработки на их физико-химические характеристики, сравнительные характеристики синтетических и нативных объектов, перспективы практического использования таких материалов, включая медицинское направление.

Обсуждаются свойства и методы получения материалов на основе биосовместимого гидроксиапатита кальция ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) (кристаллохимического аналога неорганической компоненты костной ткани млекопитающих) и биополимеров – перспективных препаратов для костных имплантатов с улучшенными характеристиками. Приводятся результаты направленного синтеза ГА и его производных в виде порошков, керамики, композиционных материалов, оценивается возможность моделирования свойств костной ткани млекопитающих (природного органоминерального композита (ОМК)) путем создания ОМК ГА/биополимер, ГА/наноматериалы (природные и синтетические углеродные наноматериалы).



Характеристики нативных и синтетических КК, методы получения синтетических КК в полиморфных модификациях кальцита, арагонита, ватерита обсуждаются с позиций возможности направленного синтеза КК в определенной полиморфной модификации. Рассмотрены физико-химические характеристики синтетических и нативных объектов на основе КК с использованием методов физико-химического анализа (химического, РФА, ТГА, ДТА, ИКС, СЭМ, ПЭМ), обсуждаются перспективы использования полученных материалов на основе биосовместимых фосфатов и КК.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований.*

**ВЛИЯНИЕ АЛЬГИНАТА КАЛИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ  
ГИДРОКСИАПАТИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В СИСТЕМЕ  
 $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_n\text{-H}_2\text{O}$**

***Захаров Н.А., Коваль Е.М., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И.,  
Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Захарова Т.В.***

Захаров Н.А., Коваль Е.М., Орлов М.А., Захарова Т.В. – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, e-mail: [zakharov@igic.ras.ru](mailto:zakharov@igic.ras.ru)

Шелехов Е.В. – НИТУ «МИСиС», г. Москва

Демина Л.И., Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В. – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, г. Москва

Определено влияние природного биополимера альгината калия (АК)  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n$  на формирование гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) в водных растворах в системе  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_n\text{-H}_2\text{O}$  (25<sup>0</sup>С). На основе данных физико-химического анализа установлены взаимосвязи состав – условия синтеза - структура – дисперсность – свойства для органоминеральных композитов (ОМК) ГА/АК с содержанием АК 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 масс. %.

Создание композиционных материалов (КМ) на основе гидроксиапатита кальция ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) (кристаллохимического аналога неорганической компоненты костной ткани млекопитающих) и биополимеров является актуальным направлением разработки материалов костных имплантатов с улучшенными характеристиками [1]. Костная ткань является природным наноразмерным ОМК. Моделирование природного ОМК – костной ткани достигается с использованием биополимеров, позволяющих имитировать наиболее характерные свойства костной ткани. Одним из перспективных для этого биополимеров является альгинат калия ( $([\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n, \text{АК})$ ). АК является солью альгиновой кислоты, получается из морских водорослей и обладает рядом уникальных свойств, включающих биосовместимость, биоактивность, способность формировать структуру и определять характерные свойства КМ на его основе. АК обладает характеристиками терапевтического воздействия на органы и ткани млекопитающих, что делает его одним из перспективных материалов для создания КМ ГА/АК на его основе для использования в качестве материалов костных имплантатов.

Ниже описан подход с использованием водных растворов в системах  $\text{CaCl}_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_3-[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n-\text{H}_2\text{O}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) для получения КМ ГА/АК, содержащих 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 масс.% АК. Реализованная процедура синтеза и выбранные значения pH и соотношений  $\text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  в исходных смесях соответствовали установленным ранее [2] оптимальным условиям образования ГА. На основании результатов физико-химического анализа (химического, РФА, ИКС, ТГА, ДТА) (рис. 1) представляется возможным сделать вывод об образовании в ходе синтеза КМ ГА/АК составов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot [\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_x(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0.1 - 0.4$ ;  $z = 6.8 - 10.8$  (табл. 1).

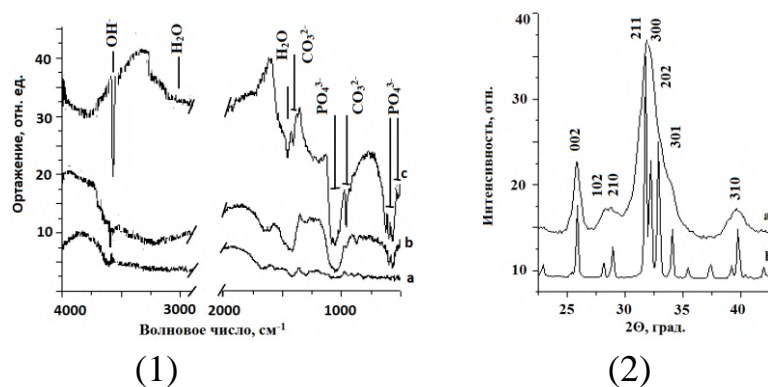


Рис. 1 (1) - ИК спектры отражения: а – альгината калия ( $[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n$ ); б –

композита состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot [\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_x(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0.3$ ,  $z=6.8-10.8$  и с – композита, соответствующего случаю b, подвергнутого термическому воздействию ( $1000^\circ\text{C}$ , 1 ч).

(2) - Дифрактограммы а -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot [\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_x(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0.3$ ;  $z=6.8-10.8$  и b – того же образца, подвергнутого термической обработке ( $1000^\circ\text{C}$ , 1 ч).

Таблица 1. Кристаллографические и морфологические характеристики ГА в составе КМ ГА/АК

№ п/п	Параметры э.я., Å		Размер блока Коши, нм		Брутто формула*
	а	с	с	⊥с	
1	9.417	6.880	17.1	9.3	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 6.3\text{H}_2\text{O}$
2	9.424	6.879	6.87	8.2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 0,1[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6] (\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
3	9.425	6.879	11.5	7.4	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 0,2[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6] (\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
4	9.424	6.878	15.4	8.0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 0,3[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6] (\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
5	9.426	6.875	12.2	7.2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 0,4[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6] (\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

\* Значения z находились, по данным термического анализа, в области 6.8 – 10.8.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН в области фундаментальных научных исследований.*

#### Литература:

- [1] Stearn C. W., Carroll R. L. Paleontology - The Record of Life. John Wiley & Sons: New York, 1989.
- [2] CCA Europe, Mineral applications. [http://www.cca-europe.eu/mineral\\_applications.html](http://www.cca-europe.eu/mineral_applications.html). Accessed on 07/13/2011.

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

**Захаров Н.А., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И., Алиев А.Д.,  
Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Коваль Е.М., Захарова Т.В.**

Захаров Н.А., Орлов М.А., Коваль Е.М., Захарова Т.В. – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, e-mail: [zakharov@igic.ras.ru](mailto:zakharov@igic.ras.ru)

Шелехов Е.В. – НИТУ «МИСиС», г. Москва

Демина Л.И.З, Алиев А.Д., Киселёв М.Р.З, Матвеев В.В. – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, г. Москва

Проведена оценка термических характеристик (ТГА, ДТА) продуктов синтеза карбоната кальция (КК,  $\text{CaCO}_3$ ), содержащих полиморфные модификации кальцита, арагонита и ватерита, полученных сливанием растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  и протеина яичного белка. Представлены результаты оценки термических эффектов для смеси КК, содержащей 77.3% - ватерит, 7.0% - арагонит, 15.7% - кальцит.

Карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ , КК) является одним из наиболее распространенных в природе минералов и составляет 5% коры земли в форме известняка [1]. Являясь важным строительным материалом в живых организмах (напр., кости, зубы и панцири), КК нашел широкие промышленные применения в качестве наполнителя бумаги, резины и адгезивов, в качестве наполнителя в легких пластиках и бетонах. КК применяется для контроля загрязнений окружающей среды, в качестве удобрения и для корма животных. КК используется для производства стекла, керамик, косметики и гигиенических продуктов [2].

Растущий интерес к практическому использованию легко растворимых полиморфных модификаций КК делает актуальной задачу направленного синтеза композиционных материалов с их высоким содержанием (прежде всего, - ватерита), и оценки физико-химических характеристик таких материалов.

Ниже представлены результаты оценки термических эффектов для смеси КК, содержащей 77.3% - ватерит, 7.0% - арагонит, 15.7% - кальцит. Исходными материалами для синтеза служили  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (95 и 99%) и белок куриного яйца. Микрокристаллы КК были синтезированы при сливании и перемешивании магнитной мешалкой 0.1М - растворов  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и водного раствора яичного белка (5 масс %) в стеклянном реакторе при температуре 37°C.

Наблюдаемые термические эффекты и их отнесение приведены на рис.1 и в табл. 1.

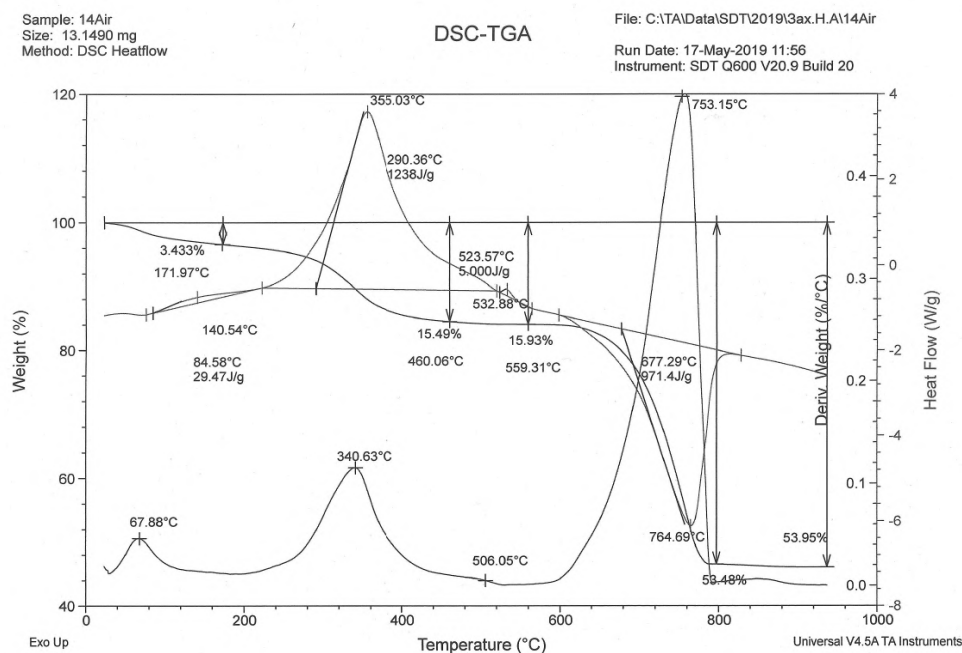


Рис. 1. Кривые ТГА, ДТА композита на основе КК, содержащего 77.3% - ватерит, 7.0% - арагонит, 15.7% - кальцит.

Таблица 1. Термические эффекты композита на основе КК, содержащего 77.3% - ватерит, 7.0% - арагонит, 15.7% - кальцит.

Потеря веса		Выделение/поглощение энергии		Пики термоэффектов	
T, °C	Изменение массы	T, °C	Энергия, J/g	T, °C	T, °C (пр)
171.97	3.433	140.53	29.47	140.53	67.88
460.06	15.490	355.03	1238.00	355.03	340.63
559.31	15.930	532.88	5.00	532.88	506.05
764.69	53.480	764.69	-971.40	764.69	753.15

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.*

#### Литература:

- [1] Stearn C. W., Carroll R. L. Paleontology - The Record of Life. John Wiley & Sons: New York, 1989.
- [2] CCA Europe, Mineral applications. [http://www.cca-europe.eu/mineral\\_applications.html](http://www.cca-europe.eu/mineral_applications.html). Accessed on 07/13/2011.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА  
КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  $Mg_xCo_{3-x}O_4$  ( $x=0-1$ )  
ОКСИДОВ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
РАЗЛОЖЕНИЯ  $N_2O$**

*Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А.*

Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, Новосибирск, E-mail:  
[ivanova@catalysis.ru](mailto:ivanova@catalysis.ru)

Закись азота ( $N_2O$ ) обладает самым высоким потенциалом глобального потепления - в 310 раз превышающим  $CO_2$ , что ставит задачу сокращения выбросов этого парникового газа в производствах азотной и адипиновой кислот – основных промышленных источников. Одним из привлекательных способов решения проблемы является низкотемпературное каталитическое разложение  $N_2O$  в отходящих газах.

Высокой каталитической активностью в разложения  $N_2O$  обладают системы на основе  $Co_3O_4$  шпинели, где часть катионов  $Co$  замещена на катионы  $Mg$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Fe$  [1]. Модифицирование замещенных шпинелей катионами щелочных металлов дополнительно увеличивает их активность в реакции разложения  $N_2O$ , облегчая десорбцию кислорода с активных центров [2].

Цель данной работы - установить влияние состава замещенной  $Co-Mg$ -шпинели и условий модифицирования катионами  $Cs$  на каталитическую активность в реакции разложения закиси азота при низких температурах.

Катализаторы  $Mg_xCo_{3-x}O_4$  ( $x = 0-1$ ) готовили методом *совместного осаждения из растворов нитратов*. В качестве осадителя использовали  $(NH_4)_2CO_3$ . Модифицирование катионами  $Cs$  (1-3%) проводили методом пропитки сухого осадка (порошка осажденных карбонатов и гидрокарбонатов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ ) раствором  $CsNO_3$  методике Пекини с использованием лимонной кислоты и этиленгликоля. Затем образцы прокачивали при температуре  $450^\circ C$  в течение 2 часов.

Полученные катализаторы исследовали методами РФА, БЭТ, ТПВ, ТПД- $O_2$ . Каталитическую активность в реакции разложения  $N_2O$

определяли на фракции 0.25-0.50 мм при температуре 130 – 430 °С и времени контакта 0.5 с в различных модельных смесях, содержащих  $N_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  в гелии.

Показано, что все полученные катализаторы имеют структуру шпинели. Модифицирование катионами Cs как и замещение части Co на Mg приводит к увеличению каталитической активности в реакции разложения  $N_2O$ .

Оптимальное количество Cs для модифицирования  $Mg_xCo_{3-x}O_4$  составляет 0.8 атомов Cs/нм<sup>2</sup> (соответствует ~1 масс % Cs). Увеличение содержания магния в  $Mg_xCo_{3-x}O_4$  приводит к монотонному увеличению удельной поверхности от 12 до 144 м<sup>2</sup>/г. При этом наибольшая удельная скорость реакции при 250 °С наблюдалась на образце 1%Cs/Mg<sub>0.1</sub>Co<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub>. Увеличение содержания Mg приводит к снижению скорости реакции, за исключением образца 1%Cs/Mg<sub>0.9</sub>Co<sub>2.1</sub>O<sub>4</sub>.

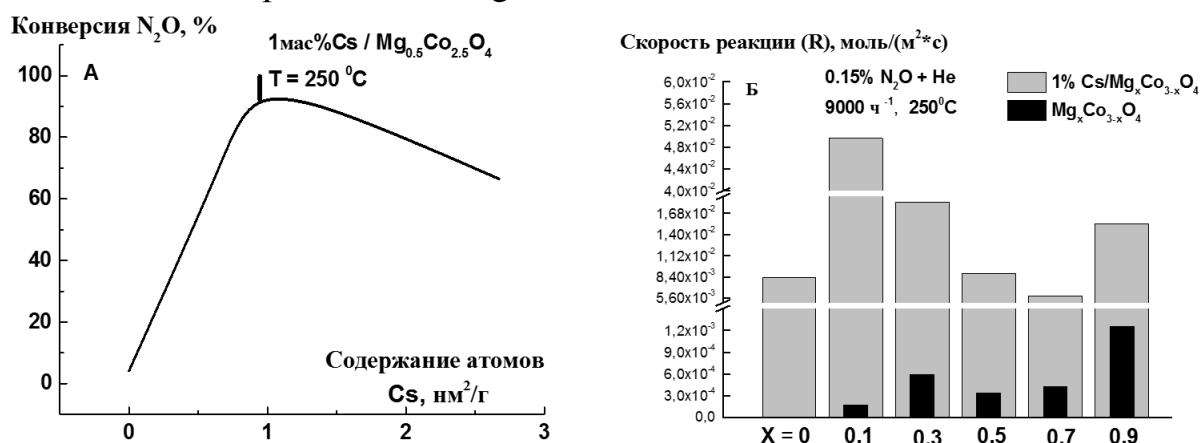


Рис. 1. Влияние (А) - количества катионов Cs модифицирования ; (Б) - состава на скорость разложения  $N_2O$  при 250 °С.

Данные физико-химических методов исследования катализаторов (ТПВ, ТПД) показали, что модифицирование цезием  $Mg_xCo_{3-x}O_4$  катализаторов приводит к снижению энергии связи М–О и появлению слабосвязанных форм кислорода. Высокая активность катализаторов модифицированных Cs (x=0.1 и x=0.3) коррелирует с увеличением количества слабосвязанных поверхностных форм кислорода, способных десорбироваться при более низкой температуре по сравнению с немодифицированными образцами, поскольку лимитирующей стадией процесса является десорбция кислорода с поверхности катализатора [3].

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект №АААА-А17-117041710090-3).*

Литература

- [1] Konsolakis M. // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5 (11). P. 1-87.  
[2] Grzybek G., Stelmachowski P., Gudyka S., Duch J., Cmil K., Kotarba A., Sojka Z.// *Applied Catalysis*. 2015. V. 168-169. P.509-514.  
[3] Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // *Applied Catalysis*. 1996. V. 9. P. 25-64

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ ОКСИДА  
АЛЮМИНИЯ НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

***Ильясова Р.Р., Гимашева Ф.Д.***

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Россия, г. Уфа,  
[Ilyasova\\_R@mail.ru](mailto:Ilyasova_R@mail.ru)

Известно, что оксид алюминия широко распространенный и недорогой сорбент. Однако его сорбционная активность невысока. Одним из способов увеличения активности сорбента может стать механическое диспергирование частиц оксида алюминия с помощью мельниц различного типа. Механическое измельчение, как известно, способствует уменьшению размера и увеличению физико-химической активности образующихся частиц.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния степени дисперсности оксида алюминия на его сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов: Sr(II), Pb(II), Cd(II).

Диспергированный оксид алюминия получен с помощью ударно - центробежной мельницы Alpine Z-160 (УЦМ) и планетарно-шаровой мельницы LE-101 (ПШМ). Измерение размера частиц сорбента до и после измельчения проведено с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD 7071 (Шимадзу, Япония), позволяющего проводить измерения в режиме реального времени.



Сорбционное извлечение ионов проведено в статическом режиме. Количественный анализ на содержание ионов до и после сорбции проведен методами фотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Эффективность сорбции исследована по измерению степени извлечения  $R$  и величины сорбции  $\alpha$  по формулам:

$$R = [C_0 - C / C_0] \times 100\%$$

$$\alpha = (C_0 - C) V/m$$

где  $C_0$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрации извлекаемых веществ, моль/л,  $V$  – объем раствора соли, л;  $m$  – масса сорбента, г.

Установлено, что при механическом измельчении исходного оксида алюминия на различного типа мельницах наблюдается следующее уменьшение размера частиц сорбента:

1. исходный материал - [10 – 100 мкм],
2. сорбент измельчен на УЦМ [5 – 50 мкм],
3. сорбент измельчен на ПШМ [1 – 10 мкм] с присутствием

частиц размером 400-600 нм.

Удельная площадь поверхности сорбента при диспергировании также увеличилась от 100 м<sup>2</sup>/г (исходный сорбент) до 105 - 122 м<sup>2</sup>/г соответственно.

Авторами установлены оптимальные условия сорбции ионов частицами сорбента различной степени дисперсности: рН 5,5-6,2; температура сорбции 20<sup>0</sup>С, время установления сорбционного равновесия 20 минут, соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли 1 г на 25 мл. При этом увеличение степени дисперсности частиц сорбента не оказывает значительного влияния на оптимальные условия сорбционного извлечения изученных ионов.

Установлено, что сорбция изученных ионов металлов указанными сорбентами во всех случаях описывается моделью Лэнгмюра независимо от типа сорбента и степени его дисперсности.

Показано, что увеличение степени дисперсности частиц оксида алюминия путем механического измельчения исходного материала способствует росту его сорбционной активности по отношению к изученным ионам: степень извлечения ионов достигла 97 - 99% при

концентрации  $10^{-4}$  моль/л, особенно частицами сорбента, измельченного на планетарно-шаровой мельнице.

## **ФИТОСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА**

***Калиева Б.К., Ергожин Е.Е., Калмуратова К.М., Байдуллаева А.К.,  
Садыков К.А.***

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Республика Казахстан, г.Алматы,  
e-mail: [botakoz\\_23@mail.ru](mailto:botakoz_23@mail.ru)

Метод ионного обмена имеет важное значение для решения актуальных проблем комплексного использования минерального сырья и экологии [1]. Одним из перспективных направлений в области синтеза селективных сорбентов является получение фосфорсодержащих ионообменников [2–4]. Они образуют комплексы с ионами тяжелых металлов и проявляют высокую специфичность в процессах сорбции. Более дешевыми являются сорбенты, получаемые фосфорилированием целлюлозы, однако стоимость чистой целлюлозы также относительно высока. В связи с этим представляет интерес разработка методов получения фосфорнокислых катионитов на основе более дешевого возобновляемого растительного сырья, в частности хлопка камыша.

Цель работы – синтез нового фосфорнокислого катионита на основе хлопка и глицидилметакрилата и изучение его сорбционной способности по отношению к ионам  $Hg^{2+}$ .

Большой интерес для дальнейшего расширения областей использования модифицированных целлюлозных материалов представляет введение фосфорсодержащих группировок и, в частности, остатков фосфорсодержащих кислот [5,6]. Благодаря этим группам целлюлозные материалы обладают негорючестью, а также ионообменными или комплексообразующими свойствами. Введение эпоксидных групп в макромолекулы целлюлозы способствует направленному изменению химического состава и соответственно свойств конечного продукта,

поскольку эпоксидные группы являются одной из наиболее реакционноспособных функциональных групп.

В связи с этим синтез фосфорсодержащих катионитов осуществляли в две стадии путем фосфорилирования хлопка концентрированной ортофосфорной кислотой с последующей химической модификацией полученного материала глицидилметакрилатом (ГМА). На первой стадии в результате этерификации целлюлозы и других соединений, входящих в состав хлопка, путем взаимодействия с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  происходит внедрение в макромолекулы природного биополимера фосфорнокислых групп.

Для отверждения, т.е. полного раскрытия эпоксидных групп, достаточно 1 ч. СОЕ полученных авторами [1,3] фосфорсодержащих ионообменных материалов на основе глицидилметакрилата и целлюлозы не превышает 5,0 мг-экв/г. СОЕ синтезированного нами на основе хлопка фосфорнокислого катионита выше и достигает 6,35–7,20 мг-экв/г. Поэтому можно предположить наличие у него высоких сорбционных свойств по отношению к ионам различных тяжелых металлов (свинец, ртуть, кадмий).

Наиболее эффективным способом извлечения ионов ртути (II) из растворов служит метод ионного обмена. Его преимуществами по сравнению с другими известными способами являются глубина очистки, селективность, возможность многократного использования сорбента и простота технологического оформления [1]. В связи с этим представляет интерес изучение сорбционных и кинетических свойств нового фосфорсодержащего сорбента на основе хлопка и глицидилметакрилата по отношению к ионам  $\text{Hg}^{2+}$ .

Изучение кинетических свойств фосфорнокислого катионита на основе хлопка и глицидилметакрилата показало, что равновесное состояние достигается на нем за 1 ч, а на промышленных образцах КБ-4 и КУ-2х8 соответственно за 5 и 1 ч. Следовательно, он обладает высокими кинетическими свойствами при извлечении  $\text{Hg}^{2+}$ .

Таким образом, фосфорилированием хлопка ортофосфорной кислотой с последующей модификацией глицидилметакрилатом получен новый фосфорнокислый катионит, обладающий высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к ионам  $\text{Hg}^{2+}$ . Поэтому его использование для извлечения ионов ртути из сточных вод и

промышленных растворов гидрометаллургического производства позволяет создать перспективные сорбционные технологии.

#### Литература

- [1] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М., Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. 2004. 271 с.
- [2] Кузин И.А., Коэмец Л.А. Получение фосфорнокислого катионита на основе отходов древесины // Журн. прикл. химии. 1971. Т.44 . №4. С. 764–768.
- [3] Убайдуллаев Б.Х., Кудратов А.М., Салимов З.С. О получении и ионообменных свойствах фосфорсодержащих производных целлюлозы некоторых видов растений // Химия природ. соедин. 2004. №4. С. 335–336.
- [4] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Мекебаева А.К., Чопабаева Н.Н. Фосфорнокислые карбоксильные катиониты на основе древесной целлюлозы // Химия природ. соедин. 2003. №3. С. 234–237.
- [5] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Никитина А.Н., Калиева Б.К. Извлечение ионов  $Hg^{2+}$  фосфорнокислыми катионитами на основе пшеничной соломы и глицидилметакрилата // Хим. журн. Казахстана. 2008. №3. С. 244–247.
- [6] Кабулова Г.К., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Никитина А.И., Сатыбалдиева Н.К. Сорбция ионов  $Hg^{2+}$  катионитами на основе нефти и продуктов ее переработки // Хим. журн. Казахстана. 2008. №2. С.125–129.

### **ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЙ КАТИОНИТ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭПОКСИАКРИЛАТА И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

***Калмуратова К.М., Ергожин Е.Е., Калиева Б.К., Садыков К.А.,  
Байдуллаева А.К.***

АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Республика Казахстан, г. Алматы,  
e-mail: [kamshat.kalmuratova@mail.ru](mailto:kamshat.kalmuratova@mail.ru)

Фосфорнокислые катиониты в настоящее время занимают особое место среди известных ионитов. Они обладают всеми свойствами сильно- и слабокислотных катионитов, а также комплексообразующими свойствами. Для них характерны высокая обменная емкость, селективность к ряду металлов. Вследствие повышенной селективности ко многим ионам тяжелых и переходных металлов представляется перспективным их

применение в различных отраслях промышленности и научных исследованиях [1].

Следует отметить также химическую, термическую устойчивость катионитов со связью углерод-фосфор, которая значительно выше, чем для ионитов со связями углерод-сера, углерод-азот и углерод-углерод, термическое разрушение которых начинается именно с деструкцией связей, закрепляющих ионогенные группы в матрице полимера [2]. Высокая радиационная устойчивость фосфорнокислых катионитов по сравнению с другими типами ионитов позволяет использовать их в средах с высокой радиационной устойчивостью [3].

Цель работы – синтез и исследование физико-химических свойств комплексообразующих катионитов на основе двойного сополимера глицидилметакрилата (ГМА), акрилонитрила (АКН) с нефтяными битумами (НБ) из Каражанбасской нефти и комплексона оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

Сополимеризацию ГМА и АКН проводили методом радикальной полимеризации в растворе диметилформамида (ДМФА) в присутствии инициатора пероксида бензоила (ПБ). Фосфолирование сополимера проводили при массовом соотношении сополимер:НБ:ОЭДФ кислота 1,0:0,5:6,0. Статическая обменная емкость фосфорсодержащего катионита ГМА:АКН:НБ:ОЭДФ по 0,1 н. раствору NaOH составляет 4,3 мг-экв/г.

При оптимальном соотношении (1,0:0,5:6,0 масс.ч) исходных компонентов изучали температуру отверждения и продолжительность времени на свойства полиэлектролита (таблица 1).

В результате исследований, наиболее оптимальным режимом получения катионита на основе ГМА:АКН:НБ:ОЭДФ является 12 ч, при температуре 80-90<sup>0</sup>С, СОЕ составляет 4,3 мг-экв/г по 0,1 н. раствору NaOH.

**Таблица 1.** Зависимость СОЕ фосфорсодержащего катионита от температуры отверждения и от продолжительности

Показатели	Катионит ГМА-АКН-НБ-ОЭДФ (масс.ч) 1,0:0,5:6,0			
	40-50	60-70	<b>80-90</b>	>100
Температура отверждения, T <sup>0</sup> C				
СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг- экв/г	2,03	3,3	<b>4,1</b>	3,8
Время отверждения, ч	4	8	<b>12</b>	16
СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г	1,3	2,9	<b>4,3</b>	3,6

Результаты испытаний химической устойчивости ионитов показали (таблица 2), что полученный фосфорсодержащий катионит достаточно инертен к химическим реагентам. Степень потери емкости синтезированного катионообменника на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ не превышает 7% при обработке растворами кислот, щелочей и окислителя.

**Таблица 2.** Химическая устойчивость фосфорсодержащего катионита

Катионит ГМА:АКН:НБ: ОЭДФ	СОЕ исх. по 0,1н раствору NaOH, мг-экв/г	Хим.стойкость в растворах, %		
		5н NaOH	5н HCl	1н HNO <sub>3</sub>
1,0:0,5:6,0	4,3	93,00%	93,75%	91,55%

Таким образом, предложенный способ синтеза обеспечивает получение фосфорсодержащих катионитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов с нефтяными остатками и оксиэтилендифосфоновой кислоты с улучшенными физико-химическими характеристиками. Полученный катионит может быть использован для практического применения на гидрометаллургических предприятиях и в опреснительных установках.

Литература

- [1] Пимнева Л.А. Особенности совместной сорбции ионов иттрия, бария и меди в фазе фосфорнокислого катионита // Электронный научный журнал. Современные проблемы науки и образования 2015. № 2 (часть 2)
- [2] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. Алматы. Prints, 2010. 164 с.
- [3] Рахимова Л.С. Исследование физико-химических свойств полученного фосфорнокислого катионита на основе фурфурола // Электронный научный журнал. Universum: Химия и биология 2016. № 8 (26)

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ –  
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА**

***Князева М.К., Фомкин А.А., Соловцова О.В., Цивадзе А.Ю.,  
Школин А.В., Меньщиков И.Е.***

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, Москва. [batrakovamk@mail.ru](mailto:batrakovamk@mail.ru)

В современной энергетике водород рассматривается как перспективное топливо для энергетических установок, автомобильного транспорта, а также в новой области применения, в беспилотных летательных аппаратах. Однако, безопасное хранение и транспортировку этого газа, сложно осуществить из-за его взрывоопасных свойств, что делает невозможным применение такого вида топлива в широких масштабах. Металл-органические каркасные структуры (МОКС) обладают всеми необходимыми для решения этой проблемы свойствами, такими как высокий объем микропор, высокая характеристическая энергия, наличие регулярной нанопористой структуры с высокой удельной площадью поверхности, что является важным аспектом для адсорбционных систем хранения водорода [1]. МОКС представляют собой координационные соединения, состоящие из ионов или кластеров различных металлов, связанных органическими лигандами [2]. В работе разработана оригинальная методика и синтезированы образцы МОКС на основе двух- и трехвалентных металлов, а также лигандов ВТС–1,3,5-

бензотрикарбоксилата, BDC–1,4-бензолдикарбоксилата, и BTB–1,3,5-бензолтрибензоата. Образцы имеют следующие обозначения: Cu-BTC, Zn-BTB, Al-BDC, Al-BTC, Fe-BDC и Fe-BTC.

Для синтезированных образцов проведены исследования пористой структуры на специализированном анализаторе Autosorb iQ. Расчеты структурно-энергетических характеристик полученных образцов проводили с использованием уравнений Дубинина-Радushкевича, Кельвина и БЭТ (таблица 1).

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики образцов.

№	Адсорбент	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$E_0$ , кДж/моль	$x_0$ , нм	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$a_{H_2}$ , мас. %	$a_{теор. H_2}$ , мас. %
1	Cu-BTC	0.38	33.6	0.36	851	0.8	2.68
2	Al-BDC	0.52	25.0	0.48	1252	2.7	3.67
3	Al-BTC	0.52	15.4	0.78	1258	0.6	3.67
4	Fe-BTC	0.46	15.5	0.77	1302	1.1	3.24
5	Fe-BDC	0.83	13.4	0.90	2240	2.3	5.85
6	Zn-BTB	0.67	18.0	0.67	1548	0.7	4.72

где  $W_0$  – удельный объем микропор,  $E_0$  – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола,  $x_0$  – средний эффективный радиус микропор,  $S_{БЭТ}$  – площадь удельной поверхности,  $a_{H_2}$  – адсорбция водорода при  $T=77$  К и  $P=140$  кПа,  $a_{теор. H_2}$  – максимальная теоретически возможная адсорбция водорода в микропорах при  $T_{кин.}=20.38$  К и  $P=101$  кПа.

Для оценки эффективности адсорбентов для хранения водорода, на адсорбционном стенде [4] проведены измерения адсорбции водорода при 77 К и давлениях до 140 кПа. Установлено, что наибольшей адсорбционной активностью по водороду 2.7 мас. % обладает образец Al-BDC. Однако, как показывают расчеты потенциальной емкости МОКС по водороду при  $T_{кин.}=20.38$  К и  $P=101$  кПа (табл.1), наибольшая адсорбция 5.85 мас. % характерна для образца Fe-BDC. Отличие теоретических и экспериментальных данных говорит о том, что на адсорбцию водорода влияет не только объем микропор, но и значения характеристической энергии и ширины микропор.



*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 01201353185 и Плана НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.*

Литература:

- [1] D. Zhao, D. Yuan, H.-C. Zhou //EnergyEnviron.Sci. 2008. V.1. P.222–235.
- [2] Hoskins B. F., Robson R. //Journal of the American Chemical Society. 1989. V. 111. № 15. P. 5962–5964.
- [3] H.R. Abid, Z.H. Rada, J. Shang, S. Wang //Polyhedron. 2016. V.120. P.103–111.
- [4] Shkolin, A.V. and Fomkin, A.A. //Measurement Techniques. 2018. V. 61. P. 395–401.

## **ОСОБЕННОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ( $M^{2+}$ ) БИОСОРБЕНТАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ**

***Козлов В.А., Никифорова Т.Е.***

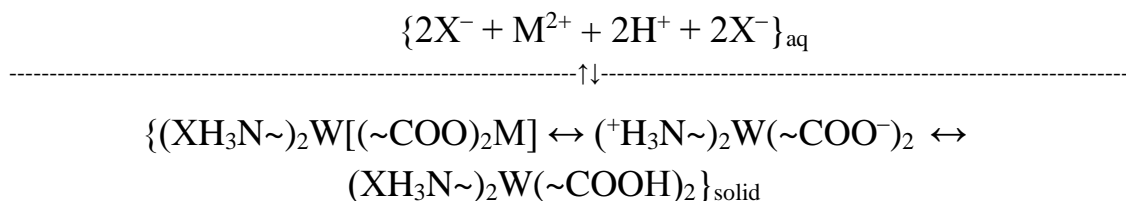
Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
e-mail: [kozlov@isuct.ru](mailto:kozlov@isuct.ru), [tatianaenik@mail.ru](mailto:tatianaenik@mail.ru))

Описание изотерм хемосорбции катионов металлов ( $M^{2+}$ ) из водных растворов ( $pH < 7$ ) их солей биосорбентами (целлюлоза, хитозан, кератин) хорошо согласуется с моделью Ленгмюра [1].

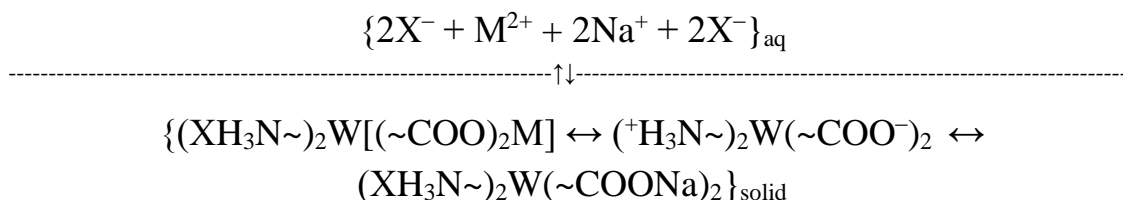
В водно-кислотных средах (при  $pH < 7$  водной фазы) наблюдается конкурентная, эквивалентная, равновесная, согласованная сорбция катионов металла и протона. Она подтверждается линейной зависимостью коэффициента распределения ( $K_{DM^{2+}}$ ) постоянного, индикаторного количества катионов металла ( $M^{2+}$ ) от кислотности водной фазы в логарифмических координатах  $\log(K_{DM^{2+}}) = \text{tg}\alpha \cdot (pH)$  с  $\text{tg}\alpha \approx 0,5$  с различным по природе и количеству центров сорбции для биосорбентов: кератин  $(^+H_3N\sim)_nW(\sim COO^-)_n$ , хитозан  $CS(\sim NH_2)_n$  и целлюлоза  $Cell(-COO^-)_n$  [2-4].

Для кератина шерсти (изоэлектрическая точка  $pH_{i(Wool)} \approx 4$ ) с участием карбоксильных ( $pK_{a(-COOH)} \approx 4$ ) и амино- ( $pK_{a(-NH_3^+)} \approx 10$ ) групп в области  $pH 4 \pm 2$  сорбция катионов металлов  $M^{2+}$  уменьшается с увеличением кислотности водной фазы. В этой области кислотности (при  $pH < 7$ ) для

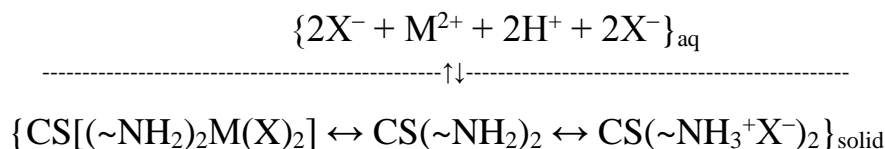
кератина шерсти сорбция катионов металла и протона соответствует солевой сорбции.



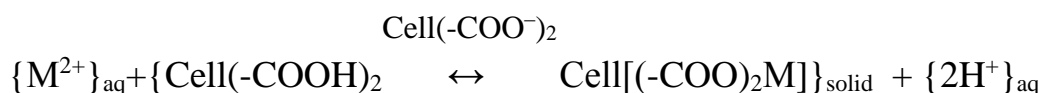
В нейтральных средах наблюдается линейная зависимость коэффициента распределения ( $K_{DM^{2+}}$ ) индикаторного постоянного количества катионов металла ( $M^{2+}$ ) от концентрации ионов  $Na^+$  водной фазы в логарифмических координатах  $\log(Na^+) = f[\log(K_{DM^{2+}})]$  с  $tg\alpha = 2$ , что согласуется с ионным обменом в соответствии равновесием.



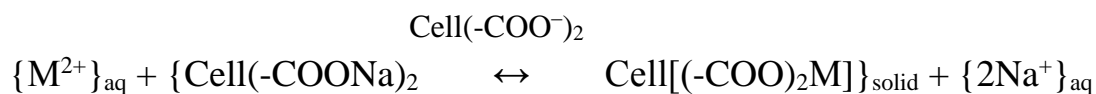
Согласованную сорбцию / протонодесорбцию катионов металла на аминоклуппах хитозана  $CS(\sim NH_2)$  в зависимости от кислотности водной фазы можно отразить в форме конкурентной солевой сорбции.



Равновесную сорбцию / протонодесорбцию катионов металла из водных растворов кислот на анионных центрах целлюлозного  $Cell(-CHONCOO^-)$  сорбента в гетерофазной системе «водный раствор кислот и солей – целлюлоза  $Cell[(-CHONCOOH)]$ » можно отразить в форме ионного обмена ( $M^{2+}$ )/( $2H^+$ ).



Эквивалентный, межфазный, ионный обмен катионов металла ( $M^{2+}$ )/( $2Na^+$ ) из нейтральных водных растворов в гетерофазной системе «водный раствор солей – целлюлоза» проходит в соответствии с равновесием.



*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00221.*

Литература

- [1] Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Loginova V.A., Koifman O.I. // Journal of Hazardous Materials. 2015. V. 299. P. 725-732
- [2] Nikiforova T.E., Kozlov V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. № 3. P. 399-424.
- [3] Nikiforova T.E., Kozlov V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2011. V. 47(1). P. 20-24.
- [4] Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Loginova V.A. // Adsorpt. Sci. Technol. 2014. V. 32(5). P. 389-402.

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЛЮМООКСИДНЫЙ ОСУШИТЕЛЬ ВОЗДУХА И ЕГО СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ С ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОБРАЗЦАМИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИЛИКАГЕЛЕЙ И ЦЕОЛИТОВ**

*Кругляков В.Ю., Глазырин А.В., Исупова Л.А., Мещеряков Е.П.,  
Курзина И.А.*

В.Ю. Кругляков, А.В. Глазырин, Л.А. Исупова - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, Новосибирск, [krugl@catalysis.ru](mailto:krugl@catalysis.ru)

Е.П. Мещеряков, И.А. Курзина - Национальный исследовательский государственный университет, Россия, Томск

Во многих отраслях промышленности применяется сжатый воздух, получаемый компрессионным сжатием атмосферного воздуха (имеющего влажность от 30 до 90%). Конденсируемая при сжатии избыточная влага в магистральной или технологической сети приводит к отклонению от безопасных режимов работы оборудования, коррозии и поломке работающей системы, снижает качество конечной продукции. В холодное время года замерзание конденсата может привести к механическим повреждениям, что делает осушку сжатого воздуха важной задачей [1].

В качестве адсорбентов, как правило, используют силикагель, цеолиты и оксид алюминия [1]. Выбор адсорбента-осушителя определяется его поглотительной способностью – статической (СЕ при вл. 60%) и динамической (ДЕ) емкостью, остаточным влагосодержанием (точка росы осушенного газа –  $T_p$ ) и показателями технических требований на осушаемый продукт. Предлагается использовать для осушки комбинированные слои [2], в которых оксид алюминия, как наиболее устойчивый к влаге, располагают в качестве защитного слоя, а основной слой состоит из силикагеля или цеолита. Имеются также сведения о разработке новых высокоэффективных адсорбентов на основе оксида алюминия путем щелочного модифицирования [3]. В то же время отсутствуют данные сравнительных испытаний различных промышленных

адсорбентов, что позволило бы на их основе определить наиболее эффективный вариант загрузки.

Образец модифицированного алюмооксидного адсорбента готовили гидратацией продукта центробежно-термической активации гидраргиллита (ЦТА ГГ) марки ИК-02-76 (ТУ 2175-040-03533913-2007), полученного в центробежном флэш-реакторе барабанного типа (установка ЦЕФЛАР™) [4]. Гидратацию продукта ЦТА ГГ проводили в интервале температур 90-95°C при атмосферном давлении в течение 6ч в NaOH. Соотношение Т:Ж=1:4, pH среды 10÷12. Пластичную массу готовили в смеситель с Z-образными лопастями, приливая водный раствор HNO<sub>3</sub>, затем продавливали через фильеру разного диаметра. Термообработку гранул проводили осушенным воздухом (Тр - 40 °C) в трубчатой печи при 420 °C 4 часа, объемный расход воздуха 5000 ч<sup>-1</sup>.

Анализ свойств модифицированного образца и образцов сравнения проводили по методикам, стандартизированным для исследования цеолитов. У модифицированного осушителя Ø 3.6 мм показатель CE=20,3г H<sub>2</sub>O /100г, ДЕ = 6,92г H<sub>2</sub>O /100 см<sup>3</sup>, Время защитного действия слоя (до достижения Тр - 40 °C) - 103 мин. При Ø2,3мм CE=20,4г H<sub>2</sub>O /100г, ДЕ = 8,79г H<sub>2</sub>O /100 см<sup>3</sup>, Время защитного действия слоя - 155 мин – лучший показатель среди всех образцов. Наибольший показатель CE у образца мелкопористого силикагеля - 34,4г H<sub>2</sub>O /100г, наименьший - 11,2 г H<sub>2</sub>O /100г у крупнопористого. ДЕ силикагелей наименьшая - 0,73 у крупнопористого и 3,53 г H<sub>2</sub>O /100 см<sup>3</sup> у мелкопористого. ДЕ осушителей на основе цеолитов (7,01 у NaX и 8,49 г H<sub>2</sub>O /100 см<sup>3</sup> у NaA) почти в 2 раза выше, чем у лучшего зарубежного промышленного осушителя на основе оксида алюминия (4,35 г H<sub>2</sub>O /100 см<sup>3</sup>). Анализ текстурных характеристик свидетельствует о достаточно близких значениях промышленного и разработанного осушителей на основе оксида алюминия. Поверхность обоих более 300 м<sup>2</sup>/г, близки значения объема микропор и общего объема пор, величины среднего размера пор. Сравнительные исследования характеристик алюмооксидных осушителей выявили более высокое содержание сильных основных центров на поверхности разработанного осушителя, который при этом не уступает по устойчивости к капельной влаге промышленному осушителю. Таким

образом, щелочное модифицирование кислотно-основных характеристик поверхности оксида алюминия приближает его сорбционные свойства к свойствам осушителей на основе цеолитов, что позволит разработать более эффективные комбинированные слои.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.*

#### Литература

- [1] Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1984. – 592 с
- [2] Патент РФ 2447929 Способ осушки и очистки природных газов. / Шайхутдинов А.З., Кручинин М.М., Мамаев А.В., Золотовский Б.П., Артемова И.И., Кондауров С.Ю., Баканов Ю.И., Павленко П.П., Кобелева Н.И. Оpubл. 20.04.2012, БИ №11.
- [3] Л.А. Исупова, И.Г. Данилова, В.В. Данилевич, В.А. Ушаков. Повышение эффективности алюмооксидных осушителей путем щелочного модифицирования.// Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып.11 С. 1504-1512
- [4] Патент РФ 2264589. Способ и устройство для импульсной тепловой обработки сыпучих материалов./В.С. Лахмостов, Ю.Ю. Танашев, Д.Н. Соколов, В.В. Данилевич, И.А. Золотарский, В.Н. Пармон. Оpubл. 20.11.2005. БИ №32.

### **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, АДСОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ И ФОТОКАТАЛИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГЛИКОЛЯТОВ ТИТАНА И TiO<sub>2</sub>**

***Кусова Т.В., Копейкина Н.С., Ямановская И.А., Краев А.С.,  
Агафонов А.В.***

Кусова Т.В., Ямановская И.А., Краев А.С., Агафонов А.В.- Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново, [t.v.kusova@mail.ru](mailto:t.v.kusova@mail.ru)  
Копейкина Н.С. - Ивановский государственный химико-технологический университет

Мезопористые материалы с упорядоченной системой пор находят применение в качестве адсорбентов, в катализе, в системах доставки и контролируемого высвобождения лекарственных препаратов, в

биомедицине, при создании датчиков, в электронных технологиях и электрооптических устройствах. Получение наноматериалов на основе диоксида титана, обладающего заданными морфологическими особенностями, кристалличностью, площадью поверхности, пористостью является важной задачей на сегодняшний день. Ранее нами была разработана методика простого и эффективного способа получения мезопористых материалов на основе диоксида титана. В процессе микроволнового синтеза были созданы благоприятные условия, позволяющие получать кристаллические продукты в течение нескольких минут.

Целью данной работы являлось проведение сравнительного анализа влияния структурно-морфологических особенностей гликолятов титана и кристаллического диоксида титана (стержневидной и сферической формы), полученных при помощи микроволно-ассистированного полиольного метода синтеза, без применения стадии прокаливания при высоких температурах, на адсорбционную емкость и фотокаталитическую активность в отношении модельных органических загрязнителей.

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, а также низкотемпературной адсорбцией азота. Фотокаталитическая активность была изучена в процессе разложения красителя родамина Б в водной суспензии под действием ультрафиолета.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00808 мол\_а.

## **СИНТЕЗ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ ФУРФУРОЛ-ГИДРОХИНОН-УРОТРОПИН**

***Кучерова А.Е., Мележик А.В., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д., Шубин И.Н.,  
Ткачев А.Г., Фомкин А.А.***

Кучерова А.Е., Мележик А.В., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д., Шубин И.Н., Ткачев А.Г. – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», РФ, Тамбов, [Anastasia.90k@mail.ru](mailto:Anastasia.90k@mail.ru).

Фомкин А. А. – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», РФ, Москва.

Углеродные материалы, обладающие развитой системой микропор, находят широкое применение в технологических процессах таких как адсорбционная очистка, разделение, выделение и концентрирование различных природных газовых сред. Для наиболее эффективного применения требуются углеродные микропористые адсорбционные материалы с оптимально развитой поверхностью.

Специально синтезированные угли можно классифицировать: по происхождению (из органических веществ, из полезных ископаемых, из полимерных материалов), по способу активации (физическая (геотермическая), химическая, физико-химическая), по физическому состоянию (порошки, гранулы, монолиты) [1-2].

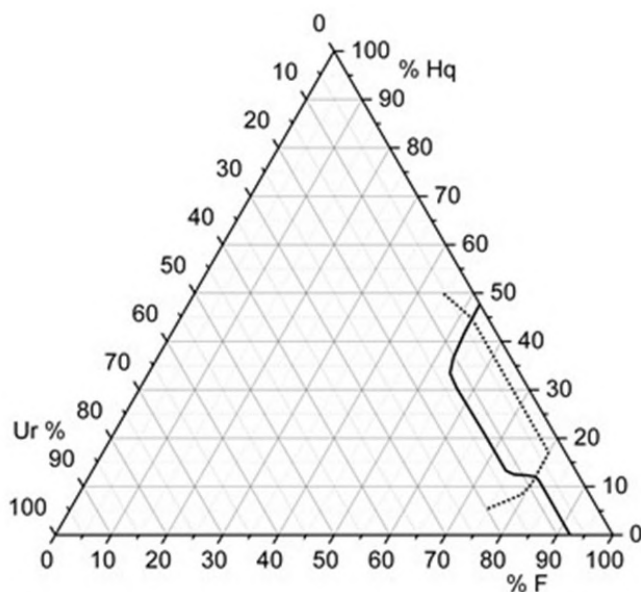
Целью настоящей работы является разработка метода синтеза углеродного материала с максимально возможным удельным объемом микропор (МРС) отформованного в блоки (МРС\_К) для удобства использования и повышения плотности упаковки материала.

В настоящем исследовании были определены области взаиморастворимости и полимеризации смеси фурфурола (марки Ч, ГОСТ 10930-74), гидрохинона (сорт высший, ГОСТ 19627-74) и уротропина (марки ЧДА, ТУ 2478-037-00203803-2012), необходимых для получения микропористого углеродного материала. Затем отобранные составы смесей фурфурола, гидрохинона и уротропина готовили к активации с помощью ступенчатого повышения температуры: на первой ступени – 130 °С , на



второй – 150 °С, на третьей – 300 °С, на четвертой – 400 °С, при этом время выдержки на первой ступени 30 мин, а на всех последующих 8 часов. Полученный материал измельчали до прохождения через сито 0,5 мм. Активацию материала проводили при температуре 750 °С и массовом соотношении гидроксида калия (марки ЧДА в виде гранул с содержанием КОН 85% (остальное вода)) к полученному полимеру равном 2:1. Затем производили формование углеродного микропористого материала с помощью полимерного связующего и ступенчатого изменения давление и температуры прессования в диапазонах от 25 кгс/см<sup>2</sup> до 1600 кгс/см<sup>2</sup>, от 75 до 190 °С, соответственно.

На рисунке 1 показана тройная диаграмма составов фурфурол-гидрохинон-уротропин, построенная на основании экспериментально исследованных 50 составов. Сплошная линия ограничивает область полной взаимной растворимости компонентов при 130°С, а пунктирная линия – область, в которой полимеризация при 150°С протекает с технологически приемлемой скоростью. Пересечение этих областей дает диапазон составов, которые можно использовать для синтеза углеродных материалов.



**Рис. 1.** Области полной взаимной растворимости (правее сплошной линии) и полимеризации (левее пунктирной линии) на диаграмме составов фурфурол-гидрохинон-уротропин.

В таблице 1 приведены параметры удельной поверхности и пористости синтезированного и сформованного материалов, измеренные по адсорбции азота при 77K с помощью прибора Autosorb-iQ (Quantachrome Instruments).

**Табл. 1. Параметры поверхности и пористости активированных углеродных материалов.**

Образец	Выход материала, %	$S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{DFT}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{DFT}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{DFT}} (<2 \text{ nm})$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{DR}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$\rho$ , $\text{г/см}^3$
МРС	51.5	2010	2545	1.001	0.975	1.039	0.22
МРС_K		1870	2077	0.950	0.854	0.822	0.54

#### Литература

- [1] Zhao Y., Fang F., Xiao H.-M., Feng Q.-P., Xiong L.-Y., Fu S.-Y. // Chem Eng J. 2015. V. 270. pp. 528-534  
 [2] Foo K.Y., Hameed B.H. //Chem Eng J. 2012. V. 184. pp. 57-65

## ОБОБЩЕННЫЙ ФАКТОР НЕИДЕАЛЬНОСТИ В ЭНТРОПИЙНО–МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ

**Макаревич Н.А.**

- Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.Ломоносова. Россия, г. Архангельск.
- Учреждение образования Военная академия Республики Беларусь. Беларусь. г Минск, e-mail: [nikma@tut.by](mailto:nikma@tut.by)

Энтропийно–фрактальный подход – один из универсальных инструментов анализа сложных систем, включая адсорбционные, самой разной природы, оперирующий взаимно дополняющими понятиями: -энтропия ( $S$ ) как мера хаотичности и как мера недостающей информации о состоянии системы (Л.Больцман, Дж.Гиббс, К.Шеннон, Н.Колмогоров, А.Реньи, К.Тсаллес и др.); -фрактал с его

ключевой характеристикой ( $d$  – фрактальная размерность) – предельно упорядоченная, самоподобная и масштабно инвариантная структура (Кантор, Хаусдорф, Мандельброт...).

В энтропийно–фрактальный математический аппарат логично вписывается важный критерий реальных систем GNF – обобщенный фактор неидеальности систем ( $g$ ) (The generalized factor of non-ideality of systems) как термодинамическая характеристика [1,2], связывающая идеальную и реальную модели систем, в которых можно выделить два конкурентных (противоположных по знаку и действию) процесса: порядок (–)  $\leftrightarrow$  хаос (+); притяжение (–)  $\leftrightarrow$  отталкивание (+); кластеризация (–)  $\leftrightarrow$  распад (+) и т.д. GNF ( $g$ ) вводится в классические уравнения, пригодные для изучения идеальных систем, процессов и т.д. с целью использования их для описания реальных систем. При этом сам  $g$  также может выступать в форме *constant*, либо уравнения любой сложности, но с обязательным условием, чтобы кроме единицы оно включало разные по знаку и действию, математически и физически обоснованные, относительные (дольные) характеристики протекающих процессов:  $-\beta_{ord} \equiv 1/n \sum_i^n \beta_i$  и  $\alpha_{nord} \equiv 1/n \sum_i^n \alpha_i$ .

В общем случае  $g$  может быть определен через усредненные доли  $\beta_{ord}$  и  $\alpha_{nord}$  [1,2]:  $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}$ , или через вероятности  $p_i(\alpha, \beta)$  случайных величин  $\alpha, \beta$  противоположных событий  $g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle = p_i(\alpha - \beta)$  Выражение в скобках  $\langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle$  означает либо полную компенсацию противоположно действующих факторов ( $g = 1$ ), т.е. *ideal*, либо преимущественное действие одного из них:  $-\beta_{ord}$  или  $+\alpha_{nord}$ .

GNF при сравнении экспериментальной и теоретической (полученной по классическому уравнению) зависимости четко фиксирует любые отклонения в исследуемой системе от идеальности.

Автор предлагает ввести фактор  $g$  в уравнения, описывающие самоорганизованные структуры существенно неравновесных систем, т.е.

фрактальные структуры, имеющие целый континуум фрактальных размерностей:  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\sum_{i=1}^N p_i^q \varepsilon_i^\tau)^n = c$ , где  $p_i(\varepsilon_i)$  – вероятность образования фрактала генератором  $\varepsilon$  на  $n$ -том уровне самоподобного множества с числом элементов  $(a)$ , равным  $N_i^n$  и множеством показателей  $\tau = \tau(q)$ , формирующим скейлинговое распределение кластеров по размерам с моментом меры разбиения  $q$ .

Связи фрактальных размерностей с энтропиями (Л. Больцмана, Дж. Гиббса, К. Шеннона, А.Н. Колмогорова, А. Реньи, К. Тсаллиса и др.) устанавливаются при рассмотрении предела  $d = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} S(a) / \ln(1/\varepsilon)$ , где в качестве энтропии  $S(a)$  может выступать:  $S^{(B)}$  – Boltzmann,  $S^{(B-G)}$  – Boltzmann-Gibbs,  $S^{(K)}$  – Kolmogorov,  $S^{(R)}$  – Renyi,  $S^{(Ts)}$  – Tsallis ... и дается в форме:  $S(\varepsilon) \approx \ln \varepsilon^{-d}$ , или  $\varepsilon^{-d} \approx e^{S(\varepsilon)}$ .

Согласно [1,2]  $g$  может быть определен отношением термодинамических функций, функционалов, параметров, количеством молей... реального состояния вещества к идеальному. Для энтропийно-мультифрактального анализа дается выражение  $g$  через термодинамическую  $S_{id} = S^{(B)} = -k_B \ln p$  и  $S^{(B-G)} = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i$  или информационную  $S^{(G-H)}$ ,  $S^{(K)}$ ,  $S^{(R)}$ ,  $S^{(Ts)}$  энтропию в форме:  $g = S_{\text{real}} / S_{id}$ , где  $S_{id} \equiv S^{(B)}$ , либо  $S_{id} \equiv S^{(B-G)}$ .

Автор предлагает новые выражения для обобщенных аддитивной и неаддитивной энтропий  $S_g^{(*)}$  с моментом порядка  $g$  меры  $\varepsilon$ -разбиения  $0 < g \leq 2$ , ( $g \neq 0$ ), и модифицированное (с GNF) уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра [3] для многокомпонентной адсорбции по  $i$  компоненту:  $\theta_i = \frac{a_i}{a_{mi}} = \frac{(K_{L,i} p_i)^{1/g}}{(1 + \sum_i (K_{L,i} p_i)^{1/g})}$ .

#### Литература

- [1] Макаревич Н.А. Фактор неидеальности в классических уравнениях для реальных газов и конденсированных систем. // Докл. АН Беларуси, 2016. Т. 60. № 1. С. 94 – 101.  
[2] Макаревич Н.А. Межфазная граница «газ-жидкость-твердое тело»: монография –Архангельск: САФУ, 2018.–411с.

## РАЗРАБОТКА ВИРТУАЛЬНОГО ПРИБОРА ДЛЯ АНАЛИЗА НАЛИЧИЯ МИКРОПОР В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

*Мараева Е.В.*

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, Санкт-Петербург, [jenvmar@mail.ru](mailto:jenvmar@mail.ru)

Программная среда LabVIEW является удобным средством для проектирования измерительных приборов и систем. Она позволяет создавать как программы для управления процессом работы реальных установок по получению наноматериалов, так и виртуальные приборы для обработки экспериментальных данных, получаемых при исследовании каких-либо характеристик. Целью настоящей работы являлась разработка виртуального прибора в среде LabVIEW для исследования параметров микропористой структуры в керамических материалах сравнительным сорбционным методом Синга. В данном методе заложен принцип сравнения эталонного, не имеющего микропор, и исследуемого образца.

В качестве исходных данных использовались результаты исследования процессов адсорбции и десорбции инертных газов на пористых адсорбентах, полученные с помощью прибора серии Сорби (ЗАО «МЕТА», Новосибирск, Россия).

Известно, что для определения внешней удельной поверхности и объема микропор (поры размером менее 2 нм) необходимо использовать сравнительные методы анализа изотерм адсорбции [1]. В общем виде уравнение изотермы адсорбции может быть представлено как сумма ряда слагаемых, отвечающих за протекание разных, взаимно несвязанных сорбционных процессов, например, следующим уравнением:

$$a(h) = a_{\mu}(h) + S \cdot \alpha(h) + a_{kk}(h),$$

где  $a_{\mu}(h)$  – слагаемое, описывающее сорбцию в микропорах;  $S$  – величина поверхности мезопор;  $\alpha(h)$  – слагаемое, описывающее адсорбцию на единице поверхности мезопор;  $a_{kk}(h)$  – вклад вторичного процесса капиллярной конденсации.

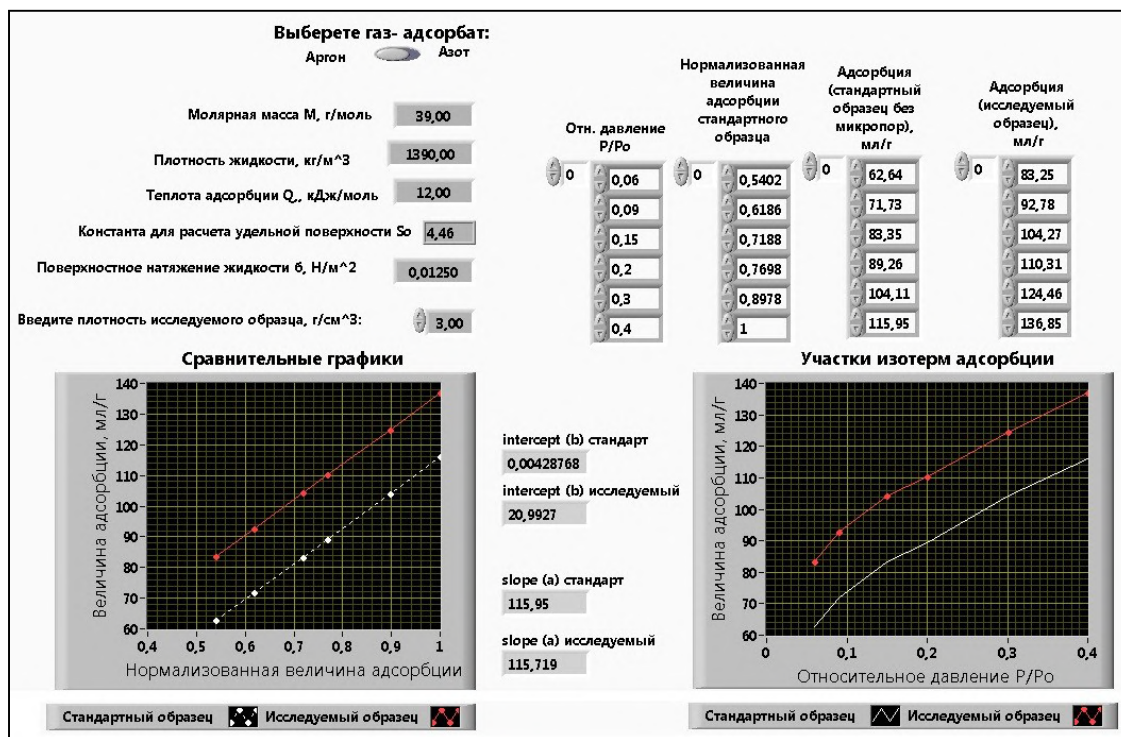
Для азота при относительных парциальных давлениях газа- адсорбата менее 40%, когда капиллярной конденсации ещё не происходит, уравнение принимает следующий вид:

$$a(h) = V_{\mu} + S \cdot \alpha(h),$$

где  $V_{\mu}$ —объем микропор в исследуемом образце.

Индикатором наличия микропор в образце будет величина отсечки зависимости  $a(h)$  от стандартной изотермы адсорбции  $\alpha(h)$  по оси ординат, пропорциональная объему микропор  $V_{\mu}$ .

На рисунках 1,2 представлены изображения фрагментов лицевой панели разработанного виртуального прибора в программе LabVIEW.



*Рис. 1. Лицевая панель виртуального прибора для определения объема микропор.*

<b>Результат исследования:</b>		<b>В исследуемом образце присутствуют микропоры</b>
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц в образце, нм	
412	4,86	
Емкость монослоя ат, моль/г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	
92,29	0,18	

*Рис. 2. Фрагмент лицевой панели виртуального прибора для определения объема микропор.*

Виртуальный прибор, используемый в настоящей лабораторной работе, предназначен для моделирования процессов адсорбции аргона и азота, однако метод может быть расширен и для других газов-адсорбатов. В докладе рассматриваются результаты анализа применительно к керамическим материалам, полученным в УНЛ «Наноматериалы» СПбГЭТУ «ЛЭТИ» [2].

#### Литература

- [1] Гаврилов В.Ю. Физико-химические основы адсорбционного анализа дисперсных и пористых материалов: Учебное пособие. – Новосибирск: Издательство НХТК, 2007. 66 с.
- [2] Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование (лабораторный практикум) // под ред. Мошников В.А., Александровой О.А. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. 248 с.



## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗВИТОЙ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТОСТЬЮ

*Мележик А.В., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», РФ, Тамбов,  
e-mail: [nanotam@yandex.ru](mailto:nanotam@yandex.ru)

Микро- и мезопористые углеродные материалы получают физической или химической активацией различных углеродсодержащих веществ, а также, методом темплатного синтеза. Свойства получаемых активированных материалов определяются природой веществ-предшественников, так же, как и условиями активации. Выбор оптимальных способов и режимов синтеза часто проводится эмпирически, ориентируясь на достижение тех или иных целевых характеристик продуктов. При этом и сами предельно возможные значения тех или иных характеристик зачастую остаются неизвестными, а, следовательно, остается неопределенной возможность усовершенствования технологии.

Расчет показывает, что для углеродных материалов с трубчатыми порами со стенками из сплошных графеновых монослоев предельно возможный удельный объем микропор ( $<2$  нм) равен  $1,2172 \text{ см}^3/\text{г}$  при удельной поверхности  $2434 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для каркасных углеродных структур эти параметры могут быть больше. Что касается предельно возможной удельной поверхности, то для сплошного графенового монослоя она составляет  $2638 \text{ м}^2/\text{г}$ . Считалось, что значения удельной поверхности в диапазоне  $3000\text{-}4000 \text{ м}^2/\text{г}$ , которые нередко встречаются в публикациях, не имеют физического смысла и связаны с неприменимостью метода БЭТ для данных материалов. Однако, как показано в работе [1], для углеродных структур, построенных из перфорированных графеновых слоев, геометрическая поверхность может достигать  $5100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Как показывает наш расчет, для гипотетического материала в виде «войлока», сплетенного из нитевидных молекул поликумулена, удельная геометрическая поверхность может достигать  $6247 \text{ м}^2/\text{г}$ . Можно предположить существование каркасных углеродных структур, для которых удельная



геометрическая поверхность будет приближаться к указанным предельно возможным значениям. Такие материалы до настоящего времени не известны. Однако, известно, что химическая активация разупорядоченного графена, получаемого пиролизом оксида графена, приводит к образованию структур с дырчатыми графеновыми слоями.

Мы предложили некоторые новые подходы к синтезу углеродных материалов с высокими характеристиками удельной поверхности и пористости. Так, при щелочной (KOH) активации полимера, полученного в системе фурфурол-гидрохинон-уротропин, синтезированы микропористые угли с удельным объемом пор по DFT в диапазоне 0,98-1,12 см<sup>3</sup>/г при удельной поверхности около 2000-3000 м<sup>2</sup>/г (по БЭТ и DFT). При этом доля микропор составляет 80-90% от общего объема (микропоры + мезопоры). Таким образом, полученные в данной системе активные угли приближаются к теоретически возможному пределу с точки зрения удельного объема микропор и доли микропор в общей пористости.

Следующая группа синтезированных нами материалов получена с применением декстрина и оксида графена в качестве исходных углеродсодержащих веществ. Их карбонизация и активация гидроксидом калия приводит к мезопористым углеродным материалам с удельной поверхностью по БЭТ 3500-4000 м<sup>2</sup>/г, удельным объемом пор 2-2,3 см<sup>3</sup>/г и долей мезопор около 70% в общей пористости, при средней ширине пор около 3 нм в диапазоне 1-6 нм. В ООО «НаноТехЦентр» создана и работает опытная установка синтеза мезопористых углеродных материалов с производительностью 300-500 г готового продукта за один технологический цикл.

Представляло интерес выяснить, возможно ли подойти к вышеуказанным теоретическим предельным значениям удельной поверхности. С этой целью мы взяли в качестве исходного углеродсодержащего вещества впервые синтезированный нами продукт поликонденсации гексаметилентетрамина в безводной серной кислоте, в структуре которого, как мы предполагаем, имеются поликумуленовые цепочки. Активация этого вещества гидроксидом калия дала активные мезопористые угли с удельной поверхностью по БЭТ в диапазоне 5100-5600 м<sup>2</sup>/г при удельном объеме пор (DFT) 3,1-3,2 см<sup>3</sup>/г, с размером пор

преимущественно в диапазоне 1-6 нм. Можно предположить, что полученные активированные материалы имеют каркасную структуру, гипотетически включающую поликумуленовые цепочки. Когда в состав исходной реакционной смеси дополнительно вводили углеродные нанотрубки Таунит-М, которые создают вторичный углеродный каркас, то получается активированный углеродный материал с порами шириной в диапазоне 1-16 нм при средней ширине около 6 нм.

Реализованная нами в настоящее время опытная технология щелочной активации углеродных материалов допускает доработку в плане как масштабирования, так и снижения стоимости конечного продукта.

#### Литература

- [1] Baburin I.A., Klechikov A., Mercier G., Talyzin A., Seifert G. // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40. Issue 20. P. 6594-6599.

## АДСОРБИРОВАНИЕ СТЕАРАТОВ МЕДИ И ОЛОВА НА СЛЮДЯНОМ ПАКЕТЕ ВЕРМИКУЛИТА

*Мельников А.А.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[melnikoffwork@yandex.ru](mailto:melnikoffwork@yandex.ru)

В работе исследовался слюдяной пакет модифицированного вермикулита. Модифицированный вермикулит является твердой добавкой, улучшающей основные триботехнические характеристики смазочных материалов. Для модифицирования вермикулита применялись ПАВ с целью создания химической активности и повышения полярности смазочного материала поляризующими соединениями, в виде стеаратов солей металлов меди и олова. При этом процесс механоактивации смазочного материала сопровождался воздействием электромагнитного излучения (ЭМИ) и последующем диспергировании на ультразвуковой установке УЗДН-1.

Используя сканирующий электронный микроскоп «Vega-3 TESKAN», получены гранулометрические фотографии частичек модифицированного вермикулита (рис. 1).

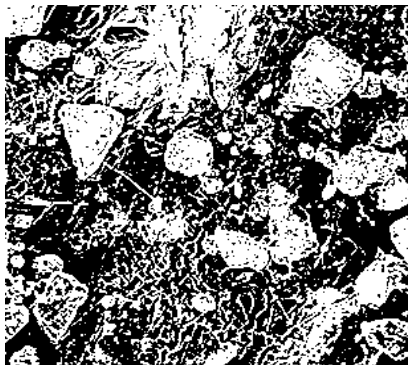


Рис.1. Фотография частичек вермикулита

Дисперсность вермикулита составляет не более 20 мкм. Величина размерности частичек зависит от технологии модифицирования вермикулита, которая заключается в осаждении стеаратов меди и олова на сколы частичек в электромагнитном поле для уменьшения поверхностной энергии связи с последующим измельчением в ультразвуковом диспергаторе. Наличие адсорбированных металлов на поверхностях

вермикулита подтверждено спектральным анализом: например, содержание Cu составляет 0,97% вес.

## **ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СКОРЛУПЫ ОРЕХОВ**

*Меньщиков И.Е., Романов Ю.А., Киселев М.Р., Фомкин А.А., Пулин А.Л.,  
Школин А.В.*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Российская Федерация, Москва, [i.menshchikov@phychе.ac.ru](mailto:i.menshchikov@phychе.ac.ru)

Класс нанопористых углеродных адсорбентов различного происхождения на сегодняшний день является наиболее обширным с позиции разнообразия сфер применения, включая классические процессы, разделения веществ, водо- и газоочистки, использования в медицине и пищевой промышленности. С применением этого класса адсорбентов связывают перспективы прогрессивного метода адсорбционного аккумулирования газов – углеводородов, таких как метан [1] и этан, квантовых – водорода и неона и инертных – ксенона, криптона и т.д. В то же время, развитие технологий требует постоянного совершенствования свойств углеродных пористых материалов и, следовательно, поиска новых видов сырья и технологий синтеза.

Выбор исходного сырья для получения высокоактивных адсорбентов является ключевым этапом при разработке технологии синтеза новых материалов, при этом важны как исходные характеристики прекурсора, влияющие на конечные параметры пористой структуры и степень выхода готового продукта, но также объем и наполняемость сырьевой базы. Сырьевой класс на основе скорлупы орехов различных видов (кокос, грецкий орех, фундук и др.), как было показано во многих работах, является одним из наиболее перспективных по причине малой зольности, стабильной наполняемости сырьевой базы, исходной экологической и биологической чистоты и наличию исходной генетической пористости, которые позволяют

получать активные угли широкого применения от медицины до нефтегазовой промышленности. С экономической точки зрения скорлупа орехов является побочным и бросовым продуктом, подлежащим утилизации, что при правильно построенной цепочке жизненного цикла отхода и его рециклинга с получением новых продуктов обеспечивает переориентацию производства по «зеленому» бережливому типу.

В работе проведен одностадийный синтез углеродных нанопористых адсорбентов с узким распределением пор по размерам на основе сырья растительного происхождения (скорлупа различных орехов) методом газофазной активации в среде  $\text{CO}_2$ . С целью получения пористой структуры адсорбентов, требуемой для разных технологических применений, процесс синтеза оптимизировали путем изменения температуры активации от 750 до 950°C, расхода газа-активатора, скорости нагрева исходного сырья и степени обгара. Пористую структуру, включая объем  $W_0$ , ширину  $X_0$ , распределение микропор по размерам и удельную поверхность  $S_{\text{ВЕТ}}$  образцов исследовали на основе экспериментальных данных адсорбции пара азота при 77 К. Кроме того, образцы подвергали исследованиям рентгеновскими методами на каждой стадии прогрессирующей активации.

Получена серия адсорбентов с объемом пор от 0,3 до 0,6 см<sup>3</sup>/г и шириной пор от 0,8 до 1,3 нм. Предварительные расчеты показали, что лучшие образцы могут быть успешно применены в технологиях, как водоочистки, так и аккумулялирования газов, в частности, метана, особенно для случаев размещения производства на месте добычи или локализации сырья.

*Работа выполнена по государственному заданию с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН. Номер госрегистрации 01201353185.*

#### Литература

- [1] I. E. Men'shchikov, A. A. Fomkin, A. Y. Tsivadze et al. // Adsorption. 2017. Vol. 23, No. 2-3. P. 327–339.

## АДСОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ БЕЗОПАСНОЙ ТРАНСПОРТИРОВКИ НЕФТИ

*Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Королев Н.В.*

Мухин В.М. – АО «Электростальское НПО «Неорганика» E-mail: [victormukhin@yandex.ru](mailto:victormukhin@yandex.ru)

Спиридонов Ю.Я. – ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии» E-mail: [spiridonov@vniif.ru](mailto:spiridonov@vniif.ru)

Королев Н.В. – АО «ТопПром», Новокузнецк (Россия), E-mail: [nvkorolev@mail.ru](mailto:nvkorolev@mail.ru)

В настоящее время применение адсорбционных технологий на основе активных углей (АУ) интенсивно развивается во всем мире, что во многом обусловлено тремя обстоятельствами: они обеспечивают получение в целом ряде производств продукции высокой степени чистоты; способствуют внедрению технологий повышенной интенсивности; что особенно важно, позволяют создавать новые продукты и сферы их применения. С их помощью решается широкий спектр вопросов в газодобыче и газопереработке, новой энергетике (суперконденсаторы), золотодобыче и переработке руд цветных металлов, медицине и здравоохранении, питьевом водоснабжении, обороне страны и освоении космоса, одним словом, во всех сферах экономики России [1].

В то же время АУ играет особую, даже определяющую роль в защите окружающей среды от вредных промышленных выбросов и решении широкого круга вопросов экологической безопасности.

При добыче, транспортировке и переработке нефти и газа возможно возникновение случаев, когда жидкие или газообразные углеводороды попадают в биосферу и требуются меры по защите окружающей среды. Причем здесь возникают особые трудности: жидкие углеводороды достаточно персистентны, а паро- и газообразные — чрезвычайно летучи.

В силу своих физико-химических свойств активные угли (углеродные адсорбенты) могут эффективно применяться для решения экологических проблем в данных отраслях.

Активные угли - это высокопористые твердые вещества, полученные на основе углеродосодержащего сырья, обладающие развитой внутренней

поверхностью от сотен до 2500 м<sup>2</sup>/г и имеющие высокие поглотительные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (воздух, газ, вода, жидкость, почва) [2].

Известно, что одной из причин разрыва заглубленных нефтяных трубопроводов является повреждение их корневой системой растений. Для предотвращения этого поверхность трасс нефтепроводов обрабатывают гербицидами (Арсенал, Оуст и др.). Однако эта технология защиты трубопроводов имеет и отрицательные последствия, обусловленные тем, что гербициды мигрируют с дождевыми и грунтовыми водами на расстояние до 200 м от трассы нефтепровода. Это приводит к поражению деревьев в лесной зоне, а в зоне сельских хозяйств — к угнетению посевов [3]. Нефтетранспортные компании платят штрафы за нарушение экологической обстановки.

Механические способы ликвидации разливов позволяют снизить дозу загрязнения до 10 ПДК, но никак не больше. Очищение почвы до нормы ПДК возможно при использовании АУ по технологии «Агросорб».

Суть применения углеадсорбционных технологий при защите нефтепроводов от поражения сорной растительностью заключается в следующем. Производится регламентная обработка нефтепровода гербицидами. Одновременно по всей трассе нефтепровода на расстоянии 10-12 м производится заделка в почву активного угля «Агросорб» в дозах 50-100 кг/га. При этом мигрирующие с трассы гербициды поглощаются в пористой структуре активного угля и лишаются возможности миграции с почвенными водами и поступления в корневую систему растений. Это позволяет сохранить от поражения деревья и кустарники в лесной зоне, а в районе сельхозугодий сохранить урожай сельхозкультур.

Применение технологии «Гербосорбент», разработанной ВНИИ фитопатологии и АО «ЭНПО «Неорганика», позволяет, с одной стороны, закрепить гербициды на трассе нефтепроводов, не допуская их попадания в сопредельные территории литосферы, а с другой — обеспечивает его пролонгированное действие в течение нескольких лет, снижая кратность обработок. Экономический и экологический эффект в обоих случаях достаточно значим.

Нефтяной и нефтехимической отраслям России требуется около 14 500 т в год АУ различных марок (в том числе в качестве носителей катализаторов). Это составляет около 20 % общей потребности нашей страны в АУ и почти 50 % доли импортируемых углеродных адсорбентов.

Таким образом, скорейшая организация новых производств АУ в Российской Федерации на базе отечественного каменноугольного сырья (прежде всего Кузбасса), безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению эффективной защиты окружающей среды, что соответствует концепции устойчивого развития.

Литература:

- [1] *Sonthimer H., Crittenden J., Summers R.* Activated Carbon for Water Treatment. DVGW. — 2nd Ed. — Karlsruhe, 1988. — 722 p.
- [2] *Мухин В.М., Клушин В.Н.* Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие. — М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. — 308 с.
- [3] *Глинушкин А.П., Соколов М.С., Торопова Е.Ю.* Фитосанитарные и гигиенические требования к здоровой почве. — М.: Агрорус, 2016. — 287 с.

**СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЧИСТКИ  
СТОЧНЫХ ВОД АО «МОСКОКОС» АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ИЗ  
ОТХОДОВ ОБОЛОЧЕК СЕМЯН МАНГО И ДРЕВЕСИНЫ  
ЖЕЛЕЗНОГО ДЕРЕВА**

***Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Зубахин Н.П.,  
Нистратов А.В., Клушин В.Н.***

Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Зубахин Н.П. – Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва, e-mail: [klouch@muctr.ru](mailto:klouch@muctr.ru)

Нистратов А.В., Клушин В.Н. – АО «Москокс», Россия, Московская область, Ленинский район, г. Видное

В Республике Союз Мьянма образуются многотоннажные углеродсодержащие отходы разделки древесины пуинкадо - железного дерева (ЖД) в лесопильных, деревообрабатывающих, мебельных и смежных производствах и оболочек семян манго (ОСМ) в общем объеме



отходов пищевых и консервных предприятий [1, 2]. Это обстоятельство обуславливает ряд экологических и экономических проблем. Имеющиеся в доступной научно-технической и патентной литературе публикации свидетельствуют о принципиальной возможности переработки таких отходов с использованием различных приёмов активации и получением качественных углеродных адсорбентов [3, 4].

Рациональное использование отходов древесины ЖД с названной целью возможно путем их пиролиза и активации его зауглерожденного продукта водяным паром [5]. Наряду с этим совершенствование свойств полученных активных углей может быть обеспечено их модифицированием тиомочевинной с последующим пиролизом импрегната. К аналогичному результату приводит и переработка ОСМ химической активацией с хлоридом цинка. В табл. 1 охарактеризован ряд стандартных показателей активных углей названной переработки – суммарной пористости по воде  $V_{\Sigma}$ , объемов сорбирующих пор  $V_s$  по парам  $H_2O$ ,  $CCl_4$  и  $C_6H_6$ , величин поглощения йода (J) и красителя метиленового голубого (МГ) из их растворов, значений влажности (W), зольности (A), прочности при истирании (П) и насыпной плотности ( $\rho$ ).

Таблица 1. Физико-химические показатели активных углей

Активный уголь	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{sH_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{sCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{sC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /г	J, %	МГ, мг/г	Выход*, %	W, %	A, %	П, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
МАУ	1,61	0,15	0,68	0,75	97	234	11	1,4	5	60	0,17
ХцАУ	1,01	0,32	0,34	0,35	98	145	33,4	0,2	8,5	97	0,22

\*по отношению к сырью, МАУ - модифицированный активный уголь на базе ЖД, ХцАУ - хлорцинковый активный уголь на основе ОСМ

Согласно информации, представленной в табл. 1, уголь ХцАУ по общей пористости, поглощению  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ , и МГ, а также величине зольности несколько уступает углю МАУ, но превосходит его по значению выхода, поглощению паров воды и прочности зерен.

В сточных водах (СВ) АО «Москокс» по данными [6] содержание нефтепродуктов и фенолов примерно в 20-1700 и 6-160 раз соответственно превышает регламентируемые величины. В этой связи, несмотря на небольшие в целом содержания нефтепродуктов (0,19-7,95 мг/л) и фенолов (0,004–1,693 мг/л), именно их удаление из стоков представляет

приоритетную для предприятия задачу. Активные угли промышленного производства представляют собой достаточно дорогостоящие продукты, использование которых для извлечения загрязняющих веществ, находящихся в воде в низких концентрациях, в силу закономерностей сорбционного равновесия требует повышенных расходов этих адсорбентов. Это обстоятельство определяет целесообразность оценки рациональности использования охарактеризованных выше активных углей для очистки названных стоков АО «Москокс».

Доставленный образец стока характеризовало содержание 681 и 423 мг/л сухого и прокаленного остатков соответственно и органического углерода (ОУ) 84 мг/л. Результаты анализа сепарированных от угля фракции 0,25–0,5 мм проб суспензии, отобранных во время перемешивания фаз (20 °С,  $Re_M \approx 2500$ ) и подвергнутых термической обработке, с использованием хроматографа ЛХМ-8МД, обеспечивавшего разделение полученных смесей воздуха и  $CO_2$  в результате окисления органических примесей СВ, иллюстрируют зависимости, представленные на рис. 1.

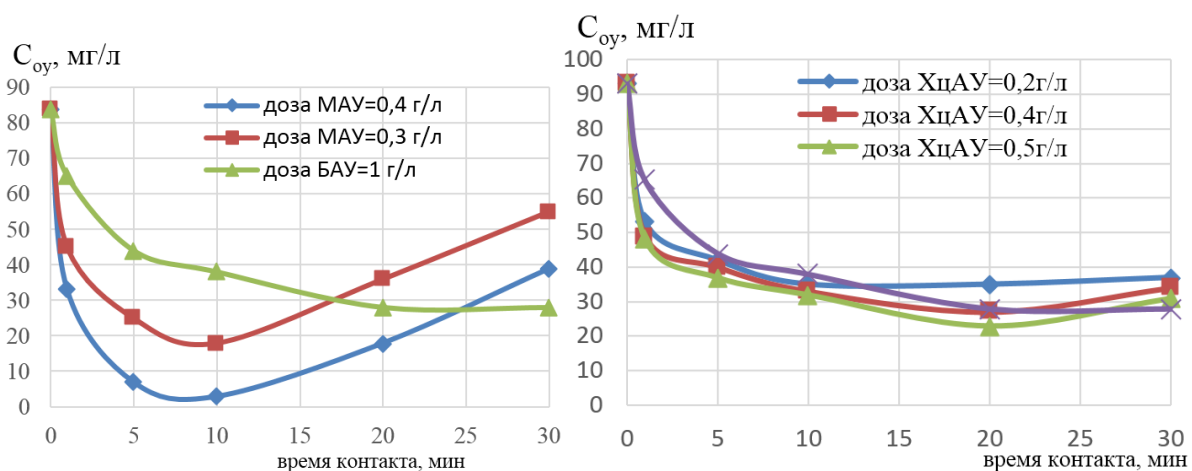


Рис. 1. Сопоставительная кинетика очистки стока активными углями на базе древесины ЖД и березы (а) и ОСМ (б)

Данные рис. 1 указывают на необходимость ограничения длительности обработки стока при перемешивании примерно 10-ю и 20-ю минутами для МАУ (а) и ХцАУ (б) соответственно, так как большая длительность обуславливает возрастание содержания в воде ОУ. Это обстоятельство, отмеченное в ряде публикаций, посвященных углеадсорбционной

обработке многокомпонентных стоков, связывают с явлением вытеснительной (конкурентной) адсорбции, развивающимся в течение обычно небольшого времени контакта фаз при перемешивании [6, 7]. При этом для угля БАУ такое явление в изученный отрезок времени выражено крайне слабо, а обеспечиваемая им глубина очистки даже в существенно большей дозе ниже таковой для углей МАУ и ХцАУ. Таким образом, последние в сравнении с промышленным активным углем марки БАУ конкурентоспособны, как с позиции обеспечиваемой глубины очистки охарактеризованных стоков, так и в экономическом плане, обусловленном существенно меньшими дозами их потребления для обработки этих объектов.

#### Литература

- [1] Forest resources of Myanmar [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.timbertradeportal.com/countries/myanmar/> (дата обращения: 01.08.2018).
- [2] Department of Agriculture (DOA). Ministry of Agriculture and Irrigation, Department of Agriculture, Myanmar Horticultural Crops Production Report (2010-2011) [Электронный ресурс] URL: [http://www.fao.org/fileadmin/user\\_upload/faoweb/docs/MM3/Statements/Myanmar.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/faoweb/docs/MM3/Statements/Myanmar.pdf) (дата обращения: 27.10.2018).
- [3] Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов / Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
- [4] Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G.. // Journal of Applied Science and Technology, 2014, vol. 19, № 1 и 2, pp. 43-48.
- [5] Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт и др. // Химическая промышленность сегодня, 2018, № 4, с. 28-34.
- [6] Зубахин Н.П., Клушин В.Н., Старостин К.Г., Нистратов А.В. // Кокс и химия, 2015, № 2, с. 39-43.
- [7] Кельцев А.В. Исследование процесса очистки сточных вод коксохимического производства углеродистыми сорбентами. Автореферат дисс. к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. – 16 с.

## ПОВЕДЕНИЕ ИОНА Fe(III) НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

*Нгуен Чунг Тхуй, Муравьев А.С., Яковлева А.А.*

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, г. Иркутск, e-mail: [nguyentrungthuy\\_irk@mail.ru](mailto:nguyentrungthuy_irk@mail.ru)

Многие промышленные процессы загрязняют окружающую среду ионами различных металлов, которые опасны и вредны для здоровья. Пески по берегам рек и морей являются объектами, которые оказываются непосредственно подверженными загрязняющим воздействиям.

Мы представляем результаты изучения поведения иона Fe(III) в водных суспензиях песков, которые отобраны в различных областях Вьетнама (табл. 1).

Таблица 1. Краткая характеристика образцов вьетнамских песков

Тип песка	Месторождение	Содержания, % (масс.)	
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
А	Берег реки Хонг (север страны)	98,38	1,62
Г	Берег залива Бакбо (провинция Хатинь)	98,99	1,01
К	Берег реки Тхачхан (центральная часть страны)	89,11	10,89
Б	Берег реки Тхубон (центральная часть страны)	89,93	10,07

Цель работы: оценка адсорбционной и экозащитной способности песков, отобранных в зонах активно развитой инфраструктуры Вьетнама.

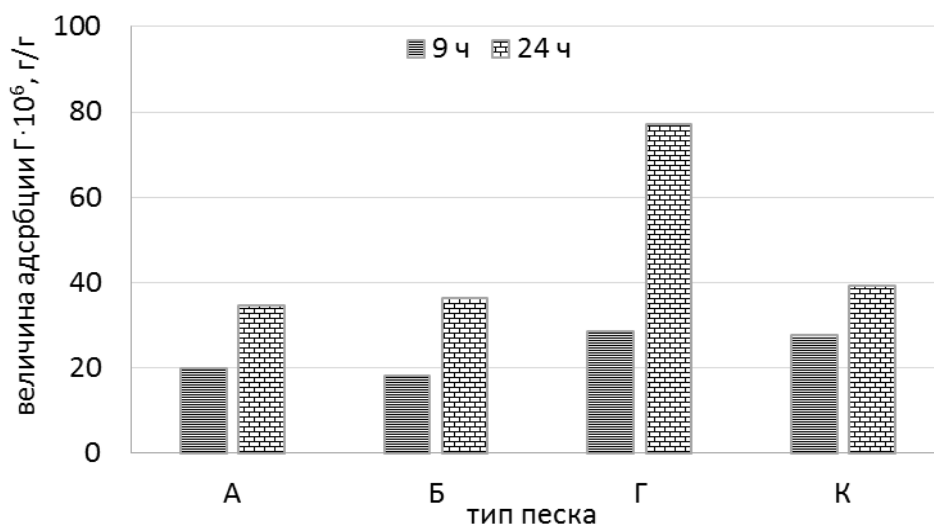
Были изучены адсорбционные способности песков статическим методом: 25 мл раствора Fe(III) известной концентрации с 1 г песка помещали в колбу при комнатной температуре ( $20 \pm 1$  °C). Через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа. Измерение концентрации раствора Fe(III) проводили на спектрофотометре КФК-3 с раствором сульфосалициловой кислоты [1].

Рассчитывали величину адсорбции [2]:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_\tau}{m} V,$$

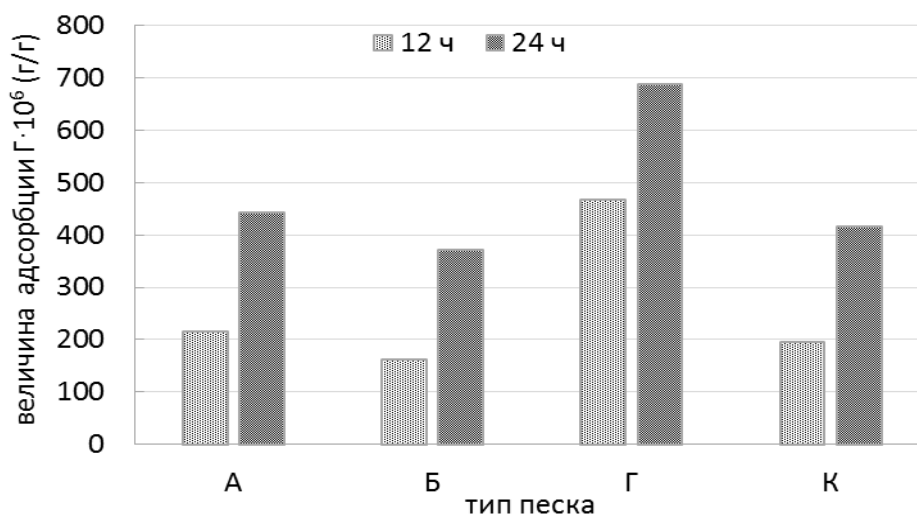
где  $C_0$  – исходная концентрация раствора Fe(III);  $C_\tau$  – концентрация раствора Fe(III) через определенные промежутке времени;  $m$  – масса песка;  $V$  – объём раствора Fe(III).

Полученные результаты показаны на рис. 1.



**Рис. 1.** Динамика адсорбции иона Fe(III)

На рис. 2 представлены результаты с раствором Fe(III) в среде соляной кислоты.



**Рис. 2.** Адсорбция иона Fe(III) в среде соляной кислоты

Видно, что количество железа, адсорбированного на поверхности песчаных включений, растет неравномерно для различных типов песков. Песок Г имеет максимальную адсорбционную, а значит, удерживающую по отношению к ионам железа способность. Пески А, Б и К имеют приблизительно одинаковые свойства.

На наш взгляд, в обнаруженной закономерности основное значение имеет дисперсность песков, песок Г относится к наиболее мелким, основная масса частиц имеет средний размер  $0,1875 \pm 0,0025$  мм.

#### Литература

- [1] Анциферов Е.А., Бегунова Л.А., Дударева Г.Н. // Физико-химические методы анализа. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ. 2017. – 128С.
- [2] Яковлева А.А., Во Дай Ту, Чыонг С. Н.. Нерудные минералы Иркутской области как объект коллоидно-химических исследований. Журнал «В мире научных открытий». 2010. № 4 (10). Часть 15. С. 129 – 132.

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ ИЗОМЕРОВ НИТРОФЕНОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В УСЛОВИЯХ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ В СРЕДЕ 2-ПРОПАНОЛ-ВОДА С ДОБАВКАМИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ**

*Немцева М.П., Петухова Е.А.*

ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,  
г. Иваново, nemtseva@isuct.ru.

Неотъемлемой стадией любой гетерогенно-каталитической реакции является абсорбция реагентов на поверхности контакта. Адсорбционная способность нитрогруппы на поверхности скелетного никеля значительно влияет на ее реакционную способность по отношению к адсорбированному водороду, а значит и на скорость жидкофазной гидрогенизации замещенных ароматических нитросоединений. Однако, данные по закономерностям адсорбции органических соединений, а также количественные характеристики этого процесса на катализаторах гидрогенизации из растворов в литературе практически отсутствуют.

Цель работы заключалась в разработке и апробации методики проведения адсорбционного эксперимента в условиях каталитической гидрогенизации замещенных нитробензолов на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола. Объектами данного исследования являются изомеры нитрофенола, продукты гидрогенизации которых применяются в качестве основы для синтеза пептидных димеров и фармацевтических препаратов. различных замещенных нитробензолов в водно-органических средах.

Адсорбционный эксперимент проводился при атмосферном давлении водорода при температуре 303 К. Раствор нитрофенола при периодическом встряхивании выдерживался в присутствии катализатора. Анализ реакционной массы проводился с помощью жидкостной и тонкослойной хроматографии, а также спектрофотометрии. С помощью этих методов было зафиксировано присутствие в реакционной смеси исходного нитросоединения и аминифенола. Хроматографических пиков и пятен возможных побочных и промежуточных продуктов гидрогенизации обнаружено не было. Таким образом, в ходе адсорбционного эксперимента наблюдалось образование соответствующего изомера аминифенола, вероятно за счет гидрогенизации нитрофенола с участием адсорбированного на поверхности катализатора водорода и частично с участием водорода из газовой фазы. При этом убыль концентрации исходного вещества не совпадало с прибылью продукта реакции, что в первую очередь связано с адсорбцией нитросоединения. Экспериментально установлено, что адсорбционная способность и величина адсорбции аминифенолов значительно меньше, чем нитросоединений. При расчете величины адсорбции изомеров нитрофенола по опытным данным учитывалась убыль их концентрации за счет гидрогенизации до аминифенолов.

В таблице приведены величины адсорбции изомеров нитрофенола (моль/кг<sub>кт</sub>) в среде 2-пропанол-вода с добавками кислоты и основания.

Растворитель	Изомер нитрофенола		
	<i>орто-</i>	<i>мета-</i>	<i>пара-</i>
2-пропанол–вода (0.68 м.д.)	0,54	0,64	0,33
2-пропанол-вода +CH <sub>3</sub> COOH (0.17 M)	0,31	0,13	0,02
2-пропанол-вода +NaOH (0.01 M)	0,16	0,18	0,19

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что наибольшую абсорбционную способность изомеры нитрофенола проявляют в растворителе 2-пропанол-вода. Введение в состав жидкой фазы полярных добавок приводит к снижению величины адсорбции. Разработанный метод проведения адсорбционных исследований может применяться для получения величин адсорбции и других характеристик процесса адсорбции замещенных нитробензолов в условиях жидкофазной каталитической гидрогенизации.

### СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА НА ГРАФЕНЕ И В ПОРАХ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА

*Нескоромная Е.А., Мкртчян Э.С., Мележик А.В., Бураков А.Е.,  
Бабкин А.В., Ткачев А.Г.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», РФ, г. Тамбов,  
e-mail: [nanotam@yandex.ru](mailto:nanotam@yandex.ru)

Наночастицы оксидов переходных металлов, иммобилизованные на графене или в порах углеродной матрицы, представляют интерес в качестве эффективных адсорбентов, катализаторов, фотокатализаторов, электрокатализаторов, электродных материалов для химических источников тока, сенсоров. Мы разработали методы синтеза нанокompозитов типа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/графен, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/мезопористый углерод, и



исследовали некоторые их свойства. В качестве исходных веществ применяли оксид графена (ОГ) и мезопористый углерод (МПУ), опытное производство которых налажено в ООО НаноТехЦентр (Тамбов). ОГ применяли в виде водной дисперсии с содержанием сухого вещества 1%. МПУ характеризовался удельной поверхностью 3500 м<sup>2</sup>/г по БЭТ и 2900 м<sup>2</sup>/г по DFT, удельным объемом пор 2,20 см<sup>3</sup>/г и распределением пор по диаметрам преимущественно в диапазоне 1-6 нм при среднем диаметре около 3 нм (N<sub>2</sub> on carbon at 77K, slit/sylindr. pore, NLDFT equilibrium model).

Для синтеза нанокомпозитов Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/графен водную дисперсию оксида графена смешивали с раствором ацетата железа (3) и при перемешивании нагревали, в результате чего происходил гидролиз ацетата железа и частицы гидроксида железа (3) осаждались на слоях оксида графена, которые затем восстанавливали до графена аскорбиновой кислотой. В полученном в виде водной пасты продукте воду замещали на изопропанол и проводили обработку в среде сверхкритического изопропанола. В результате получили очень легкий аэрогель, который притягивался магнитом, что свидетельствовало о превращении в данных условиях гидроксида железа в магнетит. Это подтверждается дифрактограммами полученных образцов.

Полученные образцы нанокомпозиционных материалов обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам металлов и органическим красителям. Для примера, в таблице приведены данные по адсорбции красителей Метилового Оранжевого (МО) и Метиленового Синего (МС). Как видно, высушивание гидрогеля в обычных условиях приводит к резкому падению удельной поверхности по сравнению с аэрогелем, полученным обработкой в сверхкритическом изопропанол.

В плане применения в катализе представляло интерес разработать способ получения наночастиц магнетита, иммобилизованных в порах мезопористого углерода. В данном случае непосредственное осаждение гидроксида железа из раствора неприемлемо, поскольку он оседает в виде отдельной фазы. Чтобы обойти это осложнение, мы проводили взаимодействие МПУ с водным раствором соли железа при рН, температуре и в течение времени, при которых осаждения гидроксида железа не происходило, но получались полиядерные ионы железа, которые, как мы предполагаем, адсорбировались в порах МПУ прежде чем образовать

осадок гидроксида железа. Затем продукт отфильтровывали, промыли водой, поменяли воду на изопропанол и провели обработку в среде сверхкритического изопропанола. В результате получили образцы мезопористого углерода, содержащие 20-25% масс.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , притягивающиеся магнитом.

Образец и пред- обработка	Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Адсорбционная емкость, $\text{мг}/\text{г}$ адсорбента	
		МО	МС
$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{графен}$ (гидрогель)	-	1460	1321
		(в пересчете на сухое вещество)	
$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{графен}$ (высушен $110^\circ\text{C}$ )	110	122,6	1206
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{графен}$ (аэрогель, сверхкритич. изопропанол)	782	1342	1291

Таким образом, обработка наночастиц гидроксида железа (3), иммобилизованных на углеродных носителях, сверхкритическим изопропанолом приводит к частичному восстановлению железа с образованием магнетита.

Теоретически, иммобилизация наночастиц магнетита в порах МПУ позволит получать эффективные катализаторы различных процессов. Учитывая способность наночастиц оксидов и гидроксидов железа к адсорбции различных ионов металлов, таким путем возможен синтез разнообразных катализаторов, содержащих наночастицы оксидов нескольких переходных металлов в порах мезопористого углерода.

*Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства науки и высшего образования № 16.1384.2017/ПЧ*

## СОРБЦИЯ ИОНОВ Cu(II) МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИСАХАРИДНЫМ СОРБЕНТОМ

*Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Афонина И.А., Карасева Е.Н.,  
Афонина Н.Е.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
e-mail: [tatianaenik@mail.ru](mailto:tatianaenik@mail.ru) ; [kozlov@isuct.ru](mailto:kozlov@isuct.ru) ; [afon\\_ii71@mail.ru](mailto:afon_ii71@mail.ru) ;  
[evgeniakaraseva98@mail.ru](mailto:evgeniakaraseva98@mail.ru) ; [afoninanat2017@yandex.ru](mailto:afoninanat2017@yandex.ru)

Разработка новых сорбционных материалов на основе отходов и побочных продуктов агропромышленного комплекса для очистки питьевой воды и сточных вод представляет большой интерес в плане создания ресурсосберегающих технологий. Биосорбция является перспективным методом выделения тяжелых металлов из водных растворов благодаря эффективности и простоте регенерации сорбентов. Достоинствами полисахаридных сорбентов являются их низкая стоимость, надежность, биоразлагаемость, нетоксичность, удобство в эксплуатации и утилизации возможность использования для очистки питьевой воды и различных пищевых систем [1]. Однако такие сорбенты обладают недостаточно высокой сорбционной емкостью, поэтому их модифицируют различными способами – химическими, физическими, биохимическими [2, 3].

Целью работы является модификация вторичного целлюлозосодержащего сырья для получения эффективных и безопасных сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

В качестве объекта исследования было выбрано короткое льняное волокно, представляющее собой вторичный продукт переработки льняной промышленности следующего состава, %: (целлюлоза (75 - 78), гемицеллюлоза (9,4 - 11,9), лигнин (3,8), пектиновые вещества (2,9-3,2), воскообразные вещества (2,7), азотсодержащие вещества в расчете на белки (1,9 - 2,1), минеральные вещества (1,3 - 2,8) [4].

Выбранное в качестве полимерного сорбента льняное волокно содержит карбоксильные группы, способные связывать ионы металла. Однако, как показали проведенные исследования, концентрация таких сорбционно-активных групп на поверхности сорбента невелика. С целью

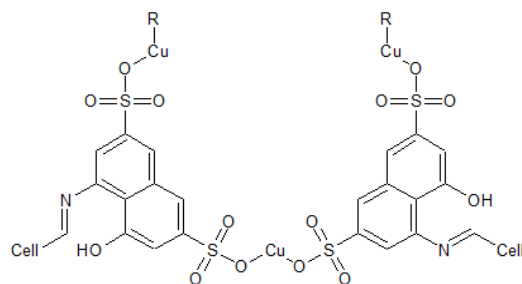
улучшения сорбционных свойств льняное волокно было подвергнуто окислению метаперйодатом натрия [5] с последующей обработкой 1-амино-8-гидроксинафталин-3, 6-дисульфокислотой (АГДС).

Для полученного материала были исследованы равновесно-кинетические характеристики по отношению к ионам меди. Согласно экспериментальным данным, время достижения равновесия в системе «водный раствор сульфата меди – модифицированный сорбент» сокращается с 15 мин для нативного волокна льна до 5 мин для льняного волокна, модифицированного АГДС- кислотой. Обработка кинетических данных в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков позволило установить, что наиболее корректно кинетика сорбции описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка.

Для определения предельной сорбционной емкости модифицированного льняного волокна были получены изотермы сорбции катионов Cu (II) из водного раствора CuSO<sub>4</sub>.

Обработка изотермы сорбции в линейных координатах уравнения Ленгмюра, выполненная методом наименьших квадратов, показала применимость этого уравнения для формального описания сорбции ионов Cu (II) из водных растворов (коэффициент корреляции R = 0,99) и позволила графически определить величину предельной сорбции, которая составила 1,75 моль/кг.

Рост сорбционных характеристик льняного волокна, модифицированного АГДС- кислотой, объясняется появлением в процессе обработки в структуре волокон новых функциональных групп, способных эффективно связывать ионы тяжелых металлов, что подтверждается ИК-спектрами образцов нативного и модифицированного льняного волокна (рис. 1).



**Рис. 1.** Комплексная структура, образующаяся при хемосорбции ионов меди целлюлозосодержащим сорбентом

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00221.*

Литература

- [1] Nikiforova T.E., Kozlov V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. № 3. P. 399-424.
- [2] Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Bagrovskaya N.A., Rodionova M.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80. № 2. P. 236–240.
- [3] Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Kozlov V.A., Natareev S.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. V. 81. № 7. P. 1175-1179.
- [4] Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: учебник для вузов в 3-х томах. Том 1. Теоретические основы технологии. Волокна. Загрязнения. Подготовка текстильных материалов. М.: РосЗИТЛП, 2000. - 436 с.
- [5] Никифорова Т.Е., Козлов В.А. // ЖОХ. 2011. Т. 81, Вып. 10. С. 1683-1689.

**КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОФОБНОГО  
КАРБОНАТНОГО ШЛАМА В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ  
ВОДНЫХ СРЕД ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

***Николаева Л.А.***

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», 420066, Россия, Казань, e-mail [larisanik16@mail.ru](mailto:larisanik16@mail.ru)

Предприятия химической и нефтехимической отраслей промышленности являются основными источниками загрязнения поверхностных и сточных вод нефтепродуктами (НП). В настоящее время все чаще отмечается нефтяное загрязнение водной среды при сбросах сточных вод предприятиями, при промывке промышленного оборудования и др. Кроме того, загрязнение окружающей среды нефтью и НП происходят при авариях судов в море; во время добычи, переработки и транспортировки нефти.

Для очистки водных сред от нефтяных загрязнений применяются различные методы: механические, термические, физико-химические,

биологические. Одним из эффективных методов является адсорбционный метод.

В ранних работах [1] на основе карбонатного шлама химводоподготовки ТЭС разработан гидрофобный карбонатный шлам для очистки водных сред от нефтяных загрязнений – «ГКШ».

Экспериментальные исследования проводились с использованием шлама Казанской ТЭЦ-1. Проведен рентгенографический качественный фазовый анализ шлама на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker:  $\text{Ca}_3\text{CO}_3$  – 72%, брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – 9%, портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2 < 1\%$ , кварц  $\text{SiO}_2$  – 0,5%, остальные прочие вещества – 17,5%. Сорбционный материал получается модифицированием порошкообразного шлама химводоподготовки (влажность шлама  $W = 3\%$ , размер фракции частиц  $r = 0,01 \div 0,05$  мм) 100%-й отходом деструкции силоксановых каучуков (ДСК) – кремнийорганической жидкостью [2] при объемном соотношении жидкой и твердой фаз 1:5 (смеси шлама). Термообработка проводится при  $150^\circ\text{C}$  в течение 60 минут до установления постоянной массы.

При оценке эффективности гидрофобного сорбционного материала экспериментально определены его нефтеемкость по отношению к чистым нефтепродуктам, которая составила: по бензину – 1,37 г/г, дизельному топливу – 1,39 г/г, турбинному маслу – 1,46 г/г, нефти Шийского месторождения – 0,95 г/г. Среднее время наступления адсорбционного равновесия составляет 5–7 минут, прочность на истирание – 68%, суммарный объем пор –  $0,57 \text{ см}^3/\text{г}$ ., плавучесть – 98%, водопоглощение – 0,9%, насыпная плотность –  $0,54 \text{ г/см}^3$ .

Определен краевой угол смачивания, который составил –  $115^\circ\text{C}$ .

Проведен лабораторный эксперимент по использованию «ГКШ» для очистки водной среды от нефтяного загрязнения. 0,06 г «ГКШ» помещается в емкость с водой объемом  $1 \text{ дм}^3$ , которая искусственно загрязнена нефтью. Время контакта «ГКШ» с нефтью – 24 часа, при этом значение общей исходной концентрации НП –  $100 \text{ мг/дм}^3$ , площадь нефтяного пятна –  $39,5 \text{ см}^2$ . Спустя 24 часа «ГКШ», насыщенный НП, собирается с водной поверхности. Определено, что остаточная концентрация НП составила  $0,08 (\pm 0,003) \text{ мг/дм}^3$ . При этом, эффективность очистки от нефтяных загрязнений «ГКШ» составила более 90 %.

Для определения эффективности очистки водной среды от НП в натуральных условиях проведен эксперимент по удалению нефти толщиной слоя 5 мм на пруду-отстойнике АО «МЦБК». Исследования проводились с использованием рамки из пенополистирола размером 40×20 см, которая обтянута полимерной тканью и пропитана отходом ДСК. На основании проведенных лабораторного и натурного экспериментов разработана принципиальная схема очистки пруда-отстойника от нефти и НП «ГКШ», которая включает следующие стадии: концентрирование нефтяного загрязнения; распыление «ГКШ»; сбор насыщенного «ГКШ»; утилизация отработанного «ГКШ».

Для локализации нефтяного загрязнения используются заградительные боны постоянной плавучести, марка бонов подбирается в зависимости от размера нефтяного загрязнения. Для нанесения «ГКШ» в область локализованных НП используется автономный распылитель РС-1. В реальных условиях сложно определить количество «ГКШ», которое необходимо для полного поглощения НП, поэтому «ГКШ» распыляется с избытком. Согласно проведенному лабораторному эксперименту время контакта «ГКШ» с НП до его полного насыщения составляет 30 минут. Отход ДСК придает гидроизолирующий эффект «ГКШ» и снижает риски потопления насыщенного НП «ГКШ» до минимума. Насыщенный «ГКШ» полностью остается на поверхности и легко собирается нефтесборщиком НП-2.

Насыщенный НП «ГКШ» предлагается использовать в качестве вторичного энергетического ресурса при сжигании на котельной АО «МЦБК».

#### Литература

- [1] Николаева Л.А., Хамзина Д.А. Исследование шлама химводоподготовки в качестве нефтяного сорбента при очистке водных объектов // Вестник технологического университета. 2018. Т.21, №2. С. 200-204.
- [2] Палютин Ф.М., Бабурина В.А., Ромахин А.С. Применение кремнийорганической жидкости «Силор» в нефтедобывающей промышленности // Вестник Казанского технологического университета. №2. С.114-116.

## **ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ФЕНОЛОВ**

*Николаева Л.А., Айкенова Н.Е.*

Казанский государственный энергетический университет, Российская Федерация,  
г. Казань, [twrpx99@mail.ru](mailto:twrpx99@mail.ru)

Нефтехимической и нефтеперерабатывающие промышленные предприятия в большом объеме потребляют природную воду. Вода используется для технологических операций, приготовления растворов, необходимых для выработки продукции, нагревания и охлаждения, промывки технологического оборудования. В сточных водах этих предприятий содержится широкий спектр растворенных в воде органических веществ, в том числе нефтепродуктов и фенолов. При отсутствии на предприятиях очистки сточных вод значительно возрастает антропогенная нагрузка на окружающую среду, которая связана с характером промышленной деятельности предприятия.

Традиционно используемые технологические схемы и очистные оборудования, используемые для очистки сточных вод от фенолов на большинство действующих предприятиях к настоящему времени морально и физически устарели, и не обеспечивают высокие требования к качеству очищаемой воды. Поэтому усовершенствование технологий очистки сточных вод от фенола с использованием эффективных комплексных решений, позволяющих достичь нормальных требований к качеству очищаемой воды при всей совокупности сопутствующих фенолу загрязнений, является актуальной и имеет научное и практическое значение.

В статье предлагается адсорбционная технология очистки сточных нефтесодержащих вод ТОО «Актобе нефтепереработка» многотоннажным отходом энергетики - шламом химводоподготовки (ХВП), образующимся при известковании и коагуляции на стадии предварительной очистки сырой воды.

Шлам ХВП – отход, который образуется на водоподготовительной установке тепловых электрических станций. Экспериментальные



исследования проводились с карбонатным шламом Казанской ТЭЦ-1 (влажность-3%). Высушенный шлак представляет собой мелкодисперсный порошок от светло-желтого до бурого цвета. В процессе исследования использовали фракцию с размером частиц 0,09-0,05 мм рентгенографический качественно-фазовый анализ шлама на дифрактометре P8 ADVANCE фирмы Bruker показал следующий химический состав: кальция  $\text{CaCO}_3$ -73%, брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  - 8%, портланд  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - 1%, кварц  $\text{SiO}_2$  – 0,4%, остальные прочие вещества – 17,6%.

В работе [1] карбонатный шлак рассматривают как сорбционный материал для очистки сточных вод (СВ) промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов.

В статье рассмотрена принципиальная возможность очистки сточных вод от фенолов сорбционным материалом, разработанным на основе шлама ХВП. В ранних работах [2] определены технические характеристики и адсорбционная емкость материала по эмульгированным и растворенным нефтепродуктам нефти Шийского месторождения.

Влагоемкость шлама ХВП-57%, что подтверждает его высокую гидрофильность и плохую смачиваемость неполярными соединениями. Поэтому для увеличения адсорбционной емкости и смачиваемости неполярными соединениями, на основе мелкодисперсного шлама разработан и исследован гидрофобный гранулированный сорбционный материал.

В качестве связующего использовалось жидкое натриевое стекло. После термообработки формируются гранулы с диаметром частиц 0,5-2,5 мм посредством окатывания. Для выбора оптимальных условий изготовления гранул материала проведены исследования зависимости суммарного объема пор и удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама. Максимальное значение суммарного объема пор и удельной поверхности достигается при температуре – 700<sup>0</sup>С. Определение удельной поверхности гранул материала проводилось с помощью порометра «Сорби-М» путем сравнения объемов газа – азота (адсорбат), сорбируемого гранулами стандартного сорбента – силикагеля.

*Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№13.6384.2017/БЧ).*

Литература:

- [1] Лупейко Т.Г., Баян Е.М., Горбунова М.О. Исследование техногенного карбонатосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II)/ Т.Г.Лупейко, Е.М. Баян, М.О. Горбунова. Журнал прикладной химии, 2004. 1.77, №2, с.87-91
- [2] Николаева Л.А., Голубчиков М.А. Очистка производственных сточных вод от нефтепродуктов модифицированными сорбционными материалами на основе карбонатного шлама/ Водоснабжение и санитарная техника- 2016 - №11. С. 50-57
- [3] Шумяцкий, Ю.И. Адсорбционные процессы: учебное пособие. – М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. – 164 с.

## **ПОЛИМЕРНЫЕ И ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ГИПЕРХОЛЕСТЕРИНЕМИИ**

***Осипенко А.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А.***

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия, Санкт-Петербург, e-mail: [osipeno4kalex@mail.ru](mailto:osipeno4kalex@mail.ru)

Разработка методов синтеза сорбентов, которые селективно сорбируют холестерин (ХС), является актуальной задачей в области создания новых высокоселективных гемосорбентов для лечения атеросклероза и гиперхолестеринемии. Эти болезни обусловлены повышенным уровнем ХС, триглицеридов, липопротеидов низкой и очень низкой плотности (ЛПНП) или атерогенных липопротеидов, а также низким содержанием в крови антиатерогенных липопротеидов высокой плотности. Для больных с гомозиготной формой семейной гиперхолестеринемии наиболее эффективным лечением является эфферентная терапия, в ходе которой селективное удаление ХС и ЛПНП из крови больного осуществляется путем гемосорбции или ЛПНП-афереза на иммуноаффинных сорбентах [1].

Молекулярный импринтинг является современным методом создания высокоселективных сорбентов. Молекулярно импринтированные сорбенты

(МИС) представляют собой синтетические материалы, которые селективно взаимодействуют с целевой молекулой в присутствии близких по химической структуре соединений. Эти материалы получают при полимеризации функционального мономера и сшивающего агента в присутствии целевой молекулы (темплата) [2]. В результате после удаления темплата в полимерной сетке формируются специфичные сайты (импринт-центры), обладающие «молекулярной памятью» о целевой молекуле. В отличие от природных рецепторов, МИС обладают структурной стабильностью в широком интервале pH, ионной силы, температуры и содержания органических растворителей.

Для синтеза молекулярно импринтированных холестерином сорбентов (МИС-ХС) были разработаны два подхода: блочная сополимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) в растворителе и без растворителя, а также гранульная микроэмульсионная сополимеризация ГЭМА-ДМЭГ на поверхности наночастиц красного аморфного селена (Se), стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) – ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП. Во втором случае наночастицы Se/ПВП одновременно выступали в роли стабилизаторов сложной эмульсии Пикеринга масло/вода/масло. В эмульсии Пикеринга инициация золь-гель перехода с формированием гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП осуществлялась в масляной фазе сомономеров, распределенной в водной среде, а размер гранул сорбента определялся размером водных капель, распределенных в масляной среде бутанола.

Исследование методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) топографии сорбентов, синтезированных первым способом, показало, что полимерные сетки представляют собой развитые изопористые структуры с системой микро- и мезопор, причем молекулярно импринтированная матрица (рис. 1а) является более рыхлой по сравнению с соответствующим неимпринтированным контрольным сорбентом (рис.1б). В отличие от блочных, матрицы гибридных сорбентов состояли из сшитых между собой микроглобул с микро- и мезопорами (рис.1в,г). При этом поверхность микроглобул импринтированного сорбента испещрена полостями в виде «лунных кратеров», сформировавшихся в результате активной диффузии молекул ХС в сополимеризующийся слой (рис.1г).

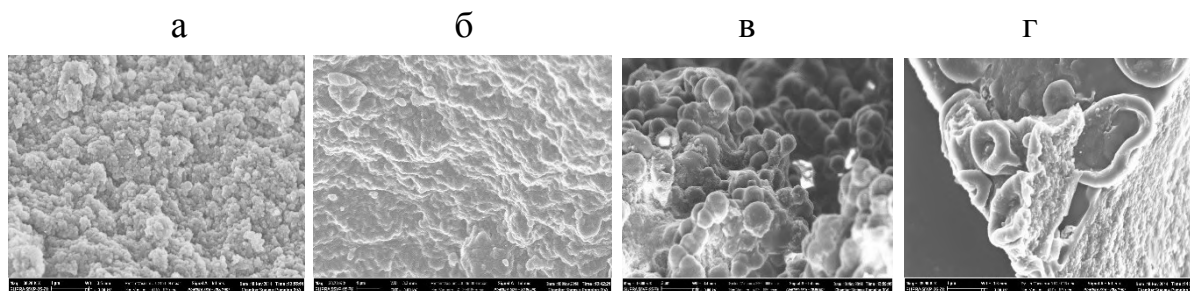


Рис.1. РЭМ фотографии блочных (а,б) и гранульных гибридных органо-неорганических сополимеров (в,г).

В ходе изучения динамики сорбции плазмы крови *in vitro* на лабораторных колонках величины степеней извлечения общего ХС были сопоставимы на блочных и гибридных органо-неорганических сорбентах и достигали порядка 30–40 %. В сравнении с контрольными сорбентами селективность сорбции на молекулярно импринтированных сорбентах возрастала. При этом, сорбция на гибридных органо-неорганических сорбентах осуществлялась при хорошей смачиваемости и протекании колонок. На блочных сополимерах наблюдалось нарушение скоростного режима в результате сжатия слоя сорбента при концентрировании плазмы крови.

#### Литература

- [1] Seidel D., Armstrong V.W., Schuff-Werner P. // Journal of Clinical Investigation. 1991. V.21. No.4. P.375-383.
- [2] Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Ежова Н.М, Осипенко А.А., Писарев О.А., Власова Е.Н., Волчек Б.З. // Журнал Прикладной Химии. 2015. Т. 88. № 10. С. 103–113.

## **ОЗОН-СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПОСЛЕ УЗЛА ДЕСОРБЦИИ И ГИДРОЛИЗА В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА**

*Пархаев Ю.Г., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н., Каманова Л.Г.*

Пархаев Ю.Г., Каманова Л.Г. – ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт карбамида и продуктов органического синтеза» (ОАО «НИИК»), Россия, г.Дзержинск, Нижегородская область, e-mail: [parhaev\\_ug@niik.ru](mailto:parhaev_ug@niik.ru), [kamanova@niik.ru](mailto:kamanova@niik.ru)

Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н. – Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия, г.Москва, e-mail: [timis@timis.ru](mailto:timis@timis.ru)

Стоки карбамидного производства оказывают определенную экологическую нагрузку на окружающую среду, поэтому актуально внедрять новые современные технологии для очистки данных стоков, в том числе с помощью современных озонных технологий.

Проводились исследования на озонаторной установке с целью проверки эффективности работы технологии системы доочистки сточных вод от аммиака и карбамида, рекомендованной специалистами химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Эффективность работы определялась достижением следующих показателей качества воды на выходе из установки: концентрация карбамида не более 1 мг/дм<sup>3</sup>, концентрация NH<sub>4</sub><sup>+</sup> не более 1 мг/дм<sup>3</sup> [1]. Лабораторные испытания включали в себя: приготовление модельного стока объемом 20 дм<sup>3</sup> с концентрацией карбамида – 100 мг/дм<sup>3</sup>, концентрацией NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – 50 мг/дм<sup>3</sup>; озонирование и сорбцию на угольном фильтре. Лабораторное оборудование включало: концентратор кислорода, озонаторный блок, химический барботажный реактор для обработки стока, анализатор озона, программное обеспечение для обработки измерений концентрации озона в газовой фазе, деструктор озона. Результаты лабораторных испытаний отражены ниже в таблице.

**Таблица.** Результаты лабораторных испытаний на озонаторной установке

№п/п	Проба	$t, ^\circ\text{C}$	$pH$	$P_{O_2},$ <i>атм</i>	$C_{O_3},$ <i>мг/дм<sup>3</sup></i>	$C_{NH_4^+},$ <i>мг/дм<sup>3</sup></i>	$C_{карб.},$ <i>мг/дм<sup>3</sup></i>
1	Сточная вода на входе в озонаторную установку	23	10,05	-	-	50,6	92,1
2	Очищенная сточная вода на выходе из озонаторной установки после 1 ч озонирования	23	7,23	1,16	23,1	4,1	91,5
3	Очищенная сточная вода на выходе из озонаторной установки после 2 ч озонирования	24	6,58	1,18	26,7	0,7	89,1
4	Очищенная сточная вода на выходе из озонаторной установки после 3 ч озонирования	25	4,44	1,18	28,2	Ниже предела обнаруж.	83,1
5	Очищенная сточная вода на выходе из озонаторной установки после 2 ч озонирования и 20 мин сорбции на угле	24	10,15	-	-	Ниже предела обнаруж.	56,6

Результаты испытаний подтвердили частичную эффективность работы озонаторной установки по очистке сточной воды производства карбамида от аммонийного азота. Концентрация менее  $1\text{мг/дм}^3 \text{NH}_4^+$  достигнута после 2 часов озонирования и составила  $C_{NH_4^+}=0,7 \text{ мг/дм}^3$ . Полученная минимальная концентрация карбамида в сточной воде после 3 ч озонирования (без сорбции на угле) составила  $C_{карб.}=83,1 \text{ мг/дм}^3$ , что

существенно превышает требуемую концентрацию  $C_{\text{карб.}}=1 \text{ мг/дм}^3$ . Эффективность очистки от загрязнений воды карбамидом в этом случае - 9,7%. После 3ч и 20мин. сорбции на активированном угле полученная минимальная концентрация карбамида в сточной воде составила  $C_{\text{карб.}}=56,6 \text{ мг/дм}^3$ , что также существенно превышает требуемую концентрацию  $C_{\text{карб.}}=1 \text{ мг/дм}^3$ . Эффективность очистки 38,5%.

Для увеличения эффективности очистки по карбамиду требуются дальнейшие исследования в направлении подбора условий озонирования и сорбции (в том числе построение изотерм адсорбции на углях), а также целесообразности применения иных продвинутых озонных окислительных технологий (АОР- англ. Advanced oxidation process).

Литература:

[1] Сергеев Ю.А., Кузнецов Н.М., Чирков А.В. Карбамид: свойства, производство, применение: Монография. Нижний Новгород: Кварц, 2015.- 544с.: илл.

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ УРАНА (VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ  
И ОКИСЛЕННОГО ГРАФЕНА**

***Перлова О.В., Дзязько Ю.С., Иванова И.С., Огенко В.М., Мартовий И.С.***

Перлова О.В., Иванова И.С., Мартовий И.С. – Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина, г. Одесса, e-mail [olga\\_perlova@onu.edu.ua](mailto:olga_perlova@onu.edu.ua)  
Дзязько Ю.С., Огенко В.М. – Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Украина, г. Киев.

Актуальной проблемой современной химической науки и смежных с ней отраслей знания (физика, материаловедение и др.) является поиск эффективных методов и инновационных материалов для извлечения небольших количеств высокотоксичных веществ, в частности, соединений урана (VI), из водных растворов, в том числе, из природных, производственных и сточных вод. Перспективным в этом отношении является сорбционный метод. Ранее [1-3] нами было показано, что органо-

неорганические сорбенты на основе ионообменных смол, содержащие наночастицы гидратированного диоксида циркония (ГДЦ) или гидрофосфата циркония (ГФЦ), достаточно эффективно поглощают соединения урана (VI) из модельных растворов. Применение неорганических нанокompозитов позволит повысить селективность сорбентов по сравнению с ранее изученными материалами. Для рационального использования сорбентов необходима информация о кинетике сорбционного процесса.

Данная работа посвящена изучению кинетики сорбции соединений урана (VI) композитами на основе соединений циркония и углеродных наноматериалов.

Сорбатами являлись катионы уранила ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), присутствующие в растворах, содержащих 0,01-0,20 ммоль/л  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 20 ммоль/л  $\text{HNO}_3$  и имеющих pH 2.

В качестве сорбентов использовали ГДЦ и ГФЦ и их нанокompозиты (ГДЦ/ГО, ГФЦ/ГО) с окисленным графеном (ГО) [4]. ГО синтезирован по модифицированному методу Хаммера. Композиты состояли из наночастиц цирконийсодержащего сорбента (до 20 нм), на поверхности которого располагались наночастицы ГО (до 4 нм) или агрегаты из наночастиц ГО. Часть поверхности ГДЦ (ГФЦ) была свободной от частиц ГО. Удельная поверхность исследуемых сорбентов была близка к 400 м<sup>2</sup>/г.

Сорбцию урана изучали в статических условиях при расходе сорбентов 2 г/л, температурах 18 и 30<sup>0</sup>С, pH растворов 2 и 4.

Показано, что большая часть урана (55-70%) сорбируется за первые 4-6 часов проведения сорбции. Для достижения максимальной степени извлечения (90- 99%) уранил-ионов необходимо 24-90 часов в зависимости от условий проведения эксперимента. При изменении pH растворов от 2 до 4 скорость сорбции урана всеми изученными сорбентами возрастает.

При изучении кинетики сорбции использовали уравнения формальной кинетики, диффузионные модели (Бойда и Вебера-Морриса), модели псевдопервого и псевдовторого порядков. Расчеты с использованием уравнения формальной кинетики

$$\ln W_0 = n \cdot \ln C_0 + \ln k,$$



где  $W_0$  – скорость сорбции при исходной концентрации урана  $C_0$ ;  $n$  – кинетический порядок процесса;  $k$  – константа скорости сорбции, показали (табл.), что процесс сорбции урана всеми исследуемыми сорбентами описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Таблица. Кинетические характеристики сорбции урана (VI)

Сорбент	$k, \text{ч}^{-1}$	$n$	$R^2$
ГДЦ	0,061	1,13	0,979
ГДЦ/ГО	0,051	1,06	0,981
ГФЦ	0,034	1,39	0,962
ГФЦ/ГО	0,198	1,05	0,998

$R^2$  - коэффициент линейной корреляции прямой

Численные значения энергии активации процесса, рассчитанные с использованием уравнения Аррениуса, лежат в пределах от 15,9 до 73,4 кДж/моль и свидетельствуют о том, что данный процесс происходит в диффузионной ( $C_0(U)=0,02$  и  $0,04$  ммоль/л), переходной ( $C_0(U)=0,1$  ммоль/л) или кинетической области ( $C_0(U)=0,2$  ммоль/л). Полученные результаты согласуются с расчетами, проведенными с применением диффузионных и кинетических моделей. Установлено, что сорбция урана из 0,02 и 0,04 мМ растворов протекает во внешнедиффузионном режиме и подчиняется модели псевдопервого порядка. Повышение концентрации растворов, из которых осуществляется сорбция урана, до 0,2 ммоль/л, сопровождается увеличением вклада внутренней диффузии и, соответственно, переходом сорбции в смешаннодиффузионный режим. Вместе с этим наблюдается подчинение кинетики сорбции модели псевдовторого порядка. Наиболее перспективным сорбентом для извлечения урана при данных условиях опытов является ГФЦ/ГО (табл.).

#### Литература

- [1] Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I. et. al. // Springer Proceedings in Physics. 2018. V. 210. P. 3-15.
- [2] Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O. et. al. // Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12. P. 209-217.
- [3] Dzyazko Yu.S., Perlova O.V., Perlova N.A. et. al. // Desalination and Water Treatment. 2017. V. 69. P. 142-152.

[4] Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volfkovich Yu.M. et. al. // Chemistry, Physics and Technology of Surface. 2018. V. 9. N 4. P. 417-431.

## **СОРБЦИЯ УРАНА (VI) ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ ФИБАН В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

*Перлова О.В., Текменжи Е.И., Перлова Н.А., Поликарпов А.П.*

Перлова О.В., Текменжи Е.И., Перлова Н.А. – Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина, г. Одесса, e-mail [olga\\_perlova@onu.edu.ua](mailto:olga_perlova@onu.edu.ua).

Поликарпов А.П. – ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», Беларусь, г. Минск.

Динамические ионообменные процессы широко используются в процессах водоподготовки, при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов, в аналитической практике для концентрирования растворов. Поиск эффективных ионообменных материалов, позволяющих извлекать целевой компонент из водных растворов с высокой скоростью, способных регенерироваться с небольшими эксплуатационными затратами, а после этого – использоваться многократно без существенной потери сорбционной емкости имеет важное практическое значение. Этим требованиям удовлетворяют волокнистые иониты ФИБАН, разработчиком и производителем которых является ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси». Благодаря малому диаметру элементарного волокна (20-40 нм), эти иониты обладают высокоразвитой поверхностью, обуславливающей высокую эффективность и скорость сорбции. Ранее [1-2] нами была всесторонне изучена сорбция урана (VI) из модельных растворов в статических условиях. Необходимость извлечения урана (VI) из разбавленных водных растворов связана с проблемой очистки техногенных вод, образующихся при добыче и переработке урановых руд [3].

Цель работы – установить эффективность использования волокнистых ионитов ФИБАН для извлечения соединений урана (VI) из сернокислых и карбонатных модельных растворов в динамическом режиме.

Сорбатами являлись соединения урана, находящиеся в модельных растворах, содержащих 5-50 мг/дм<sup>3</sup> урана (VI) и 0,02 моль/дм<sup>3</sup> одного из реагентов – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или NaHCO<sub>3</sub>. В сернокислых растворах уран присутствовал в виде частиц разного состава и заряда – UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)] и [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, а в карбонатных – в виде анионных комплексов состава [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> и [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>. Поэтому для извлечения урана из сернокислых растворов использовали сульфокатионит ФИБАН К-1, полиамфолит ФИБАН АК-22В и анионит ФИБАН А-6, а из карбонатных растворов – полиамфолит ФИБАН АК-22В и анионит ФИБАН А-6.

Сорбцию урана проводили в динамическом режиме при линейной скорости пропускания модельного раствора через колонку 5 м/ч (что соответствовало объемной скорости 25 мл/мин). Масса сорбента, помещенного в колонку, составляла 1 г, высота фильтрующего слоя 35 мм. Концентрацию урана (VI) в растворах после сорбции (в пробах объемом 10 мл) определяли фотометрически в виде комплекса с Арсеназо III. Об эффективности процесса судили по величинам динамической обменной емкости (ДОЕ), полной динамической обменной емкости (ПДОЕ), количеству урана в фазе сорбента (Q). Регенерацию насыщенных ураном ионитов проводили в аналогичных условиях с использованием 0,5 М растворов HCl или NaHCO<sub>3</sub>.

Проведенные исследования показали, что все изученные иониты можно использовать для извлечения урана из модельных растворов и дальнейшего концентрирования урансодержащих растворов. Показано, что лучшим сорбционным материалом для извлечения урана из сернокислых растворов является полиамфолит ФИБАН АК-22В, поскольку он содержит функциональные группы (карбоксильные, первичные и вторичные аминогруппы), способные взаимодействовать со всеми урансодержащими частицами, присутствующими в сернокислых растворах по механизмам катионного и анионного обмена, поверхностного комплексообразования, образования водородных связей. Для данного сорбента были найдены максимальные значения ДОЕ, ПДОЕ и Q (соответственно, 2,86; 4,52 и 9,51 мг/г) по сравнению с 1,43; 4,05 и 7,85 мг/г (ФИБАН К-1), 1,90; 3,81 и 4,99 мг/г (ФИБАН А-6). Для извлечения анионных би- и трикарбонатных

комплексов уранила лучшие показатели продемонстрировал волокнистый анионит ФИБАН А-6 (ДОЕ=3,81 мг/г; ПДОЕ=13,09 мг/г; и Q=51,17 мг/г).

Для определения кинетических параметров, описывающих сорбцию урана волокнистыми ионитами ФИБАН в динамических условиях, использовали феноменологическую квазихимическую адсорбционную модель Томаса. Показано, что модель Томаса применима для описания выходных кривых сорбции как на начальных участках, так и на участках насыщения сорбента (т.е. при  $C/C_0=0,01-0,95$ ).

Установлено, что все исследуемые иониты могут быть регенерированы и переведены в исходную форму путем пропускания 10-25 колоночных объемов 0,5 М растворов HCl или NaHCO<sub>3</sub>. При этом происходит концентрирование урансодержащих растворов: в 2-2,5 раза после сорбции из сернокислых растворов (все исследуемые иониты, 0,5 М HCl) и в ≈60 раз (ФИБАН А-6, 0,5 М NaHCO<sub>3</sub>) после сорбции из карбонатных растворов.

#### Литература

- [1] Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. // Вода: химия и экология. 2016. № 3. С. 53-59.
- [2] Сазонова В.Ф., Перлова О.В., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. // Коллоидный журна. 2017. Т. 79. № 2. С. 219-226.
- [3] Добыча и переработка урановых руд в Украине / под ред. А.П. Чернова. Киев: АДЕФ-Украина, 2001. 238 с.

## **ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЙ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА**

*Писарев О.А.*

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, Санкт-Петербург, [chrom79@yandex.ru](mailto:chrom79@yandex.ru)

Производственные схемы получения большинства лекарственных субстанций из продуктов химического и микробиологического синтеза, растительного и животного сырья включают в себя многостадийные

экстракционные процессы, характеризующиеся применением токсичных галогенсодержащих растворителей, длительностью технологического цикла, большими потерями целевого продукта и несоответствием его качества нормативам мировых стандартов. Поэтому, развитие фармацевтической промышленности и биотехнологии требует развития новых селективных способов получения целевых биологически активных веществ (БАВ) из многокомпонентных сред.

В докладе рассмотрены особенности структуры и свойств высокопроницаемых гетеросетчатых полимерных сорбентов, синтезированных в ИВС РАН посредством осадительной радикальной сополимеризации карбоновых кислот и различных поливинильных сшивающих агентов, а также использование этих сорбентов для получения лекарственных субстанций высокого качества.

Показано, что неоднородные сетчатые структуры возникают при всех режимах взаимодействующих сомономеров. Они характерны для квазигелевых, макросетчатых и гетеросетчатых сорбентов и в наиболее отчетливой форме проявляются у макропористых сополимеров. В случае термодинамически “хорошего” растворителя образуются малые микробулы, порядка нанометра, которые при сшивании образуют сетчатую структуру с расстояниями между наноглобулами того же порядка, что приводит к формированию макропористой структуры. Процесс сополимеризации идет медленно, сопровождается значительной внутримолекулярной сшивкой, которая обуславливает циклизацию за счет подвешенных двойных связей. При использовании термодинамически “плохого” растворителя, несольватирующего сополимер, микроглобулы агрегируют в макропоры, что приводит к формированию макропористой структуры. Двойные связи расходуются эффективно уже до точки гелеобразования. Формированию гетеросетчатых и макропористых сополимеров способствует также увеличение введенного в полимерный сорбент кросс - агента. Повышенное содержание бифункционального мономера приводит к образованию относительно жестких структурно - устойчивых сшитых полимеров, которые характеризуются малым изменением степени набухания при изменении pH раствора.

Известно, что по сравнению с противоионами, гетерогенный массоперенос коионов характеризуется значительно большими величинами эффективных коэффициентов диффузии, так как противоионы перемещаются от одной функциональной группы к другой, преодолевая энергетический барьер взаимодействия фиксированный ион - противоион, в отличие коионов, которые перемещаются в матрице ионитов с крайне низкими энергетическими затратами. Поэтому при условии равновесного обострения границ стационарность фронтов хроматографических зон коионов будет достигаться быстрее.

Такую кинетическую ситуацию наиболее легко реализовать при взаимодействии органических анионов с слабокислотными карбоксильными катионитами. В этом случае селективная сорбция должна в основном определяться неионным взаимодействием сорбент-сорбат, а селективная десорбция - ионизацией кислотных групп сорбента и сорбата, и, соответственно, переходом сорбированного органического иона в состояние коиона. Метод коионно-гидрофобной хроматографии применен для очистки органического аниона - антибактериального антибиотика фузидиевой кислоты.

Антибактериальный антибиотик эремомицин и главный компонент пчелиного яда - мелиттин получены в высокоочищенном состоянии методом фронтально-вытеснительной хроматографии, где образование резких фронтов хроматографических зон разделяемых компонентов достигается подбором соответствующего вытеснителя.

Ещё одним подходом к оптимизации препаративных хроматографических разделений биологически активных веществ является реализация различий в кинетике сорбции для отдельных компонентов сорбтива с использованием эффектов инверсии селективности сорбции. Для конкретных наборов равновесных и кинетических характеристик сорбтивов могут быть определены области неравновесных режимов динамики сорбции, при которых дистанция между разделяемыми компонентами значительно увеличивается при существенном сокращении времени эксперимента по сравнению с традиционным принципом максимального различия коэффициентов распределения в рамках равновесного хроматографического процесса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-03-00618.*

## АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРНОМ АДСОРБЕНТЕ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

*Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.*

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, Москва. e-mail: [pribylov\\_34@mail.ru](mailto:pribylov_34@mail.ru)

Проведено исследование адсорбции азота, аргона и метана в полимерном адсорбенте MN-270 в интервале давлений 0.1÷ 40 МПа при температурах 303, 323, 343, 363 К. Для этих адсорбционных систем рассчитаны изотермы избыточной адсорбции  $\Gamma(P, T)$ , с учетом определенной по гелиевой пикнометрии плотности адсорбента. Определены адсорбционные объемы  $W$ , рассчитаны изотермы адсорбции полного содержания  $a(P, T)$ , по которым были построены изостеры адсорбции  $a(P, T) = \text{const}$ . По этим изостерам определены дифференциальные изостерические теплоты адсорбции (кДж/моль), из которых получены интегральные  $q_{\text{int}}V(a_1)$ ,  $q_{\text{int}}V(a_2)$ , (кДж/кг<sub>адсорбента</sub>) и средние теплоты адсорбции  $q_{\text{st}}^*V(a_1)$ ,  $q_{\text{st}}^*V(a_2)$ , (кДж/моль). Дифференциальную изостерическую теплоту адсорбции рассчитывали, учитывая разные значения объема адсорбционной системы:  $V(a) = V(a_1) = W$  – только объема пор или  $V(a) = V(a_2) = V_{\text{ads}}/m_{\text{ads}} + W$  – с учетом объема каркаса адсорбента. При этом пренебрегли изменением объема адсорбционной системы от величины адсорбции  $(\partial V(a)/\partial a)_T$  и температуры  $(\partial V(a)/\partial T)_a$

$$q_{\text{st}} = -RZ[\partial \ln P / \partial (1/T)]_a - (\partial P / \partial a)_T V(a) \quad (1).$$

Из этой зависимости определяли интегральную теплоту адсорбции, из которой делением на интервал изменения адсорбции определяли среднюю изостерическую теплоту адсорбции.

Так как среднюю теплоту адсорбции можно определить независимо из одной изотермы адсорбции через характеристическую энергию адсорбции по уравнению

$$q^*(E) = R(T \cdot T_c)^{1/2} + (\sqrt{\pi}/2) \{ E [1 + \alpha(T \cdot T_c)^{1/2}] \} \quad (2),$$

то были также рассчитаны характеристические энергии адсорбции  $E = R(T \cdot T_c)^{1/2} \ln(\langle P_s \rangle / P)$  для адсорбции метана, аргона и азота в сверхкритической области температуры и давления. Здесь  $T_c$  – критическая температура,  $\langle P_s \rangle$

- аналог давления насыщенного пара « $P_s$ », определяемый по изотерме адсорбции при равенстве плотностей адсорбтива и адсорбата. Значение термического коэффициента адсорбции  $\alpha = -(1/\rho_0^0)[\Delta\rho_a(T)/\Delta T]$ , входящего в уравнение (2), определяли из экспериментальных данных для каждой из двух температур 303–323, 323–343 и 343–363 К. Здесь  $\rho_0^0$  - значения плотности жидкости при нормальной температуре кипения вещества, а  $\Delta\rho_a(T)$  - разность плотностей адсорбата при каждой из двух температур. Средние значения  $\alpha$  по всем температурам для рассматриваемых адсорбционных систем составляли: 0.0015 для метана, 0.0016 для аргона и 0.0010 К<sup>-1</sup> для азота. Интегральную теплоту адсорбции  $q_{int}(E)$  рассчитывали через среднюю теплоту адсорбции  $q^*(E)$  умножением на величину адсорбции  $q_{int}(E)=q^*(E)*a$ .

В таблице приведены результаты расчетов теплот адсорбции и характеристической энергии адсорбции.

$T$ , К	$q_{int}V(a_1)$	$q_{int} V(a_2)$	$q_{int}(E)$	$q_{st}^*V(a_1)$	$q_{st}^*V(a_2)$	$q^*(E)$	$E$
	кДж/кг <sub>адсорбента</sub>			кДж/моль			
	CH <sub>4</sub> – MN-270						
303	136.94	112.39	143.91	10.53	9.35	11.07	7.58
323	131.55	103.79	142.22	10.12	9.03	10.94	7.30
343	123.53	97.57	129.24	10.29	8.90	10.77	7.05
363	118.43	90.28	125.88	9.88	9.03	10.49	6.72
	N <sub>2</sub> – MN-270						
303	84.78	51.33	86.19	6.53	5.40	6.63	4.72
323	79.23	45.76	79.68	6.61	5.39	6.64	4.63
343	75.36	40.27	78.72	6.24	5.03	6.56	4.46
363	70.72	35.13	75.44	6.15	5.02	6.56	4.32
	Ar – MN-270						
303	111.27	74.58	126.88	6.95	6.21	7.93	5.26
323	105.39	67.50	125.76	6.57	6.12	7.86	5.10
343	99.65	61.40	116.55	6.64	5.85	7.77	4.95
363	94.80	55.64	108.22	6.77	5.58	7.73	4.83

Данные таблицы показывают, что расчет теплот адсорбции с учетом объема каркаса адсорбента приводит к явно заниженным значениям, что может привести к ошибкам в практических расчетах. Рассчитанные с учетом



адсорбционного объема  $V(a_1)=W$  изостерические теплоты адсорбции хорошо согласуются с теплотами адсорбции, определенными через характеристические энергии адсорбции и, следовательно, являются достоверными.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием, проект №1201353185.*

### **ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ Cu-BTC НА ЕЕ ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ**

***Пулин А.Л., Князева М.К., Соловцова О.В., Школин А.В., Хозина Е.В.,  
Фомкин А.А.***

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [alpul@mail.ru](mailto:alpul@mail.ru)

Металл-органические каркасные структуры (MOF) представляют собой новый класс пористых материалов, строение и морфология которых формируется путем «прямой сборки» кластеров металлов и жестких органических линкеров в трехмерные каркасы с развитой пористостью, параметры которой зависят от типа исходных компонентов и условий синтеза. Развитая пористая структура MOF, а именно, наличие полостей и каналов, образующих регулярное пространство микропор, а в ряде MOF и мезопор, во многом определяет их адсорбционные свойства, и соответственно, потенциальное применение в качестве высокоэффективных адсорбентов. Наиболее распространенный на сегодняшний день гидро/сольвотермальный метод синтеза MOF представляет собой смешение растворов соли металлов и органического лиганда в воде или органических растворителях при нагревании реакционной смеси до температур, равных и выше точки кипения растворителя. При этом растворители выполняют роль структурообразующего реагента. Завершающей стадией является активация (термовакuumная обработка), направленная на удаление растворителя из

MOF. При этом температурный режим активации должен обеспечить максимальное удаление растворителя из MOF с сохранением каркасной структуры.

В работе исследовалось влияние температуры активации на пористую структуру MOF на примере Cu-BTC, синтезированной сольвотермальным способом с применением в качестве исходных веществ соли меди (гемипентагидрат нитрата меди (II)  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O})$ , 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и органического растворителя (N,N'-диметилформаида). Синтез проводился при температуре 110°C в течение 72 ч до образования твердого осадка, который многократно промывали N,N'-диметилформамидом и отделяли от маточного раствора методом вакуумного фильтрования. Образец сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем в сушильном шкафу в течение 3-4 часов. Сушка проводилась при температуре 110; 150; 200 и 250°C. Пористую структуру полученных образцов исследовали на специализированном анализаторе Autosorb iQ фирмы Quantachrome Instr. Структурно-энергетические характеристики полученных образцов определяли по изотермам стандартного пара азота при 77 К с использованием уравнений БЭТ, Дубинина-Радускевича, и Кельвина (см. таблицу 1).

Таблица 1. Основные структурно-энергетические параметры образцов MOF Cu-BTC, полученных сольвотермальным методом и активированных при различных температурах.

№	$T_{\text{акт}},$ °C	$W_0,$ см <sup>3</sup> /г	$E_0,$ кДж/моль	$x_0,$ нм	$a_0,$ ммоль/г	$S_{\text{БЭТ}},$ м <sup>2</sup>	$W_s,$ см <sup>3</sup> /г	$S_{\text{ме}},$ м <sup>2</sup>	$W_{\text{ме}},$ см <sup>3</sup> /г
1	110	0.32	31.68	0.38	9.25	747	0.33	5.4	0.01
2	150	0.48	34.57	0.35	13.86	1123	0.49	4.7	0.01
3	200	0.65	54.03	0.22	18.81	1650	0.73	20.2	0.08
4	250	0.002	12.19	0.98	0.05	4	0.006	3.2	0.004

В таблице 1 приведены значения удельного объема микропор  $W_0$ , стандартной характеристической энергии адсорбции по бензолу  $E_0$ , радиуса микропор  $x_0$ , предельной величины адсорбции азота  $a_0$ , удельной поверхности по методу БЭТ  $S_{\text{БЭТ}}$ , суммарного объема пор  $W_s$ , удельной поверхности мезопор  $S_{\text{ме}}$ , и объема мезопор  $W_{\text{ме}}$ . Из данных таблицы

следует, что образец, полученный при температуре активации 200 °С, характеризуется наибольшими значениями объема микропор, удельной поверхности и суммарного объема пор. Таким образом, для получения оптимальной пористой структуры данного вида MOF можно рекомендовать проведение активации в области температур 150-200 °С.

Следует также отметить разнообразие пространственной геометрии и множество вариаций построения MOF, что позволяет подбирать их для конкретных задач, включая те, что решаются с использованием сорбционных технологий.

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 01201353185 и Плана НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ФУРАЦИЛИНА НА КОМПОЗИТЕ БЕНТОНИТ/МАГНЕТИТ**

***Родионова А.Н., Алексеева О.В., Носков А.В., Иванов К.В.***

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Россия,  
Иваново, e-mail: [ova@isc-ras.ru](mailto:ova@isc-ras.ru)

В настоящее время большое внимание уделяется получению гибридных неорганических композитов на основе слоистых алюмосиликатных систем, модифицированных магнитными наночастицами, которые могут быть использованы в медицине, фармацевтике как магнитоуправляемые носители лекарственных препаратов, а также в качестве сорбентов токсических веществ.

Целью настоящей работы является получение и исследование сорбционных свойств композита бентонит/магнетита по отношению к фармакопейному препарату - фурацилину

В качестве объекта исследования был использован бентонит марки «Sigma-Aldrich», США. Магнетизированная глина была получена методом химического соосаждения солей хлорида и сульфата железа в порах бентонита (молярное соотношение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе 2:1).

Методом низкотемпературной (77K) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e определены текстурные характеристики полученных образцов алюмосиликатов.

Адсорбция фурацилина на бентонит/магнетите изучена в статических условиях при комнатной температуре методом спектрофотометрического анализа. Исследование кинетики адсорбционного процесса показало, что накопление лекарства в фазе сорбента протекает очень быстро и в течение 20 мин практически достигается равновесие. Равновесное значение количества адсорбированного фурацилина составляет  $3.2 \times 10^{-2}$  ммоль/г; степень извлечения - 65 %. Математическая обработка полученных данных с использованием ряда кинетических моделей показала, что адсорбция фурацилина на бентонит/магнетите хорошо описывается уравнением реакции псевдо-второго порядка.

С использованием моделей Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина исследовано адсорбционное равновесие в системе фурацилин/магнетизированный бентонит в интервале концентраций лекарства  $(0 \div 5) \times 10^{-2}$  ммоль/л. На основании значений коэффициентов детерминации установлено, что модели Лэнгмюра и Фрейндлиха являются наиболее предпочтительными в изучаемой области концентраций фурацилина.

*Работа поддержана РФФИ (грант N 18-43-370015-а).*

## **УВЕЛИЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЁМКОСТИ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА В ОТНОШЕНИИ АНИОНОВ**

***Рысев А.П., Конькова Т.В.***

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва,  
[zuril@inbox.ru](mailto:zuril@inbox.ru)

Природный монтмориллонит обладает катионообменными свойствами, обусловленными наличием в межслоевом пространстве подвижных обменных катионов щелочных и/или щелочноземельных металлов, компенсирующих перманентный отрицательный заряд

внутренней поверхности минерала. В водном растворе в зависимости от типа катиона происходит частичное или полное расслоение минерала на отдельные силикатные слои или их агрегаты [1]. В результате, внутренняя поверхность ТОТ-слоёв становится наружной поверхностью частиц, которые приобретают в целом отрицательный заряд, даже при низких значениях рН [2]. С этим, в свою очередь, связана крайне низкая (практически нулевая) величина адсорбции анионов на монтмориллоните.

Самым простым способом увеличения сорбционной ёмкости монтмориллонита в отношении анионов является его кислотная обработка [3]. Однако, при этом теряется значительная часть материала, кислый раствор загрязняется ионами железа и алюминия, выходящими из разрушенных О-сеток, а получаемый сорбент трудно отделяется от жидкой фазы и нестабилен в работе. Эти недостатки являются следствием того, что классические условия кислотного модифицирования монтмориллонита являются слишком жёсткими и приводят к разрушению его структуры. Между тем, для практики, было бы достаточно мягкого протонирования поверхностных силанольных и алюминольных групп, находящихся на рёбрах частиц, с одновременным блокированием отрицательно заряженной базальной поверхности минерала, достичь которого можно, увеличив силу связи между алюмосиликатными слоями. Для этого, в межслоевое пространство монтмориллонита предлагается внедрять дополнительные силикатные кластеры, которые будут удерживать Т-сетки соседних слоев, препятствуя расслаиванию монтмориллонита в воде.

Технологически это достигается модифицированием природного монтмориллонита концентрированным раствором метасиликата натрия с последующей «мягкой» кислотной и термической обработкой материала.

У полученного таким образом сорбента была исследована сорбционная способность в отношении анионов  $\text{Cr}^{2}\text{O}_7^{2-}$  в нейтральной среде и исходной концентрации адсорбтива (в пересчете на хром) 5 мг/л. Исходный монтмориллонит практически не поглощал  $\text{Cr}^{2}\text{O}_7^{2-}$  из раствора. Образец модифицированного монтмориллонита показал значение величины адсорбции равное 0,98 мг(Сr)/г, при этом величина электрокинетического потенциала поверхности частиц также изменилась от -23,8 мВ у исходного монтмориллонита до +7,4 мВ у модифицированного образца.

Появление сорбционной способности по отношению к анионам у модифицированного монтмориллонита можно объяснить, во-первых, протонированием поверхностных силанольных и алюмоильных групп минерала в результате кислотной обработки (о чём свидетельствует перезарядка поверхности частиц), во-вторых, блокированием внутренней поверхности монтмориллонита силикатными кластерами, образующимися в межслоевом пространстве в результате гидролиза метасиликата натрия, которым модифицировался исходный монтмориллонит. Об этом свидетельствует уменьшение удельной поверхности минерала более, чем на порядок от 73,6 м<sup>2</sup>/г у исходного монтмориллонита до 2,8 м<sup>2</sup>/г у модифицированного, а также увеличение интенсивности полосы 1000-1100см<sup>-1</sup> ИК-спектра модифицированного образца, соответствующей валентным колебаниям Si-O – связей. На ИК-спектре также наблюдается небольшое уменьшение интенсивности полосы при 3620 см<sup>-1</sup>, что можно объяснить частичной кислотной деструкцией О-сетки минерала [5].

Кинетические исследования показали, что за первые 10 минут сорбируется 95% поглощаемого хрома, при этом равновесие наступает примерно за 90 минут. Высокая скорость процесса является свидетельством того, что активные центры сорбента находятся на наружной поверхности частиц, а не в поровом пространстве.

Полученный материал хорошо фильтруется и обладает сорбционной способностью в отношении анионов Cr<sup>2</sup>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> даже в щелочной среде.

#### Литература

- [1] Bergaya F. Handbook of clay science. - CRMD, CNRS-Université d'Orléans, France, 2006. - 1246 p.
- [2] Fil B.A., Özmetin C., Korkmaz M. Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite. - Bulgarian Chemical Communications., V.46, – 2014. – №2. – P. 259-263.
- [3] Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. – Ташкент: Издательство «ФАН» УзССР, 1970. – 252 с.
- [4] Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Издательство Московского университета, 1977. – 176 с.
- [5] Temuujina J., Jadambaab Ts., Burmaa G. Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). - Ceramics International. – 2004. - №30. – P. 251-255.
- [6] Комаров В.С. Адсорбенты и носители катализаторов. Научные основы регулирования пористой структуры: монография. - М.: ИНФРА-М, 2018. – 203 с.

## **РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ С ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ И АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА**

*Сапожников С.В., Сафонов В.В.*

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Россия, Москва, e-mail: [sergassios@yandex.ru](mailto:sergassios@yandex.ru) , [svv@staff.msta.ac.ru](mailto:svv@staff.msta.ac.ru)

Представленная работа посвящена разработке электропроводящих углеродных материалов (углеродных сорбентов в форме ткани), используемых в процессах очистки и адсорбционного аккумулирования метана. Углеродные сорбенты относятся к наиболее перспективным материалам технического назначения [1]. Активированные углеродные материалы (АУМ) характеризуются развитой пористой структурой, удельной поверхностью, высокими фильтрующими, сорбционно-кинетическими свойствами и механической прочностью. Высокая термическая, химическая стойкость, ударо- и вибропрочность позволяют использовать углеродные сорбенты в наиболее жестких условиях эксплуатации, где зерновые (сыпучие) сорбенты неприменимы.

Настоящее исследование направлено на решение целого ряда задач: очистку, хранение и аккумулирование природного газа. Природный газ (метан) после добычи следует очистить от примесей - неуглеродных веществ и более тяжелых углеродов. Основной этап этого достаточно трудоемкого процесса заключается в разделении газовой смеси на чистые компоненты при помощи пористых сорбентов. Эффективность сорбента имеет важное значение, так как напрямую влияет на общие затраты. Другая задача связана с возможностью использования электропроводящих сорбентов в аккумуляторах и накопителях электроэнергии. Кроме таких требований, как высокая электропроводность (удельное сопротивление в пределах 20-2 мОм·см) и высокая сорбционная активность (объем сорбционного пространства 0,3-0,6 см<sup>3</sup>/г), к ним предъявляются требования по электроемкости, которая должна быть на уровне 100 Ф/см<sup>3</sup> и выше [2].

Оксид графена (ГО) является одним из самых важных производных графена, благодаря простоте получения и возможности масштабируемости производства. Его получают по методу Хаммерса путем глубокого окисления природного графита [3]. Полученные данным способом чешуйки ГО имеют в своей структуре функциональные кислородсодержащие группы (эпокси, гидроксильные и карбоксильные), которые определяют его кислотнo-основные свойства и гидрофильность. Электропроводность оксида графена можно повысить путем удаления кислородсодержащих групп с его поверхности (до  $10^3$  См/см), например, за счет восстановления гидразином (получение восстановленного оксида графена) [4]. Использование восстановленного оксида графена (ВОГ) позволяет увеличить электропроводность волокнистых и текстильных материалов.

Улучшенные характеристики свойств углеродных сорбентов в форме ткани получены за счет формирования на поверхности покрытий из восстановленного оксида графена.

Морфологию углеродных сорбентов, модифицированных восстановленным оксидом графена, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Поверхность модифицированных углеродных материалов имеет компактное и однородное покрытие из ВОГ.

Полученные в ходе эксперимента углеродные материалы обладают высокими показателями прочности (16 гс/текс), сорбционной активности ( $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и электропроводности (удельное электрическое сопротивление  $4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ). Снижение удельного сопротивления углеродных материалов приводит к увеличению их электроемкости.

Проведенные исследования показывают, что с использованием восстановленного оксида графена получены электропроводящие углеродные сорбенты в форме ткани с высокими показателями электропроводности и сорбционной активности, которые могут использоваться в процессах очистки и адсорбционного аккумулирования метана.

#### Литература

- [1] Чебыкин В.В., Дворецкий Г.В, Литвинская В.В. // Технический текстиль, № 7 / июль 2003, с. 31-32.



- [2] Лысенко А.А., Асташкина О.В., Лысенко В.А., Виноградова Л.Е. // Химические волокна. 2008. №4. С. 38-41.
- [3] Губин, С.П. Физико-химические проблемы наночастиц, графена, наноформ углерода и материалов на их основе / М.: Физический факультет МГУ, 2015. 196 с.
- [4] Reduction of graphene oxide to highly conductive graphene by Lawesson's reagent and its electrical applications / H. Liu [et al.]. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. № 18. P. 3104-3109.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА**

***Смирнов Н.Н., Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Гришин И.С.***

Смирнов Н.Н., Смирнова Д.Н., Гришин И.С. – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, Россия

Артамонов А.В. – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Череповецкий государственный университет». Опорный вуз Вологодской области, г. Череповец, Россия

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) является продуктом разложения фосфатного сырья серной кислотой. В зависимости от качества кислота содержит около 7—10% примесей. В связи ростом потребления фосфорной кислоты кормового, технического и пищевого качества и фосфатов на её основе встаёт вопрос о ее комплексной очистке.

В работе внимание уделяется разработке метода, основанного на отдувке фтористых соединений совмещенного со стадией концентрирования с использованием углеродных материалов. Основной задачей является получение новых эффективных сорбентов путем механохимического воздействия в присутствии модифицирующих добавок [1,2].

В качестве сорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты были отобраны следующие углеродные материалы:

- активный уголь марки БАУ-А ГОСТ 6217-74;
- природный графит Кыштымского месторождения;

- сажа П514 средней активности ГОСТ 7535-86;
- древесный уголь ГОСТ 7657-84, являющийся полупродуктом в технологии получения активированного угля БАУ.

Эксперименты по очистке ЭФК проводились на неупаренной полугидратной экстракционной фосфорной кислоте производства АО «Апатит» г. Череповец. Состав ЭФК представлен в табл.1.

Таблица 1. Состав экстракционной фосфорной кислоты

Плотность, $\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	F, %	CaO, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %
1.416	38.8	0.9	2.06	0.1– 0.2	0.54	1.33	0.034

При выборе адсорбента под определенный технологический процесс на первый план выходит химия поверхности материалов. Исследован механизм адсорбционно-химического взаимодействия углеродных материалов с примесями из раствора ЭФК, определена адсорбционная емкость и селективность углеродных материалов по отношению к примесям, изучен гидролиз фторидных комплексов под воздействием адсорбента, а так же влияние механохимического модифицирования на адсорбционную способность углеродных сорбентов. При изучении процессов отгонки фтористых газов и адсорбционной очистки необходимо учитывать ионные равновесия в растворе, а также фазовые превращения жидкость-пар, жидкость-твердое. Для этого важно знать ионный состав системы, что позволит объяснить процесс удаления примесей из ЭФК.

Установлено, что управлять механизмами адсорбции можно с помощью покрытия поверхности углеродного материала кислотными группами. Таким образом, от выбора модификатора и условий модифицирования зависит направление ионного обмена и соответственно эффективность адсорбционной очистки ЭФК.

Для исследования кислотно-основных свойств растворов макромолекул, коллоидных частиц и поверхностных групп сорбентов использовалось потенциометрическое титрование. Рассчитанные рК спектры углеродных материалов указывают, что на поверхности

присутствуют группы в широком диапазоне кислотности с различной степенью размытия констант ионизации. Установлено, что поверхность угля БАУ обладает ярко выраженными основными свойствами во всем диапазоне.

Анализ экспериментальных данных показал, что сорбционная емкость используемых поглотителей определяется типом поверхностных кислотно-основных групп. Проведенные исследования кислотно-основных свойств образцов адсорбентов на основе результатов потенциометрического титрования выражают в виде своеобразной гистограммы - зависимость мольной доли той или иной кислотно-основной группы от характеризующей ее силу величины  $pK$  (условной константы диссоциации).

Полученные результаты по очистке ЭФК от соединений фтора представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сопоставление эффективности очистки ЭФК от концентрации функциональных групп поверхности углеродных материалов

Параметры процесса	Уголь БАУ	Сажа П514	Древесный уголь	Графит
	Степень дефторирования кислоты на углеродных материалах, %			
Соотношение адсорбент/кислота =1/10	71,7	94,8	60,6	17,8
Соотношение адсорбент/кислота =1/100	34,8	94,7	59,6	17,3
Цвет исходной кислоты Желто-коричневый	Цветность ЭФК до и после адсорбционной очистки			
	Желтый	Почти бесцветный	Бледно- желтый	Почти бесцветный
Характеристика адсорбента	Концентрация функциональных групп поверхности, моль/г			
	0,39	0,62	0,32	0,18
	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г			
	1100	50	250	7

Изучение химических равновесий и, соответствующих им кислотно-основных свойств поверхности адсорбентов, представляет интерес не

только с точки зрения очистки ЭФК, но и извлечения из неё редких земельных элементов (РЗЭ).

Таким образом, кислотно-основные свойства всех исследуемых углеродных материалов обусловлены преимущественно кислородосодержащими группировками. Наибольшее количество функциональных групп присутствует на саже П514. Следовательно, она является более подходящим адсорбентом для очистки ЭФК от соединений фтора. Степень очистки ЭФК на саже П514 составляет 94,7 – 94,8%. Используя термодинамический метод группового вклада, можем предсказать вероятность образования определенных функциональных групп на поверхности углеродного материала для очистки экстракционной фосфорной кислоты от фтористых соединений [3].

#### Литература

- [1] Смирнов, Н.Н. Очистка экстракционной фосфорной кислоты на угольных адсорбентах / Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин, С.П. Кочетков // Катализ в промышленности. – 2009. – № 5. – С. 22-27.
- [2] Кочетков, С.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография / С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин, Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ, 2007. – 304 с
- [3] Joback K.G. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions // Chem. Eng. Commun. - 1987. - №57. - С. 233–243.

## АДСОРБЦИОННАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОСТАТОЧНОЙ БИОМАССЫ И ХИТОЗАНА

*Смятская Ю.А., Кошелева А.А.*

Смятская Ю.А. – Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия, Санкт-Петербург, [Makarovayulia169@mail.ru](mailto:Makarovayulia169@mail.ru)

Кошелева А.А. – Гамбургский университет технологий, Германия, Гамбург, [koshelevaarina@gmail.com](mailto:koshelevaarina@gmail.com)

Предлагается изготавливать сорбенты для очистки воды на основе остаточной биомассы, отходов агропромышленного комплекса и хитозана.

Остаточная биомасса как отход образуется в результате экстракции ценных компонентов (липидного и пигментного комплекса) из биомассы микроводорослей *Chlorella sorokiniana*. Из литературных данных [1] известно, что исходная биомасса микроводорослей содержит в своем составе помимо ценных компонентов, целлюлозу (23,5%), крахмал, гемицеллюлозу, хитиновые вещества, которые остаются в остаточной биомассе и обуславливают её сорбционные свойства.

Термическая обработка остаточной биомассы и отходов агропромышленного комплекса (обмолот проса, шелуха пшеницы, шелуха подсолнечника), в специальной форме с ограниченным доступом кислорода, позволяет получить порошок с углеподобной структурой [2].

Для повышения физико-механических свойства порошкообразного материала, предлагается изготавливать гранулы, где в качестве связующего используется хитозан, полученный на ООО «Хитозановые технологии», который обладает высокими хемосорбционными свойствами

Полученные гранулированные сорбенты (ГС) были испытаны на способность извлекать редкоземельные металлы (Dy, Eu, La, Y, Ce, Nd).

Были изготовлены сорбенты 2 видов:

Сорбент	Состав
ГС 1	Остаточная биомасса - хитозан
ГС 2	Остаточная биомасса- отход агропромышленного комплекса- хитозан.

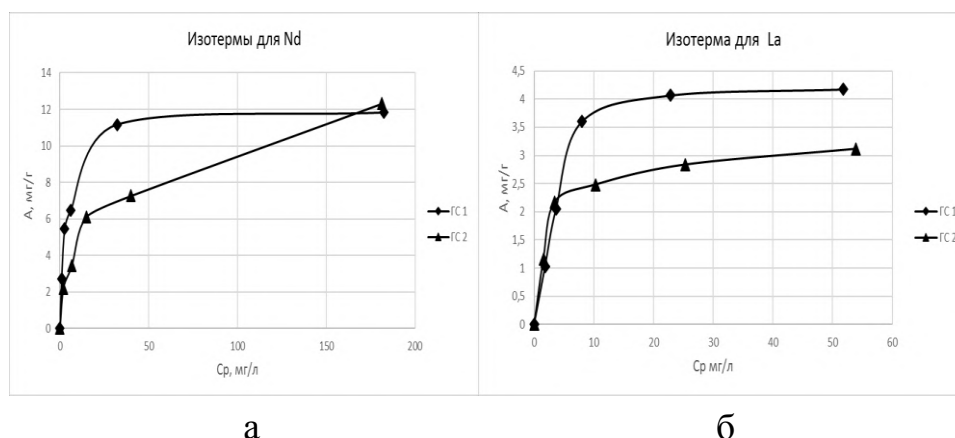
Технология изготовления сорбентов описана в работе [2]. ГС использовали для очистки модельных сточных вод от РЗЭ. Для изучения сорбционных свойств ГС проводили статическую сорбцию.

Для этого ГС в количестве 0,1 г на 50 мл добавляли в модельные растворы, с различной начальной концентрацией и проводили процесс сорбции в течении 1 часа, с использованием шейкера при скорости встряхивания  $760 \pm 5$  rpm, а затем проводили сорбцию в статических условиях, общее время сорбции составило 24 часа. Значение pH раствора составляло 4,24 и 1,54, при постоянном перемешивании и термостатировании в интервале температур  $293 \pm 2$  К. Затем модельные растворы отфильтровывали и равновесную концентрацию ионов металлов

оценивали на спектрометре эмиссионном с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5100 ICP-OES.

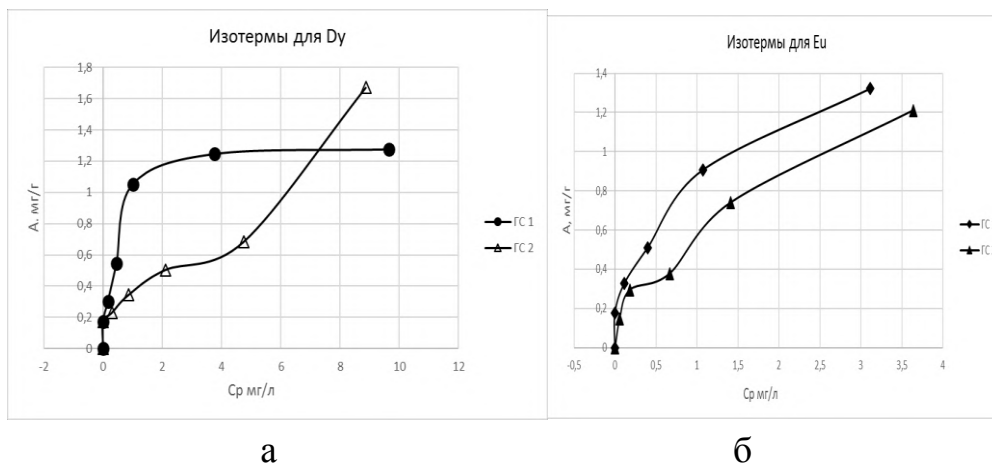
Модельные растворы РЗЭ были приготовлены из стандартных образцов с концентрацией 10000 и 1000 мг/л в 3 %  $\text{HNO}_3$  (VHG-Labs and Carl Roth) с частотой 99.995-99.997 %.

Сорбционные свойства ГС обусловлены наличием пор и неровностей. Добавка хитозана уменьшает поверхность материала, но делает его удобным в использовании. Для анализируемых металлов для всех типов сорбентов изотермы можно охарактеризовать как изотермы I типа в соответствии с классификацией IUPAC. Этот тип характеризуется микропористостью с относительно небольшой внешней поверхностью.



**Рис. 2.** Изотермы сорбции Nd (а) и La (б)

Вид изотермы сорбции для дейтерия и европия на сорбенте ГС 1 характеризуют микропористость поверхности, вид изотерм сорбции Dy и Eu на сорбенте ГС 2 говорит о наличии макро- и микропор (рисунок 3 а, б).



**Рис 3. Изотермы сорбции Eu и Dy**

Максимальная сорбционная емкость для сорбентов составила: ГС 1 (31,91 мг/г) и ГС 2 (34,53 мг/г), что позволяет рекомендовать их для извлечения РЗЭ из технологических вод.

Были рассчитаны константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра Ленгмюра и коэффициенты корреляции (таблица 1).

**Таблица 1- Константы уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и коэффициенты корреляции**

Элемент	Сорбент	Уравнение Фрейндлиха		Уравнение Ленгмюра		
		$q_{\max}$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
<b>Dy</b>	1	1,33	0,996	0,35	0,72	0,840
	2	1,71	0,602	0,53	0,39	0,916
<b>Eu</b>	1	1,45	0,951	0,44	0,82	0,990
	2	1,48	0,861	0,48	0,60	0,965
<b>La</b>	1	4,57	0,994	0,40	1,09	0,797
	2	3,24	0,999	0,24	1,29	0,820
<b>Nd</b>	1	10,82	0,998	0,29	3,28	0,947
	2	9,01	0,999	0,28	2,85	0,846

Коэффициент корреляции  $R^2$  для обеих уравнений является достаточно высоким. Величина значения  $1/n$  от 0,1 до 1, говорит об эффективности процесса адсорбции.

*Исследования проводились в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» по теме проекта: «Разработка и внедрение инновационных биотехнологий переработки микроводорослей *Chlorella sorokiniana* и ряски *Lemna minor*» (СОГЛАШЕНИЕ № 14.587.21.0038, от 17 июля 2017 г.) Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58717X0038.*

#### Литература

- [1] Культивирование и использование микроводорослей *Chlorella* и высших водных растений ряски *Lemna minor*/ Политаева Н.А., Смятская Ю.А., Кузнецова Т.А., Ольшанская Л.Н, Валиев Р.Ш. – Саратов: ИЦ «Наука», 2017. – 125 с. ISBN 978-5-9999-2883-2
- [2] Sorption properties of materials based on residual biomass Smyatskaya, Y., Kosheleva, A., Taranovskaya, E. 2018 MATEC Web of Conferences 245,18005

## **БРИКЕТИРОВАННЫЙ АКТИВНЫЙ УГОЛЬ НА ОСНОВЕ ТОРФА, АКТИВИРОВАННЫЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ**

***Соловей В.Н., Самонин В.В.***

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, г. Санкт-Петербург, [samonin@lti-gti.ru](mailto:samonin@lti-gti.ru)

В качестве исходного сырья был взят торф со следующими характеристиками: степень разложения 20,8 % мас., зольность 7,1 % мас., влажность 15,6 % мас., насыпная плотность 0,39 г/см<sup>3</sup>.

Измельченный торф смешивают с 85 % мас. раствором фосфорной кислоты, пастообразную массу брикетируют в пресс форме при заданном давлении. Полученные брикеты термоотверждают при температуре 80 °С и затем отмывают от избытка фосфорной кислоты горячей водой.



Карбонизацию ведут при температуре 600 °С в инертной среде азота в течение 1,5 ч. Активацию проводят при температуре 850 °С перегретым водяным паром в течение 1,5 ч. После активации готовый продукт повторно подвергается отмывке горячей водой до  $pH \approx 7$  и высушивается при температуре 110 °С.

Для полученных активных углей определены предельный объем сорбционного пространства ( $W_s$ ) и адсорбционный объем пор ( $V_{ми}$ ), которые составили 0,51 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> и 0,36 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> соответственно. Плотность полученного образца составляет 0,74 г/см<sup>3</sup>. Благодаря такой высокой плотности, брикетированный активный уголь имеет низкую способность к истиранию и стойкость к циклическим нагрузкам.

Поскольку термохимическим процессам подвергается не исходное сырье, а брикетированное изделие в виде таблетки, важно добиться равномерного распределения пористости по всему объему активного угля. В таблице 1 представлено сравнение сорбционных характеристик на периферии и в ядре таблетки карбонизированного и активированного образца.

Таблица 1 – Сравнение сорбционных характеристик

Материал	$W_s$ , см <sup>3</sup> /г		$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	
	На периферии	В ядре	На периферии	В ядре
Карбонизат	0,14	0,16	0,04	0,04
Активный уголь	0,62	0,66	0,49	0,49

Таким образом, предложенный способ получения активного угля позволяет получить сорбент с высокими адсорбционными характеристиками. Запас прочности и высокая плотность полученного материала позволяют увеличить продолжительность активации с целью развития дополнительного адсорбционного объема пор.

## **СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И АДСОРБЦИОННАЯ ЁМКОСТЬ ФОРМОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР**

*Соловцова О.В., Князева М.К., Школин А.В., Меньщиков И.Е.,  
Хозина Е.В., Фомкин А.А.*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Россия, Москва, e-mail: [solovtsovaolga@gmail.ru](mailto:solovtsovaolga@gmail.ru)

Проведено исследование влияния различных видов связующих, давления формования и углеродсодержащих добавок на структурно-энергетические характеристики, плотность, механические и адсорбционные свойства формованных композитных адсорбентов на основе металлорганических каркасных структур (МОКС), применительно к системам аккумулялирования метана.

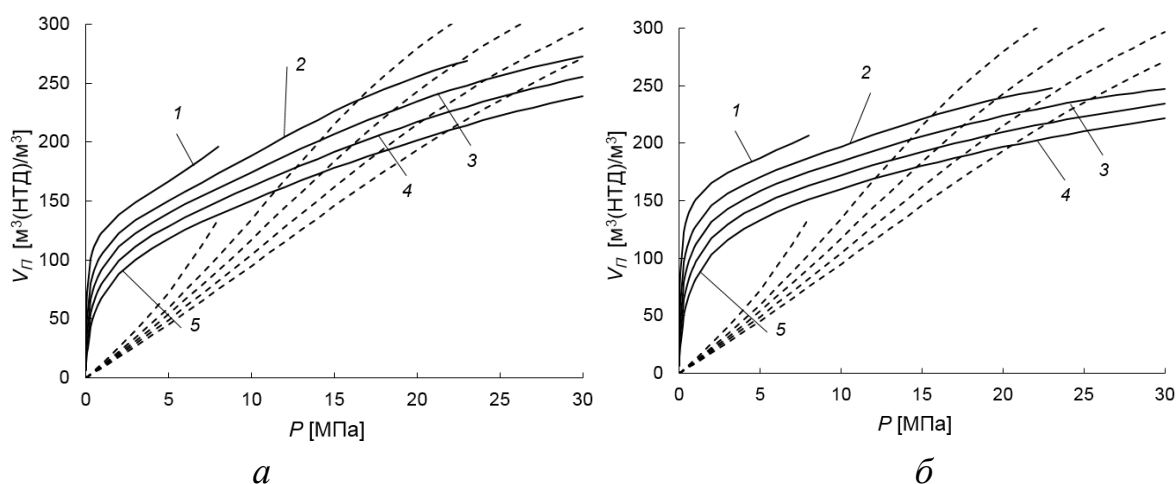
В работе исследована зависимость структурно-энергетических характеристик удельной площади поверхности и объема пор таких МОКС как Cu-BTC, Al-BTC, Al-BDC, Fe-BDC от условий формования и времени хранения. Определен вид связующего, оптимальные давления и температуры, позволяющие сохранить исходную пористую структуру МОКС, и вместе с тем, увеличить их плотность и прочность.

Формование МОКС и композитов на их основе проводили методом прессования: смесью МОКС со связующим и углеродсодержащей добавкой наполняли цилиндрическую пресс-форму и выдерживали под давлением. В качестве углеродсодержащей добавки использовали графитированную сажу Carbon Black, т.к. предполагалось, что такая добавка обеспечит поглощение части сжимающей нагрузки, распределит механическую энергию и поможет защитить структуру МОКС от разрушения.

Показано, что использование 5% раствора поливинилового спирта (ПВС) в массовом соотношении 1:1 в качестве связующего, при давлении 160 МПа, является оптимальным и позволяет получить функциональный композиционный материал, который может быть использован в технологии хранения энергетических газов, в частности, метана. На рисунке 1

представлены зависимости удельной объёмной емкости от давления газа для систем на основе формованного МОКС Cu-BTC (1) и формованного композитного материала Cu-BTC со связующим ПВС (2) с адсорбированным природным газом метаном (АПГ) в сравнении с системой без адсорбента, с компримированным природным газом (КПГ).

Из рис. 1а следует, что удельные объёмные емкости систем АПГ и КПГ различны, растут с ростом давления, но наибольшие различия достигаются при температуре 243 К и давлениях до 10 МПа.



**Рис. 1.** Зависимости удельной объемной емкости АПГ (сплошные линии) и КПГ (пунктирные линии) на основе образцов: а – образец 1, б – образец 2. Температуры, К: 1 – 243; 2 – 273; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333.

На рис. 1б показано, что удельная объёмная емкость системы АПГ с формованным композитным материалом Cu-BTC со связующим ПВС при температуре 243 К и 8 МПа превышает  $200 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ , а при 273 К и давлении 10 МПа достигает  $190 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ , что свидетельствует об эффективности применяемой технологии уплотнения с использованием ПВС. Несмотря на то, что емкости обеих систем АПГ мало отличаются, использование образца с ПВС в качестве связующего предпочтительнее в таких системах, так как его эксплуатационные характеристики лучше.

## **СОПОСТАВЛЕНИЕ СОРБЦИОННОГО И ФЛОТОСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

*Стрельцова Е.А., Мазурик А.А.*

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, факультет химии и фармации, кафедра физической и коллоидной химии, г. Одесса, Украина, e-mail: [mazuryk\\_alina@ukr.net](mailto:mazuryk_alina@ukr.net)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются наиболее распространенными и в тоже время токсичными веществами, присутствующими в промышленных сточных водах. Интерес к изучению процесса адсорбции ПАВ твердыми адсорбентами обусловлен возможностью их извлечения из разбавленных водных растворов и сточных вод предприятий различных отраслей промышленности методом адсорбции. А также методом флотации с носителем, суть которого сводится к адсорбции ПАВ носителями (адсорбентами) и последующему отделению носителя от раствора флотацией. Обычно очистку сточных вод от ПАВ осуществляют методом адсорбции, так как применение адсорбции во многих случаях позволяет достигать практически полного извлечения ПАВ. Реже используется флотация, которая, на наш взгляд, является перспективным методом извлечения небольших количеств (200 мг/дм<sup>3</sup>) ПАВ из разбавленных растворов. Однако эффективность и целесообразность применения того или иного метода должна быть четко обоснована исходя из природы ПАВ, их концентрации в очищаемой воде.

В связи с этим представляет интерес сопоставить методы извлечения ПАВ из водных растворов, а именно, адсорбцию твердыми адсорбентами и флотосорбцию (флотация с носителем).

В работе описывается методика выбора наиболее эффективных адсорбентов и флотационных носителей ПАВ разной природы, основанная на результатах определения термодинамических характеристик процесса адсорбции некоторыми адсорбентами. Оценку адсорбционной способности адсорбентов (парафин, графит, смешанные ферроцианиды тяжелых металлов, диоксид кремния) к ПАВ различной природы (катионные,

анионные, неионогенные) проводили на основании анализа изотерм адсорбции. Экспериментальные данные обрабатывали с применением моделей Фрейндлиха, Лэнгмюра, Темкина, Хилла – де Бура. Изотермы адсорбции как ионогенных, так и неионогенных ПАВ, чаще отвечают уравнениям Лэнгмюра и Фрейндлиха. Проведено сравнение основных параметров адсорбции ПАВ на адсорбентах разного типа для прогнозирования их использования в качестве эффективных адсорбентов и флотационных носителей в процессе извлечения ПАВ из разбавленных водных растворов. Рассчитанные значения энергии Гиббса, характеризующие энергию адсорбционного взаимодействия, показали, что лучшими адсорбентами исследованных ПАВ являются парафин и смешанные ферроцианиды тяжелых металлов. Они и соответствуют требованиям, которые предъявляются к флотационным носителям. Установлено, что время, необходимое для извлечения ПАВ на 87-96% из водных растворов при адсорбции парафином, составляет 40-60 мин, в то время как, для проведения флотосорбции необходимо 15 мин. При этом, степень извлечения ПАВ составляет 79-92% при остаточной концентрации в обработанных растворах 0,5-1,0 мг/дм<sup>3</sup>, что удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к сточным водам, направляемым на биологическую очистку.

**Таблица 1.** Сравнение степеней адсорбционного (*S*, %) и флотационного (*α*, %) извлечения ПАВ из индивидуальных водных растворов

ПАВ	<i>S</i> , %	<i>α</i> , %
Твин-20	94	92
Твин-40	96	91
Твин-60	95	84
Твин-80	94	92
ДДСН	90	87
ХДДП	87	79

Результаты сравнительной характеристики процесса извлечения исследованных ПАВ (Твинов, додецилсульфата натрия (ДДСН), хлорида додецилпиридиния (ХДДП)) из индивидуальных водных растворов методами адсорбции (*S*, %) и флотации (*α*, %) с использованием в качестве

адсорбента/носителя – парафина ( $q_{\text{парафина}} = 0,5$  мг на 1 мг ПАВ;  $C^0(\text{ПАВ}) = 50$  мг/дм<sup>3</sup>;  $t_{\text{ад}} = 40-60$  мин;  $t_{\text{фл}} = 15$  мин;  $pH = 5,5$ ) представлены в табл. 1.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что, используя оба метода при одинаковых исходных условиях можно достичь высокой эффективности очистки воды от ПАВ. Показано, что флотационный метод извлечения ПАВ несколько менее эффективен. Однако доступность воздуха, использование простых флотационных аппаратов, высокая скорость процесса, на наш взгляд, делает применение флотосорбции перспективным и целесообразным для применения очистки технологических растворов, бытовых и промышленных сточных вод.

### **ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ГИДРОФОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНОСИЛКСАНАМИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА M45K20**

*Стрельникова О.Ю., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Бельчинская Л.И.*

Стрельникова О.Ю. – ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина», Россия, г. Воронеж, e-mail: [oustrelnikova@mail.ru](mailto:oustrelnikova@mail.ru)  
Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Бельчинская Л.И. – ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Н. Морозова», Россия, г. Воронеж, e-mail: [chem@vglta.vrn.ru](mailto:chem@vglta.vrn.ru)

Алюмосиликатные сорбенты широко применяются для очистки сточных вод от различных загрязняющих веществ. Для повышения адсорбционной активности минералов в зависимости от природы токсиканта требуется или гидрофобизация (для очистки воды от неполярных молекул: нефтепродукты, бензол и т.п.), или гидрофилизация природных сорбентов (в применении к полярным молекулам: спирты, фенолы и др.).

Цель данной работы - оценка степени гидрофобности природного алюмосиликата M<sub>45</sub>K<sub>20</sub>, содержащего две структурные составляющие: клиноптилолит - 20% и монтмориллонит - 45%, а также его образцов,

модифицированных растворами полиметилсилоксана (ПМС) и полиэтилсилоксана (ПЭС).

Модифицирование сорбента органосилоксанами осуществлялось по методике [1].

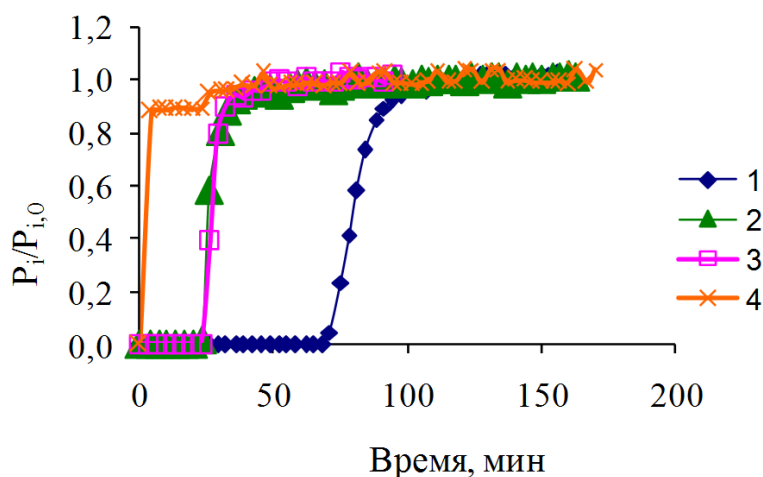
Степень гидрофобности поверхности природного и модифицированных образцов сорбента определяли с использованием метода конкурентной адсорбции толуола и воды из газовой фазы и изопиестическим методом.

О степени гидрофобизации поверхности природного алюмосиликата полиорганосилоксанами свидетельствуют выходные кривые конкурентной адсорбции паров воды и толуола представленные на рис. 1.

Как следует из рис. 1, в первые минуты адсорбции из равновесной смеси выходит толуол, о чем свидетельствует его выходная кривая 4. Вода преимущественно адсорбируется и прочно удерживается гидрофильной поверхностью природного алюмосиликата и появляется в элюате только через 70 мин после начала адсорбции (выходная кривая 1).

Выходные кривые 2 и 3, полученные для минерала, модифицированного ПМС и ПЭС, практически совпадают и свидетельствуют о снижении времени удерживания молекул воды поверхностью алюмосиликата вследствие гидрофобизации поверхности. Снижение гидрофильных свойств поверхности сорбента приводит к тому, что вода удерживается на поверхности модифицированных образцов 23 мин.

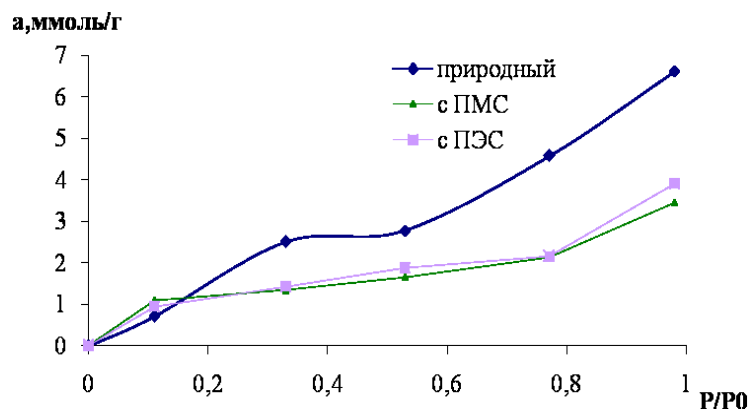
Таким образом, поверхность модифицированных ПМС и ПЭС образцов сорбента  $M_{45}K_{20}$  приобретает гидрофобные свойства.



**Рис. 1.** Выходные кривые конкурентной адсорбции паров воды на поверхности сорбента  $M_{45}K_{20}$ : (1) природный; (2) модифицированный ПМС; (3) модифицированный ПЭС; (4) выходная кривая толуола.

Полученные данные коррелируют с результатами изопиестического метода по сорбции паров воды на природном и модифицированном органосилоксанами сорбенте.

На рис. 2 приведены изотермы сорбции воды с различными образцами сорбента  $M_{45}K_{20}$ .



**Рис. 2.** Изотермы сорбции воды на природном и модифицированных образцах сорбента  $M_{45}K_{20}$

Показано, что обработка растворами органосилоксанов приводит к уменьшению сорбции воды и снижению удельной поверхности ( $S_{уд}$ :



природный сорбент - 197 м<sup>2</sup>/г, образец обработанный ПМС - 67 м<sup>2</sup>/г, ПЭС - 77 м<sup>2</sup>/г).

#### Литература

[1] Бельчинская Л.И. Повышение адсорбционной селективности нанопористого клиноптилолита при гидрофобизации органосилоксанами/ Л.И. Бельчинская, О.Ю. Стрельникова, Л.А. Новикова и др.// Физикохимия поверхности и защита материалов – 2008. – Т. 44. – № 4. - С.419 - 422.

### **СИНТЕЗ СОРБЕНТОВ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА СО СЛОИСТЫМИ ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ В СОСТАВЕ ОБОЛОЧКИ**

***Тарасенко Е.А., Рыльцова И.Г., Накисько Е.Ю., Япрынцев М.Н.,  
Лебедева О.Е.***

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Россия, Белгород, [evg.a.tarasenko@gmail.com](mailto:evg.a.tarasenko@gmail.com).

Структуры типа ядро-оболочка, содержащие в своем составе слоистые двойные гидроксиды (СДГ), вызывают интерес благодаря уникальным каталитическим и сорбционным свойствам. Подобные свойства достигаются за счет увеличения площади поверхности, повышения однородности распределения активных центров и, зачастую, за счет синергетического эффекта между ядром и оболочкой.

Настоящая работа посвящена синтезу композитных сорбентов со структурой типа ядро-оболочка, содержащих СДГ в составе внешней оболочки. Как известно, СДГ в силу своей структуры обладают высокой сорбционной способностью по отношению к анионам и практически не поглощают катионы. Целью создания композитов было получение сорбционно-активного материала, не имеющего подобных ограничений. Магнитное ядро придает материалу дополнительную функцию – возможность удаления сорбента из раствора магнитной сепарацией.

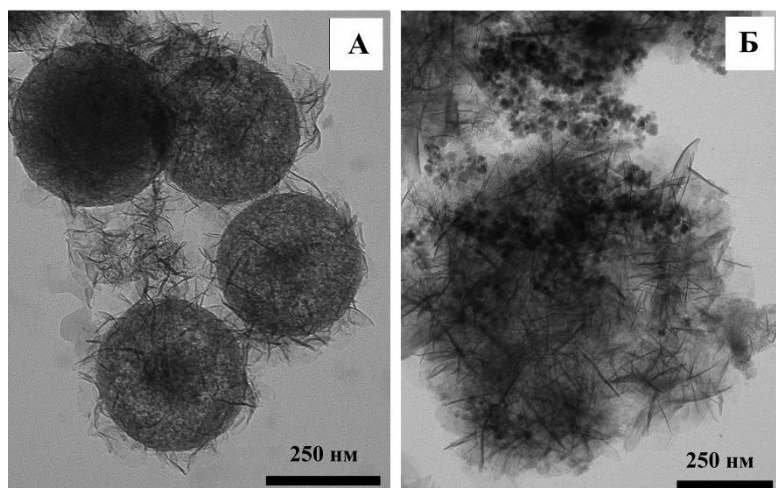
В ядро первого образца входили сферические частицы диоксида кремния (средний диаметр 250 нм), полученные методом гидролиза

тетраэтоксисилана в щелочной среде. Второй образец содержал магнитное ядро. Магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  синтезировали методом соосаждения из водного раствора солей железа (II) и (III) в щелочной среде, затем покрывали оболочкой диоксида кремния. После этого оба образца были покрыты оболочкой СДГ состава  $\text{Mg}/\text{AlFe}$ , которая была получена методом соосаждения *in situ*. Мольное соотношение  $\text{Mg}:\text{Al}:\text{Fe}$  составляло 3:0.75:0.25.

Фазовый состав полученных образцов определен методом рентгенофазового анализа. Установлены текстурные характеристики синтезированных материалов методом низкотемпературной адсорбции-термодесорбции азота.

Морфологию образцов изучали с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Микрофотографии ПЭМ образцов  $\text{SiO}_2@\text{Mg}/\text{AlFe}$ -СДГ и  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Mg}/\text{AlFe}$ -СДГ представлены на рисунке 1.

Сорбционные свойства полученных композитов изучали по отношению к двум красителям: конго красному, который в растворе находится в анионной форме, и метиленовому синему, находящемуся в катионной форме. Остаточное содержание красителей в растворе определяли спектрофотометрически (Specord 210 plus).



**Рис. 1.** Микрофотографии ПЭМ:

*А –  $\text{Mg}/\text{AlFe}$ -СДГ@ $\text{SiO}_2$ , Б –  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Mg}/\text{AlFe}$ -СДГ*

В таблице представлены данные о степени сорбционного извлечения красителей из раствора при постоянном перемешивании и времени экспозиции 240 минут.

Таблица. Сравнение сорбционной эффективности образцов в процессе поглощения красителей из водного раствора

Образец	Степень извлечения, %	
	конго красный*	метиленовый голубой**
SiO <sub>2</sub>	2,2	33,5
Mg/AlFe-СДГ	73,5	6,9
SiO <sub>2</sub> @Mg/AlFe-СДГ	98,4	55,1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @Mg/AlFe-СДГ	68,0	41,0

\* Начальная концентрация красителя конго красного - 0,05 ммоль/л.

\*\* Начальная концентрация красителя метиленового голубого - 0,024 ммоль/л.

Таким образом, композитные образцы SiO<sub>2</sub>@Mg/AlFe-СДГ и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Mg/AlFe-СДГ со структурой ядро-оболочка, в отличие от чистых образцов SiO<sub>2</sub> и Mg/AlFe-СДГ, способны сорбировать из растворов как анионные, так и катионные красители с высокой эффективностью. Второй сорбент обладает способностью притягиваться магнитом, что делает возможным применение магнитной сепарации для его отделения от раствора после очистки.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-12103 мк.*

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ВОЛОКНЕ В ПРОЦЕССЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*Третьякова А.Е., Сафонов В.В.*

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет (Технологии. Дизайн. Искусство)», Россия, г. Москва, [bullhund@rambler.ru](mailto:bullhund@rambler.ru)

К одной из основных проблем отделочного производства можно отнести использование при производстве продукции небезопасных веществ, которые ухудшают санитарно-гигиенические условия труда на предприятиях и снижают качество готовой продукции для потребителя. Это влечет за собой низкую экологичность отделочного производства. Такая проблема стоит в процессах малосминаемой отделки целлюлозосодержащих тканей, которые традиционно обрабатывают N-метилольными препаратами: гидроксиметильные производные мочевины, меламина, циклических этилен- и пропиленмочевины, дигидроксиэтиленмочевины, триазона, урона, алкилкарбаматов и других веществ. К основным недостаткам таких препаратов можно отнести выделение формальдегида, потерю прочности ткани.

Применение в качестве активных препаратов для малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей малоформальдегидвыделяющих препаратов и рационализация технологии, которые частично позволяют решить проблему безопасности технологии малосминаемой отделки [1-4].

В данной работе авторами предложено использовать полидентатные соединения, в качестве которых могут выступать поликарбоновые кислоты. Их преимущество заключается в отсутствии выделения формальдегида, относительной дешевизне и доступности, биоцидности. Малосминаемый эффект достигается за счет образования эфирных мостиков между карбоксильной группой кислоты и гидроксильной группой целлюлозы, что приводит к созданию трехмерной сшитой структуры целлюлозного волокна [5-8].

Представлялось интересным выявить влияние модификации надмолекулярной структуры целлюлозы на сорбционные свойства по

отношению к молекулам красителя, которым окрашивали текстильные целлюлозосодержащие материалы. В качестве красителей выбраны азокрасители из класса прямых с 2-3 азогруппами: прямой жёлтый К (3 азогруппы), прямой ярко-оранжевый и прямой красно-фиолетовый светопрочный 2КМ (по 2 азогруппы).

Процесс сочетания модификации и крашения осуществлялся термофиксационным способом, т.к. необходимо обеспечить условия для этерифицирования целлюлозы поликарбоновой кислотой, которая происходит при температуре не ниже 100°C. В качестве модификаторов выбраны такие препараты, как: ЭДТА, лимонная кислота, виноградная кислота, щавелевая кислота. Чтобы процесс этерификации прошёл успешно, необходим катализатор, в качестве которого применяли сульфат аммония.

Введение поликарбоновых кислот может способствовать увеличению колористических параметров окрашиваемости, а следовательно и повышению сорбции азокрасителей на 50-430%, увеличению малосминаемого эффекта хлопчатобумажной ткани на 10-40% с одновременным изменением грифа в сторону эластичности и наполненности. При оптимальном содержании добавок также можно достичь увеличения прочности ткани на 10-14%, но при этом необходимо учитывать природу красителя. Оптимальным можно считать краситель с двумя азогруппами на примере прямого жёлтого К.

Можно предположить действие поликарбоновых кислот на состояние целлюлозного волокна связано с тем, что волокна этерифицируется при участии катализатора с кислой реакцией, в качестве которого используют  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Однако, известно, что целлюлоза подвергается модификации и в ходе предыдущих операций: подготовка, беление, в результате которые появляются такие функциональные группы как карбоксильные, альдегидные (табл.1).

Таблица 1 – Определение содержания функциональных групп на целлюлозе

Хлопчатобумажная ткань	Содержание альдегидных группы, %	Содержание карбоксильных групп, %
Отбеленная	1,24	0,89
Окрашенная ярко-оранжевым	1,12	2,10
Окрашенная красно-фиолетовым светопрочным 2KM	1,47	1,97
Окрашенная прямым желтым К	1,022	2,35

Видно, что в процессе крашения происходит модификация целлюлозы, связанная с увеличением числа альдегидных групп в незначительной степени, а карбоксильных групп в 2,2-2,6 раза по сравнению с подготовленной отбеленной целлюлозой.

Экспериментальные данные показали, что на модификацию целлюлозы влияет как природа поликарбоновых кислот, так и строение красителя.

Определяющими моментами природы поликарбоновой кислоты является количество карбоксильных и гидроксильных групп: 2 -COOH группы у щавелевой кислоты, 2 -COOH и 2 -ОН группы у виноградной кислоты, 3 -COOH и 1 -ОН у лимонной кислоты, 4 -COOH у ЭДТА.

С точки зрения строения красителей основным фактором взята молекулярная масса: 757 Да – прямой ярко-оранжевый, 1068 Да- красно-фиолетовый светопрочный 2KM, 1755 Да- желтый К. С позиции сорбции красителя установлено, что увеличение молекулярной массы способствует увеличению окрашиваемости, а число функциональных групп поликарбоновых кислот не является определяющим фактором для увеличения окрашиваемости.

Интересно, что введение поликарбоновых кислот различной природы в красильную ванну прямых красителей способствует изменению функциональных групп целлюлозы, т.к. видна тенденция, связанная с тем, что с увеличением основности кислоты происходит некоторое снижение содержания альдегидных и карбоксильных групп.

В результате рационального использования поликарбоновых кислот повышаются как эффективность процесса крашения и одновременно

малосминаемость целлюлозосодержащих текстильных материалов, приобретает эластичность волокна, его прочность на разрыв. При этом строение поликарбоновых кислот и красителей выполняет определяющую роль, например, можно выдвинуть предположение, что увеличение молекулярной массы красителя способствует увеличению окрашиваемости, а «длинные» цепочки кислот напротив понижают показатели малосминаемости. Можно предположить, что для увеличения малосминаемого эффекта необходимы достаточно короткие эфирные мостики, обеспечивающие также эластичный гриф и сохранение механической прочности целлюлозы.

Изменение природы функциональных групп целлюлозы указывает на достоверность выдвинутого предположения о взаимодействии поликарбоновой кислоты с целлюлозой.

#### Литература

- [1] Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Блиничева И.Б. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2008. №3. с. 62-65
- [2] Одинцова О.И., Кротова М.Н., Леонова Н.А., Муравьев И.А., Мельников Б.Н. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2008. №5. с. 62-65
- [3] Шубина В.В., Павутницкий В.В. // Текстильная промышленность. 2007. №8. с. 30-34
- [4] Киселев А. М. Основы пенной технологии отделки текстильных материалов. Монография. СПб.: СПбГУиТД. 2003
- [5]. Третьякова А.Е., Ситникова У.В., Сафонов В.В. // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2016. №2. с.132-138
- [6] Yang Charles Q., Wang Xilie // Text. Res. J. 1996. №66. V.9. p.595-603
- [7] Bhattacharayya N., Doshi B.A., Sahasrabudhe A.S. //Text. Chem. And Color. 1999. №31. V.6. p. 33-37
- [8] Welch Clark M.// Text. Chem. And Color. 1991. №3. p.29-33.

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

*Убаськина Ю.А.*

НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, Россия, г. Москва, [baseou@yandex.ru](mailto:baseou@yandex.ru)

Для тонкой очистки сточных вод необходимо применение дешевых сорбентов, которые в настоящее время наиболее востребованы в странах Ближнего Востока, Южной и Юго-Восточной Азии, традиционно использующих большое количество хорошо растворимых природных и искусственных органических соединений в текстильной, пищевой, кожевенной, фармакологической промышленности. В связи с этим становится особенно актуальным применение природных сорбентов – цеолитов, бентонитов, угля, диатомитов и др. Российская Федерация располагает большими запасами природных сорбентов и может предоставлять как на внутренний, так и на внешний рынок сырье и технологию изготовления и применения адсорбентов для тонкой очистки сточных вод от растворимых органических загрязнителей.

Проведенный нами сравнительный анализ адсорбционной способности различных доступных природных сорбентов на примере адсорбции ими органического основного тиазинового красителя – метиленового синего (МС) из водного раствора в кислой среде (по ГОСТ 30036.2-93) показывает, что после приведения бентонита, угля, диатомита, цеолита и песка к единому гранулометрическому составу ( $D_{10} - 2,5$  мкм,  $D_{50} - 10$  мкм,  $D_{90} - 35$  мкм,  $D_{99} - 50$  мкм) наибольшая величина предельной адсорбции характерна для бентонита ( $136,5 \pm 2,6$  мг МС/г сорбента), за ним по величине адсорбции МС следует активированный уголь ( $118,5 \pm 2,5$  мг МС/г сорбента), диатомит ( $52,0 \pm 2,6$  мг МС/г сорбента), цеолит ( $49,4 \pm 2,6$  мг МС/г сорбента) и песок ( $7,15 \pm 0,65$  мг МС/г сорбента). Значения величины адсорбции МС удобнее всего рассматривать с точки зрения заряда поверхности сорбента.

Уголь относится к неполярным гидрофобным сорбентам, поэтому полученная величина адсорбции МС на угле объясняется, главным образом, его более развитой, по сравнению с минеральными кремнеземистыми сорбентами, удельной поверхностью.



Известно, что в адсорбции на поверхности сорбентов, в основе которых лежат кремнекислородные тетраэдры, содержащих в структуре катионы алюминия, основную роль играют поверхностные гидроксильные группы [1] или (по другой версии) координационно ненасыщенные атомы кремния и силанольные группы [2]. Количество активных поверхностных групп, участвующих в адсорбции катионов и анионов органических соединений, определяет величину поверхностной плотности заряда. Все природные кремнеземистые сорбенты, содержащие глинистую фракцию (активные алюмосиликаты) являются амфолитами. Благодаря кремнезему, при значениях pH в диапазоне 1-5 поверхность диатомита заряжена положительно, а в диапазоне 6-14 (благодаря глинистой фракции) – отрицательно, что подтверждается многочисленными исследованиями, в частности [3];  $pH_{ТНЗ}$  диатомита лежит в диапазоне 4-5,8. Бентонит состоит примерно на 60% из глинистых минералов (главным образом, монтмориллонита), поверхность которых заряжена отрицательно в диапазоне pH 2-12 [4]. Учитывая, что МС представляет собой соединение, диссоциирующее по катионному типу, ожидаемо, что максимальная величина его адсорбции будет на поверхности бентонита. В диатомите содержится до 35 масс. %, а в цеолите – до 30% глинистой фракции, поэтому величина адсорбции МС в кислой среде на поверхности диатомита и цеолита ограничена содержанием глинистых минералов, поверхность которых заряжена отрицательно и может притягивать катионы в широком диапазоне pH. Для доказательства этого было исследовано влияние монтмориллонита на адсорбционную способность диатомита. К образцу карьерного диатомита добавляли 1, 3, 5, 7 и 10 масс. % бентонита. Затем измеряли величину адсорбции МС на поверхности диатомита и бентонита, а также полученных смесей диатомита и бентонита. Была обнаружена высокая положительная корреляция между количеством бентонита в пробе диатомита и адсорбцией МС: чем выше содержание бентонита в пробе диатомита, тем выше адсорбция МС ( $r=0,99\pm0,01$ ,  $p<0,001$ ,  $n=21$ ). Песок, как правило, не содержит глинистой фракции, а количество реакционных центров – как указанных в работе [1], так и в работе [2] – минимально, что объясняет низкую величину адсорбции МС на его поверхности.

Можно сделать вывод, что природные сорбенты могут быть применены для тонкой очистки сточных вод с учетом особенностей их химического и минералогического состава, доступности в регионе, где они планируются к применению, и производственных задач (типа и концентрации загрязнителей, объема сточных вод и др.).

#### Литература

- [1] Киселёв А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л. Исследование химических свойств дегидроксилированной и регидроксилированной поверхности кремнезёма методом инфракрасной спектроскопии //Ж. физ. хим. 1986. Т. 60. № 7. С. 1701-1706.
- [2] Киселев В. Ф. О границах между физической и химической адсорбцией. В кн. Основные проблемы теории физической адсорбции. Сб. трудов Первой всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции / Под ред. М.М. Дубинина, В.В. Серпинского. М.: Наука, 1970. С. 93-101.
- [3] Khraisheh M. A. M. et al. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite //Water Research. 2005. Т. 39. №. 5. С. 922-932.
- [4] Duc M., Gaboriaud F., Thomas F. Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review // Journal of colloid and interface science. 2005. V. 289. № 1. P. 139-147.

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ В ПРОЦЕССЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) ИЗ СТОЧНОЙ ВОДЫ**

***Фарберова Е.А., Ходяшев Н.Б., Максимов А.С., Тиньгаева Е.А.***

ФГБОУ ВО Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, г. Пермь, e-mail: [teengaeva@mail.ru](mailto:teengaeva@mail.ru)

Проблема демеркуризации сточных вод до настоящего времени остаётся весьма актуальной, несмотря на большое количество исследований. Методы очистки сточных вод от ионов ртути можно разделить на следующие группы:

1. Методы очистки сточных вод от ртути, основанные на переводе ионов ртути в трудно растворимые соединения. В этой группе методов в качестве осадителя чаще всего предлагается использовать сульфид или

гидросульфид натрия в различных условиях [1]. Данный метод позволяет снизить содержание ионов ртути в сточных водах лишь до 0,002–0,005 мг/дм<sup>3</sup>. Отрегулировать соотношение осадителей с содержанием ионов ртути в сточных водах промышленных предприятий практически невозможно.

2. Флотационные и экстракционные методы очистки обеспечивают остаточную концентрацию ртути в очищенном растворе 0,005 мг/дм<sup>3</sup> [2].

3. Сорбционные методы очистки с использованием анионообменных смол или активных углей могут быть эффективно применены только на стадиях доочистки сточных вод при концентрациях ионов ртути менее 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Данная работа посвящена разработке углеродных сорбционных материалов, использование которых в технологии очистки промышленных сточных вод от ионов ртути обеспечит снижение их антропогенного воздействия на окружающую среду.

Сорбционные свойства активных углей по отношению к ионам тяжелых металлов, в том числе и ртути, относительно невелики. Однако, возможность модифицирования их поверхности может привести к повышению сорбционной емкости углеродных материалов. В качестве углеродных сорбентов в работе использовали образцы промышленных активных углей марок БАУ, АГ-3 и АГ-5 [3, 4], характеристики пористой структуры которых представлены в табл.1.

Образцы модифицированных углеродных сорбентов получены путём обработки их поверхности различными химически активными по отношению к ионам ртути компонентами (см. табл.2).

Таблица 1. Характеристики пористой структуры активных углей

Показатель	БАУ-МФ	АГ-3	АГ-5
Сырье	древесное	каменноугольное	каменноугольное
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	1,2	0,80	0,86
$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	608	1034	904,5
$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,299	0,488	0,503
$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	0,2439	0,451	0,321
$V_{ме}$ , см <sup>3</sup> /г	0,0626	0,053	0,100

Оценка сорбционных свойств приготовленных образцов сорбентов проведена на модельных растворах соли с содержанием  $\text{Hg}^{2+}$  1,037; 6,25 и 11,78 мг/дм<sup>3</sup> в статических условиях. Результаты испытаний приведены в табл.2.

Таблица 2. Зависимость сорбционной способности углеродных сорбентов от концентрации ртути в модельном растворе

№	Образец сорбента	Остаточная концентрация ионов $\text{Hg}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup> / степень извлечения, %, после очистки от ртути с исходной концентрацией, мг/дм <sup>3</sup>		
		11,78	6,25	1,037
1	БАУ-МФ - $\text{HNO}_3$	-	0,8284 / 86,9	-
2	БАУ-МФ - $\text{I}_2$	-	0,8108 / 87,0	-
3	БАУ-МФ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-	3,592 / 42,5	-
4	АГ-5 - $\text{HNO}_3$ .	0,0345/99,7	0,001 / 98,7	0,0981/90,5
5	АГ-5 - $\text{I}_2$	-	0,1359 / 97,8	-
6	АГ-5 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-	0,4848 / 92,3	-
7	АГ-3 - $\text{HNO}_3$ .	0,114/99,0	0,0348 / 99,4	0,0178/98,3
8	АГ-3 - $\text{I}_2$	-	0,1564 / 97,8	-
9	АГ-3 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-	0,6041 / 90,3	-

Как следует из табл.2, большую глубину очистки обеспечивают активные угли АГ-3 и АГ-5, модифицированные  $\text{HNO}_3$ . Полученные результаты позволяют прогнозировать возможность использования данных образцов при доочистке сточной воды.

#### Литература

- [1]. Обработка сульфидом натрия ртутьсодержащих сточных вод. //China Environ. Sei. 1995. 15. № 2.С. 128-130.
- [2]. Зубков А.А., Шуленина З.М. Использование флотации для снижения загрязнения окружающей среды при производстве ртути. //Экология промышленного производства. 2012. №4. С.75-78.
- [3]. Олонцев В.Ф. Российские активные угли. Пермь: Мультиграф. 1995. 89 с.
- [4]. Фарберова Е.А, Тиньгаева Е.А., Кобелева А.Р. Технология получения активных углей и их применение. Пермь: Изд-во ПНИПУ. 2018. 147 с

**ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКФОСФАТНОЙ СВЯЗКИ ПРИ НАГРЕВАНИИ**

*Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Васильев А.Д.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[zyanata@mail.ru](mailto:zyanata@mail.ru)

Термообработка цинкфосфатной связки (ЦФС) показала, что в интервале температур 180–700 °С в связующем сохраняется жидкая фаза. По кривой термогравиметрического анализа (ТГА) для ЦФС, были сопоставлены экспериментальные и расчетные величины потери массы образцов в различных интервалах температуры. Низкотемпературные потери массы относились к удалению воды. До 164 °С в два этапа удалялась кристаллогидратная влага. Однозамещенный гидрофосфат цинка последовательно превращался в пиррофосфат  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и ортофосфат  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ . При 500–700 °С масса вещества оставалась постоянной.

Поскольку во всем диапазоне температур присутствовала аморфная фаза, а при низких и при высоких температурах она преобладала, рентгеновский метод можно считать надежным способом определения фазового состава лишь в среднетемпературной области (400-700 °С). Были подтверждены предположения о термических превращениях фосфатов цинка: при 400 °С основной фазой являлся пиррофосфат, а при 700 °С преобладал ортофосфат. Дифрактограмма ЦФС, обожженной при 1000 °С, свидетельствует о переходе связки в аморфное стеклообразное состояние.

Анализ ИК-спектров показал, что в области 3410-3450  $\text{см}^{-1}$  присутствует полоса, соответствующая валентным колебаниям групп  $\text{OH}^-$ , скоординированных вокруг атомов цинка. Наблюдаются также валентные колебания свободной воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в области 1600  $\text{см}^{-1}$ . В областях 1000-1400 и 400-550  $\text{см}^{-1}$  наблюдается сильное поглощение, причем полосы имеют достаточно сложный контур, что связано со сложностью структуры фосфатов. Каждая из 4-х групп валентных колебаний –  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$   $\text{O}^-\text{PO}^-$  и  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$   $\text{PO}_4$  дает 2 колебания, активные в ИК-спектре:  $\nu_{\text{as}}$   $\text{O}^-\text{PO}^-$  - 3 полосы в интервале 1300-1400  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}$   $\text{O}^-\text{PO}^-$  - несколько сливающихся полос при 1000-1200  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}$   $\text{PO}_4$  – 3 линии в области частот 700-780  $\text{см}^{-1}$ . Поскольку последние полосы связаны с наличием в структуре циклов, построенных из

связанных между собой фосфоркислородных тетраэдров, можно предположить, что некоторое количество циклотетрафосфата цинка после обжига при 900 °С все-таки присутствует, чего нельзя сказать о более высокотемпературном продукте; здесь эта полоса отсутствует.

ЦФС достаточно устойчива; время живучести не менее года.

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО "ИГХТУ"*

## **АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ В МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ**

***Фомкин А.А.***

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [fomkinaa@mail.ru](mailto:fomkinaa@mail.ru)

Представлены результаты исследования адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах энергонасыщенных адсорбционных систем, отличающихся высокоразвитой поверхностью ( $S_{БЭТ}$  до 2520 м<sup>2</sup>/г) и пористой структурой (удельный объем микропор  $W_0$  до 1.44 см<sup>3</sup>/г) в докритической и сверхкритической областях состояний газовой фазы. Проанализированы особенности  $a, p, T$ -состояний адсорбционных систем, поведения термодинамической функции адсорбции и структуры адсорбата в микропорах в зависимости от структурно-энергетических характеристик (СЭХ) адсорбентов и физико-химических свойств газов с позиции Теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина. Методом численного эксперимента молекулярной динамики (МД) рассчитаны структуры молекулярных ассоциатов в модельных щелевидных микропорах углеродных структур, образованных графенами. Полученные результаты использованы для оптимизации микропористой структуры углеродных адсорбентов с целью увеличения адсорбции метана. Исследованы зависимости адсорбционной деформации микропористых адсорбентов от

величины адсорбции, давления газа и температуры. Разработаны подходы для определения упругоэластических свойств адсорбентов, особенностей поведения адсорбционно-стимулированного сжатия и расширения пористых структур. Проведен анализ изменения адсорбционной активности энергонасыщенных адсорбционных систем при компактировании адсорбентов со связующим, в зависимости от их СЭХ, плотности адсорбента давления и температуры газовой фазы.

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 01201353185 и Плана НИР Научного Совета РАН по физической химии, проект 18-03-460-01.*

## **СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ИЗ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ca}^{2+}$**

***Чинь Н.К., Конькова Т.В.***

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, [kontat@list.ru](mailto:kontat@list.ru)

Апатит один из потенциально важных источников для производства редкоземельных металлов, однако ввиду малого их содержания в апатитовом концентрате, которое составляет порядка 1 мас.%, прямое извлечение из данного вида сырья нерентабельно. Более рациональна комплексная переработка фосфатного сырья с попутным извлечением РЗЭ из продуктов кислотного разложения, таких как экстракционная фосфорная кислота, фосфогипс и осадок, образуемый после кислотного разложения, и соответственно, разработка такой технологии на сегодняшний день является весьма актуальной задачей.

Фосфорная кислота, полученная при переработке фосфатного сырья наряду с редкоземельными элементами обычно содержит значительное количество катионных макропримесей, наиболее значимые из них это ионы кальция, алюминия и железа. Сорбционное извлечение РЗЭ из фосфорной

кислоты на этапе первичного концентрирования представляется наиболее целесообразным, но в некоторой степени проблематичным из-за присутствия большого количества этих примесей, как наиболее мешающих, причем, как на стадии сорбции, так и на стадии десорбции. Поскольку сорбцию осуществляют из растворов кислотной переработки природного сырья, имеющих очень низкий pH, то основное требование, предъявляемое к адсорбентам это кислотостойкость, поэтому для этой цели применяют ионообменные смолы, на основе полимерных материалов. Выявлено, что сульфокатиониты проявляют наибольшую селективность в отношении редкоземельных элементов, причем более предпочтительных является использование макропористых сорбентов по сравнению с микропористыми (гелевыми) [1].

В настоящей работе проведены исследования по сорбции из фосфорной кислоты трехвалентных редкоземельных элементов на примере  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$  на макропористом сульфокатионите МТС1600 производства Purolite в динамических условиях. Сорбционное извлечение РЗЭ изучали из модельного раствора фосфорной кислоты с концентрацией 26 мас.% по  $\text{P}_2\text{O}_5$ , характерной для дигидратной неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, содержание примесей в которой соответствовало реальной кислоте.

Полученные результаты свидетельствуют, что сульфокатионит МТС1600 может быть использован для концентрирования и отделения РЗЭ от железа и алюминия, поскольку в процессе адсорбции, железо и алюминий почти не сорбируются и быстро выходят из сорбционной колонки, в то время как существует значительная конкурентная сорбция между редкоземельными катионами и  $\text{Ca}^{2+}$ . Полученные результаты обусловлены близостью значений ионных радиусов РЗЭ и кальция ( $R_{\text{La}^{3+}} = 1,04\text{\AA}$ ,  $R_{\text{Ca}^{2+}} = 1,04\text{\AA}$ ) и отличием этих значений от ионов железа и алюминия ( $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,57\text{\AA}$ ,  $R_{\text{Al}^{3+}} = 0,67\text{\AA}$ ).

Обнаружено, что легкие редкоземельные элементы (лантан и церий) сильнее сорбируются, в отличие от тяжелых РЗЭ, то есть, с увеличением радиуса иона РЗЭ их способность к поглощению сульфокатионитом возрастает, соответственно ряд селективности исследованных РЗЭ катионов выглядит следующим образом:  $\text{La} (R_{\text{La}^{3+}} = 1,04\text{\AA}) > \text{Ce} (R_{\text{Ce}^{3+}} = 1,034\text{\AA}) > \text{Y}$



( $R_{Y^{3+}} = 0.97\text{\AA}$ ) > Yb ( $R_{Yb^{3+}} = 0.858\text{\AA}$ ). Полученная зависимость не согласуется с традиционными представлениями об ионообменном механизме сорбции катионов, согласно которому, сорбция возрастает с уменьшением радиуса катиона, и в данном случае, в результате “лантаноидного сжатия” ионный радиус в ряду La -Lu уменьшается, что должно было вызвать образование более прочного соединения Yb<sup>3+</sup> с сульфогруппой, чем соединение La<sup>3+</sup>. Таким образом можно предположить, что сорбция РЗЭ из фосфорной кислоты осуществляется не в виде ионов, а в форме комплексных соединений, например, с фосфат-ионами.

Раствор нитрата аммония с концентрацией 300 мг/л был использован в качестве десорбционного агента для элюирования и получения РЗМ из фазы сорбента [2]. Полученный после десорбции раствор содержит катионы РЗЭ (3000 мг/л) и Ca<sup>2+</sup> (5500 мг/л). Начальное соотношение РЗЭ/Ca<sup>2+</sup> составляет 1/1, конечное соотношение РЗЭ/Ca<sup>2+</sup> равно 1/1,8, степень концентрирования РЗМ в сорбционно-десорбционном цикле равна трем.

Процесс разделения РЗЭ и кальция осуществляли путем осаждения РЗЭ раствором гидроксида аммония, при этом концентрация ионов кальция в растворе после осаждения не изменялась. Последующее отделение твердой фазы от жидкой методом центрифугирования и сушка осадка позволили получить концентрат гидроксидов РЗЭ, практически не содержащий примесей.

#### Литература

- [1] Konkova T.V., Kuin Ch, N., Papkova M.V. // Tsvetnye Metally. 2018. № 9. P. 54- 57.
- [2] Papkova M.V., Sumieva D.A., Vasilenko S.A., Konkova T.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 3. P. 379-383.

## КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТАХ

*Шаманаева Н.В., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Колобкова А.Е.,  
Цветова Е.В.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[net.nadya2012@yandex.ru](mailto:net.nadya2012@yandex.ru)

Низкомодульные цеолиты (например, SOD, LTA) имеют широкое применение для осушки природного газа. Это обусловлено особенностями строения кристаллического каркаса этих цеолитов. Основной строительной единицей SOD и LTA цеолитов является  $\beta$ -ячейка. В каркасе SOD  $\beta$ -ячейки соединяются через простые четырехчленные кольца (S4MRs). В LTA каркасе соединение  $\beta$ -ячеек осуществляется через двойные четырехчленные кольца (D4MRs), что образует простые восьмичленные кольца (S8MRs). S8MRs формируют  $\alpha$ -ячейку, которая имеет входной размер 4,21 Å.  $\alpha$ - и  $\beta$ -ячейки являются полостями, которые доступны для воды. В отличие от SOD цеолита, LTA цеолит имеет как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -ячейки, поэтому адсорбция и десорбция воды на LTA цеолите проявляет бифуркационное поведение.

Анализ литературных данных показывает, что исследованиям процессов сорбции/десорбции воды на цеолитах уделяется мало внимания. Эти процессы имеют важное значение для переработки природного газа, поэтому целью настоящей работы является исследование кинетики сорбции/десорбции воды на низкомодульных цеолитах.

Для исследования были приготовлены две смеси образцов:

(I)  $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолин): $12\text{NaOH}$ : $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

(II)  $6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (метакаолин): $12\text{NaOH}$ : $2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Гранулы цеолитов были приготовлены с использованием ультразвуковой обработки согласно рекомендациям [1,2]. Из смеси (I) был синтезирован цеолит SOD, а из смеси (II) – LTA. Удельная поверхность SOD (141,1 м<sup>2</sup>/г) цеолита больше, чем удельная поверхность LTA цеолита (115,6 м<sup>2</sup>/г). Общий объем пор SOD цеолита в 3 раза больше, чем у LTA цеолита – 0,061 см<sup>3</sup>/г против 0,021 см<sup>3</sup>/г, однако, из-за наличия  $\alpha$ -полостей LTA имеет большую ёмкость по парам воды (около 30 мас.%), чем SOD (менее 20 мас.%). Показано, что частицы

SOD имеют неправильную форму с размером 0,5–1 мкм и размером области когерентного рассеяния (ОКР) 453 нм; частицы LTA имеют форму близкую к кубу и размер около 2 мкм, а размер ОКР 760 нм.

Данные о кинетике гетерогенных систем для реакций, проходящих в газовой фазе, были получены в проточном реакторе на малой длине слоя цеолита или по всей длине слоя сорбента. Кинетические данные получали измерением концентрации воды в зависимости от времени. Энергия активации процесса адсорбции для цеолита LTA составила ~46 кДж/моль, а для цеолита SOD – около 50 кДж/моль.

Кинетику десорбции воды изучали по данным синхронного термического анализа, которые обрабатывали методами Фридмана, Озава–Флинн–Уолла (ОФУ) и Киссинджер–Акахира–Суносе (КАС). Для SOD цеолита в диапазоне степеней превращения до 0,7 значения энергии активации десорбции воды составляют 70–80 кДж/моль. Эти значения могут быть приписаны удалению физически связанной воды и молекул воды из межклеточного пространства SOD цеолита. При более высоких степенях превращения для SOD цеолита значения энергии активации составляют 100–110 кДж/моль – здесь происходит удаление окклюзированной воды из  $\beta$ -ячеек SOD цеолита. Для LTA цеолита в диапазоне степеней превращения до 0,85 значения энергии активации имеют значения 50–60 кДж/моль. Это соответствует десорбции физически связанной воды и удалению молекул воды из  $\alpha$ -ячеек. Дальнейшее повышение значений энергии активации десорбции воды до 80 кДж/моль связано с удалением окклюзированной воды из  $\beta$ -ячеек LTA цеолита.

Из смесей на основе каолина и метакаолина были получены гранулированные без связующего цеолиты LTA и SOD. Значения энергии активации адсорбции воды, определенные в реакторе проточного типа, составили для цеолита LTA около 46 кДж/моль, а для цеолита SOD порядка 50 кДж/моль. По данным синхронного термического анализа были рассчитаны значения активации процесса десорбции, которые составили 50–60 кДж/моль для LTA и 70–80 кДж/моль для SOD. Некоторые расхождения в значениях энергии активации сорбции и десорбции объясняются различными методиками их определения.

Литература

- [1] Gordina N.E. et al. // Ultrasonics Sonochemistry. 2016. Т. 33. С. 210–219;  
[2] Пат. RU 2586695.

## **ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

*Вакарюк Д., Найдено Е.В.*

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Россия, г. Иваново, [da--sha@mail.ru](mailto:da--sha@mail.ru)

Растительное масло – это пищевой популярный продукт среди населения России. Без растительного масла невозможно представить сбалансированный рацион питания человека. На долю растительных масел приходится значительная часть энергетической ценности употребляемой пищи. Физиологически важные вещества, такие как фосфатиды, незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты, витамины, минералы поступают в организм человека вместе с маслами. Нерафинированное масло содержит, помимо комплекса полезных веществ и биологически активных компонентов, улучшающих качество нашей жизни, и нежелательные, вредные для здоровья человека, примеси (свободные жирные кислоты (СЖК), перекисные соединения (ПС) и др.). Поэтому масло в натуральном виде часто не соответствует предъявляемым к нему критериям.

В связи с этим актуальным является повышение качества и срока годности растительного масла. В пищевых технологиях используется большое разнообразие сорбентов неорганической и органической природы с различными функциональными свойствами. Известно, что адсорбционные процессы эффективно понижают цветность, запах, удаляют примесные биологические и органические вещества из пищевых продуктов. Наиболее известными промышленными адсорбентами являются: активированный уголь, цеолиты, каолиновые глины, перлиты, т.к. они сравнительно дешевы и доступны. Однако их недостатками являются низкая удельная поверхность непостоянство химического состава. В последние годы одним из приоритетных направлений развития современной технологии

адсорбционной очистки от примесей, является создание новых дешевых и эффективных адсорбентов.

Одними из наиболее популярных сорбентов в последнее время являются металлоорганические каркасные соединения (МОКС). МОКС – новый класс пористых кристаллических органических полимеров, состоящих из ионов металлов или кластеров, соединенных вместе химически изменяемыми органическими лигандами. К достоинствам МОКС относятся: высокая удельная поверхность и адсорбционная активность, большой размер и объем пор, низкая плотность.

В настоящей работе была изучена возможность использования металлоорганических каркасных соединений на основе терефталевой кислоты в качестве адсорбентов для очистки растительных масел. Было изучено влияние их добавок на основные физико-химические показатели (кислотное (КЧ) и перекисное числа (ПС)) растительных масел (подсолнечное, льняное и рыжиковое).

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

Из таблицы видно, что Fe-МОКС проявляет более высокую сорбционную активность в отношении перекисных соединений по сравнению с другими исследуемыми в работе МОКС. Данный факт, по-видимому, обусловлен наибольшей редокс активностью самого металла, входящего в структуру каркасного соединения.

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

Таблица 1. - Влияние сорбентов (0.15 мас.%) на степень сорбции  
примесных ингредиентов из растительных масел

Сорбент	Степень сорбции*, %					
	Подсолнечное		Льняное		Рыжиковое	
	СЖК	ПС	СЖК	ПС	СЖК	ПС
Fe-МОКС	50.2	87.3	40.0	77.4	53.8	75.2
Zn-МОКС	59.8	28.3	69.8	30.0	65.8	32.1
Co-МОКС	67.0	27.0	66.3	19.9	67.8	23.2

\*Время сорбции 3 ч.

Литература:

[1] Zhu L., Liu X.-Q., Jiang H.-L., Sun L.-B. // Chem. Rev. 2017. V. 117. N 12. P. 8129–8176.

## ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА СЛАБОАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ

*Вакарюк Д., Найдено Е.В.*

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
Россия, г.Иваново, [da--sha@mail.ru](mailto:da--sha@mail.ru)

Сорбционные методы очистки в последнее время находят все более широкое практическое применение. В пищевой технологии адсорбция используется для очистки диффузионного сока и сахарных сиропов, осветления пива, очистки спирта, вин и коньяков. Пиво – самый древний слабоалкогольный напиток в истории человечества. Он является продуктом биохимической деятельности дрожжей. Готовый продукт зачастую содержит нежелательные примеси, которые ухудшают органолептические и физико-химические показатели качества пива и значительно сокращают срок его годности. Одним из важных показателей качества пива является его коллоидная стойкость. При длительном хранении пива увеличивается его

кислотность, в результате чего напиток приобретает неприятный вкус и резкий запах.

Вино – слабоалкогольный напиток, получаемый полным или частичным брожением виноградного сока. Кислотность вина является одним из основных показателей химического состава и дегустационной оценки. Активная кислотность вина играет важную роль в процессе формирования и созревания вина, определяет соотношение продуктов брожения, склонность вина к окислению, кристаллическим, биологическим, коллоидным помутнениям, металлическим кассам.

В промышленности для очистки от нежелательных примесей, а, следовательно, для повышения стойкости, срока хранения, устойчивости к условиям транспортировки слабоалкогольных напитков применяют различные бентониты, диатомиты, силикагели, микрокристаллическую целлюлозу, углеволокнистые сорбенты, аскорбиновую кислоту и др.. Некоторые сорбенты являются дорогостоящими, нестабильными, а также имеют небольшую удельную площадь поверхности и малый объем пор. Таким образом, актуальной задачей является разработка недорогих нетоксичных сорбентов с высокими активностью и удельной площадью поверхности, а также долгосрочной стабильностью.

В последние годы активно ведутся исследования в области использования металлоорганических каркасных соединений (МОКС) в качестве сорбентов. МОКС имеют высокие удельную поверхность, адсорбционную активность, большой регулируемый размер и объем пор, низкую плотность, нетоксичность, богатые возможности модификации составных частей каркаса.

Целью данной работы являлся синтез и исследование практического применения металлоорганических каркасных соединений (Al-, Zn-, Ti-МОКС) на основе терефталевой и пиромеллитовой кислот, для улучшения физико-химических и органолептических свойств, а также для увеличения сроков хранения напитков.

Полученные данные каркасные соединения охарактеризованы с использованием широкого спектра физико-химических методов: элементного, рентгенофазового, термогравиметрического анализов, а также электронной микроскопии. Полученные материалы относятся к

мезопористым каркасным соединениям и имеют высокую термическую стабильность. В ходе эксперимента была определена возможность их использования в качестве адсорбентов для очистки слабоалкогольных напитков. Установлено, что МОКС на основе данных кислот проявляют высокую сорбционную активность.

В отношении фильтрованного и нефильтрованного пива, что с течением времени незначительная добавка любого типа МОКС (0.03 мас.%) приводит к снижению кислотности примерно на 48-50 и 52-55 % для фильтрованного и нефильтрованного пива соответственно.

Выявлено, что металлоорганические каркасные соединения улучшают физико-химические и органолептические показатели, а также позволяют выделять из вин биологически активные вещества (флавоноиды).

Полученные результаты работы свидетельствуют о перспективности применения металлоорганических каркасных соединений в качестве эффективных и легко регенерируемых сорбентов для очистки слабоалкогольных напитков.

Литература:

- [1]. Metal–Organic Frameworks for Cell and Virus Biology: A Perspective / R. Ricco, W. Liang, S. Li et al. // ASC Nano. – 2018. – № 9. – P. 13 – 23.



## **Секция 2. Синтез, исследование и технология гетерогенных катализаторов**

**THE CATALYST ACTIVITY IN A HYDROGENATION REACTION AS  
A FUNCTION OF THE HYDROGEN ADSORPTION HEAT.  
THE SYSTEM OF A SKELETAL NICKEL CATALYST-SULFIDE  
SODIUM-MALEATIC SODIUM-HYDROGEN-WATER-METHANOL-  
SODIUM HYDROXIDE AS AN EXAMPLE**

*Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V.*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, [afineevskiy@mail.ru](mailto:afineevskiy@mail.ru)  
National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

We found a simple method for calculating the activity of a nickel catalyst for model hydrogenation reactions according to the dependence of the heat of hydrogen adsorption vs the surface coverage. The work was carried out on the example of sodium maleate hydrogenation reaction over a skeletal nickel catalyst in a water-sodium hydroxide-methanol solution.

To calculate the activity it is need to set the parameters:  $K_{H \rightarrow A}$ ,  $A_{max}$ ,  $K_{pois}$ ,  $\rho(\Delta_a H(H_2))$ , for that it is necessary to solve the system of equations:

$$\left\{ \begin{array}{l} A_1 = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H_1(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H_1(H_2), F_1[\Delta_a H_1(H_2)]) d\Delta_a H_1(H_2) dF_1[\Delta_a H_1(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H_1(H_2), F_1[\Delta_a H_1(H_2)]) d\Delta_a H_1(H_2) dF_1[\Delta_a H_1(H_2)]} - K_{pois} \cdot n_1(CDA) + A_{max} \\ A_2 = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H_2(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H_2(H_2), F_2[\Delta_a H_2(H_2)]) d\Delta_a H_2(H_2) dF_2[\Delta_a H_2(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H_2(H_2), F_2[\Delta_a H_2(H_2)]) d\Delta_a H_2(H_2) dF_2[\Delta_a H_2(H_2)]} - K_{pois} \cdot n_2(CDA) + A_{max} \\ A_3 = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H_3(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H_3(H_2), F_3[\Delta_a H_3(H_2)]) d\Delta_a H_3(H_2) dF_3[\Delta_a H_3(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H_3(H_2), F_3[\Delta_a H_3(H_2)]) d\Delta_a H_3(H_2) dF_3[\Delta_a H_3(H_2)]} - K_{pois} \cdot n_3(CDA) + A_{max} \\ \dots \\ A_z = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H_z(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H_z(H_2), F_z[\Delta_a H_z(H_2)]) d\Delta_a H_z(H_2) dF_z[\Delta_a H_z(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H_z(H_2), F_z[\Delta_a H_z(H_2)]) d\Delta_a H_z(H_2) dF_z[\Delta_a H_z(H_2)]} - K_{pois} \cdot n_z(CDA) + A_{max} \end{array} \right.$$

As a result, the found values of  $K_{H \rightarrow A}$ ,  $A_{max}$ ,  $K_{pois}$ ,  $\rho(\Delta_a H(H_2))$  parameters and the dependence of the heat of adsorption vs the surface coverage the activity of the catalyst according can be calculated by the equation:

$$A_{calc} = K_{H \rightarrow A} \cdot \frac{\iint_D \Delta_a H(H_2) \cdot \rho(\Delta_a H(H_2), F[\Delta_a H(H_2)]) d\Delta_a H(H_2) dF[\Delta_a H(H_2)]}{\iint_D \rho(\Delta_a H(H_2), F[\Delta_a H(H_2)]) d\Delta_a H(H_2) dF[\Delta_a H(H_2)]} - K_{pois} \cdot n(Na_2S) + A_{max}$$

The notation is used:

$A_i$  – catalyst activity in a selected solvent with a predetermined quantity of a deactivating agent;

$A_{calc}$  – calculated catalyst activity according to thermochemical data,  $[cm^3 \cdot s^{-1} \cdot g^{-1}]$  or  $[mol \cdot s^{-1} \cdot g^{-1}]$ ;

$A_{max}$  – the calculated maximum catalyst activity for the pair of catalyst – hydrogenated compound,  $[cm^3 \cdot s^{-1} \cdot g^{-1}]$  or  $[mol \cdot s^{-1} \cdot g^{-1}]$ ;

CDA – catalyst deactivating agent (sodium sulfide);

$n(CDA)$  – quantity of deactivating agent added to the system per gram of catalyst,  $[mol \cdot g^{-1}]$ ;

D – range of hydrogen adsorption on the catalyst;

$\Delta_a H(H_2)$  – hydrogen adsorption heat for each surface coverage  $\theta(H_2)$ ;

$F[\Delta_a H(H_2)]$  – the distribution function of hydrogen by heat, is calculated by the equation:  $\delta[\theta(H_2)]/\delta[\Delta_a H(H_2)]$ ;

The data obtained suggest that the parameters  $K_{H \rightarrow A}$ ,  $A_{max}$  are constants for each pair of catalyst-hydrogenated compound and do not depend on the pH of the solvent, and  $K_{pois}$  is a constant for each triad catalyst-deactivating agent-hydrogenated compound and also does not depend on the pH of the solvent .

*The study was performed in the framework of the state contract (project no. 3.1371.2017/4.6).*

*The study was carried out by using the resources of the Center for collective use of scientific equipment FSBEI of HE "ISUCT".*

## **POLYMER-STABILIZED PALLADIUM NANOPARTICLES – EFFECTIVE CATALYSTS OF SUZUKI CROSS-COUPLING**

*Bakhvalova E.S., Shkerina K.N., Nikoshvili L.Zh., Manaenkov O.V.,  
Matveeva V.G., Sulman M.G.*

Tver State Technical University, Russia, Tver, [nlinda@science.tver.ru](mailto:nlinda@science.tver.ru)

The reaction of Suzuki cross-coupling is one of the most well-known and effective reactions of carbon-carbon bond formation in modern chemistry [1]. Traditionally, the Suzuki reaction is carried out using homogeneous palladium complexes. However, in recent years, the so-called ligandless catalysts of cross-coupling reactions, which include supported palladium catalysts, are the subject of intensive studies. In the latter case, the number of issues arises with determination of homogeneity-heterogeneity of the Suzuki reaction mechanism and, as a consequence, with the interpretation of kinetic data, due to the continuous transformation of ligandless catalysts during the reaction and the formation of "cocktail" type systems [2].

This work is devoted to the study of the influence of reaction conditions of Suzuki cross-coupling between 4-bromanisole (4-BrAn) and phenylboronic acid (PBA) in a mixture of ethanol and water as a solvent in the presence of NaOH and Pd-containing catalyst obtained by impregnation of hyper-crosslinked polystyrene (HPS) with palladium acetate solution, while varying the type of HPS and palladium oxidation state. The influence of reactor type (mixing method), stirring rate, gas phase composition (inert atmosphere (nitrogen) or air), catalyst concentration, NaOH, 4-BrAn and PBA, and reaction temperature was investigated.

The synthesized catalysts were shown to exhibit high activity: under optimal conditions, the conversion of 4-BrAn reached about 99% for 1 h of reaction. It is noteworthy that the concentrations of main participants of the reaction have different effects on the behavior of unreduced catalysts and samples pretreated in hydrogen flow.

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project 18-08-00429.*

#### References

- [1] Gujral S.S., Khatri S., Riyal P., Gahlot V. // Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences. 2012. V. 2. P. 351-367.
- [2] Eremin D.B., Ananikov V.P., Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 2-19.

### **NOBLE METAL-CONTAINING NANOPARTICLES STABILIZED IN POLYSTYRENE CROSSLINKED WITH DIVINYLBENZENE AS EFFECTIVE CATALYSTS OF AROMATIC RING HYDROGENATION**

*Bykov A.V., Demidenko G.N., Nikoshvili L.Zh., Kosivtsov Yu.Yu.*

Tver State Technical University, Russia, Tver, [BykovAV@yandex.ru](mailto:BykovAV@yandex.ru)

This study is devoted to the investigation of catalytic behavior of noble metals (Pd, Pt, Ru) stabilized in the aromatic polymeric network in liquid-phase hydrogenation of arenes.

Catalytic systems were synthesized by the impregnation of metal compounds dissolved in suitable solvents in the polymeric matrix of hypercrosslinked polystyrene of MN100 type. Before the experiments, all the catalytic systems were reduced in hydrogen flow at 300°C. Catalytic testing was carried out in a liquid-phase using hexane or dodecane as solvents at elevated hydrogen pressure. Benzene, aniline, and naphthalene were used as hydrogenation substrates.

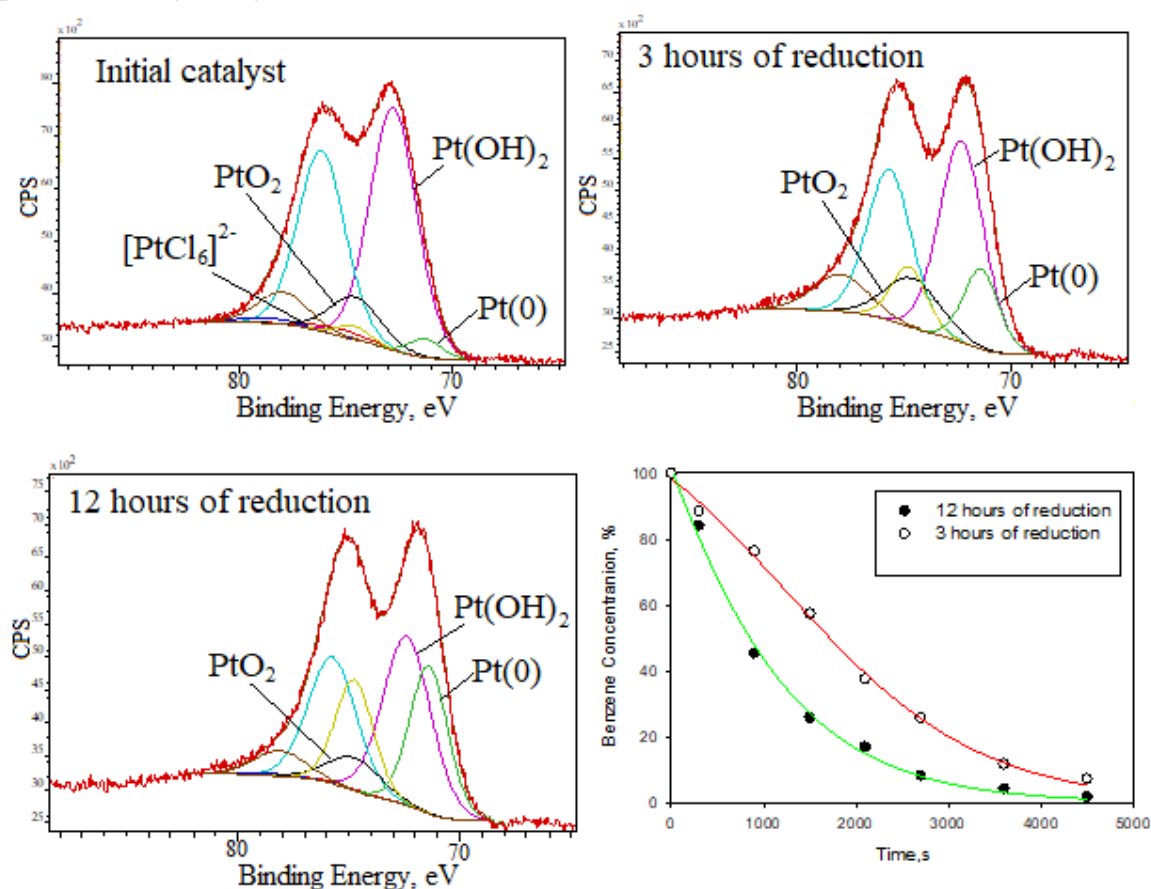
Both the initial polymer and synthesized catalytic systems (before and after catalytic experiments) were characterized by diffuse reflectance infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and thermogravimetry. Composition of the reaction mixture was analyzed by GC and GC-MS.

During the investigation, 1%-Pt/MN100 and 1%-Ru/MN100 were shown to allow carrying out the selective liquid-phase hydrogenation of benzene to cyclohexane in hexane solution and also in pure benzene. It is noteworthy that the isomerization of cyclohexane to methylcyclopentane under chosen reaction conditions in the presence of the above catalysts was not observed.

1%-Pt/MN100 was found to allow carrying out the process of liquid-phase hydrogenation of naphthalene with the selectivity to tetralin higher than 98%.

In the hydrogenation of aniline to cyclohexylamine in hexane solution, the maximum selectivity of 94% toward cyclohexylamine was observed while using 1%-Ru/MN100.

Moreover, the transformation of metal salts in the polymeric environment (MN100) was studied during the synthesis of each catalyst; reduction process; after the first catalytic run, and also after the second consecutive run. For 1%-Pt/MN100 and 1%-Pd/MN100, it was demonstrated that metal precursors were not completely converted to metallic particles during both the reduction procedure and first catalytic experiment (Fig. 1). Nevertheless, the high stability of the optimal catalytic system for each studied reaction was shown.



**Fig. 1.** Chemical states of platinum on the surface of Pt/MN100 before and after reduction with  $\text{H}_2$  ( $300^\circ\text{C}$ ) and their influence on liquid-phase benzene hydrogenation

Thus, it can be concluded that the studied catalytic systems allowed carrying out the reaction of liquid-phase hydrogenation of aromatic rings with high selectivity. It was shown that during the first catalytic experiments the additional

transformation of catalytic systems took place including partial hydrogenation of aromatic rings of the polymeric supports. At the same time, the used polymeric matrices prevented the complete reduction of metal salts.

*This work was funded by the Russian Foundation for Basic Research according to the research project № 18-08-00435.*

## **SYNTHESIS AND REGENERATION OF AN IRON-MOLYBDENUM CATALYST FOR PARTIAL OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE**

*Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Il'in A.P.*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, [ilyin@isuct.ru](mailto:ilyin@isuct.ru)

Synthesis of formaldehyde from methanol on iron-molybdenum oxide (Fe-Mo) catalysts is a large-scale, well-developed industrial process. The high exothermic effect of the methanol oxidation reaction and the need to ensure the safety of the process determine its implementation in tubular reactors at low initial concentrations of methanol, below the explosive limit of the methanol-air mixture. However, the effectiveness of Fe – Mo catalysts strongly depends on the size of the particles and the specific surface.

At the moment, there is no domestic catalyst based on iron molybdate, therefore the main goal of the work is to develop a catalyst for formaldehyde synthesis by partial oxidation of methanol, which is not inferior in its performance to foreign analogues. When performing experimental studies, the ratio of Mo / Fe components ranged from 1.5 to 2.5. The catalysts were prepared by the methods of mechanical activation and mechanochemical synthesis, hydrothermal treatment at various temperatures and pressures, also by the method of coprecipitation. Based on theoretical calculations, the molybdate unit cell can enter without its distortion up to 10 molybdenum atoms, which corresponds to the atomic ratio Mo : Fe in the structure of molybdate 2.1. With the introduction of an excessive number of Mo atoms, the formation of new phases is not observed, up to the ratio Mo / Fe = 2.1. Most likely, this indicates the formation of a solid solution of MoO<sub>3</sub>

in the structure of  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . The value of the specific surface passes through the extremum at the ratio  $\text{Mo:Fe} = 2.1$ .

The most common method for producing an iron-molybdenum catalyst is the coprecipitation method from ammonium heptamolybdate and iron nitrate solutions, followed by drying and tableting the granules. The phase and quantitative composition formed in the process of co-precipitation of solutions of iron nitrate and ammonium heptamolybdate, compounds, to a large extent depends on the pH of the medium and temperature. It was established that with an increase in the pH of the medium, the content of  $\text{MoO}_3$  in the sediment composition decreases, and the content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  increases. This is explained by the fact that molybdenum with an increase in pH remains in solution, and hydrated iron oxide, not soluble in  $\text{NH}_4\text{OH}$  solutions, due to an increase in pH, drops out in the form of a complex X-ray amorphous compound of molybdenum and iron. The iron content decreases with increasing pH and, at a pH of 8.5 and 10, no iron was detected in the wastewater. Thus, the implementation of the deposition process is necessary when the environment is strictly controlled  $\text{pH} \leq 2$ . The increase in the content of ammonium nitrogen is explained by the increase in the content of ammonia in the solution during the deposition of the catalyst. It was established that during the heat treatment of the samples obtained at  $\text{pH} = 2, 4, 6$  crystallization of the phases of iron molybdate and molybdenum oxide occurs. It should also be noted that with increasing pH, the intensity of the x-ray reflections of iron molybdate decreases and free  $\text{MoO}_3$  is almost completely absent. Calcination of the samples obtained at  $\text{pH} = 8.5$  and 10 does not lead to crystallization of the phases  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{MoO}_3$ . The method of hydrothermal synthesis allows you to avoid strictly controlling the parameters of coprecipitation, which greatly simplifies the process of obtaining iron molybdates, as well as significantly reduce the temperature of subsequent processing. However, the performance characteristics of the iron molybdate thus obtained are much lower than those of the catalyst obtained by the coprecipitation method. So the surface area is in the range of  $0.2 - 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  and is determined by the synthesis temperature and pressure in the reactor.

In the process of obtaining iron molybdate by mechanical activation from anhydrous oxides, it allows the synthesis of iron molybdate to pass, bypassing the



energy-intensive stages of filtration and washing the precipitate. The formation of crystalline iron molybdate occurs at a temperature of 400 ° C.

The highest performance of formaldehyde is observed on the catalyst obtained by mechanical activation of anhydrous oxides with the ratio Mo / Fe = 2.1. So at a temperature of 300 °C, the formaldehyde production rate is 12.8  $\mu\text{mol} / \text{g} \cdot \text{s}$ . A further increase in the Mo / Fe ratio does not lead to an increase in formaldehyde productivity. This is because when the ratio Mo : Fe = 2.1, the specific surface is equal to 28.4  $\text{m}^2/\text{g}$ , this is the maximum for a given range of ratios, since the specific surface passes through an extremum at a ratio Mo:Fe = 2.1.

Iron-molybdenum catalysts have a rather short lifetime, which does not exceed 1.5 - 2 years. The main reason for their deactivation is the destruction of a certain amount of contact granules and the partial removal of part of the active component from the surface of the catalyst. Regeneration of the catalyst by stepwise extraction in solutions of nitric acid and ammonia, with the addition of the missing components and subsequent coprecipitation, completely restores the properties of the catalyst. However, using the method of mechanical activation with the addition of oxides of iron or molybdenum, to level the composition, allows for the regeneration process without the release of wastewater and gas emissions.

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project №3.1371.2017 / 4.6.

## **DIRECT OXIDATION OF METHANE TO METHANOL OVER Mo- AND Re -CONTAINING OXIDE CATALYSTS: ACTIVE CENTERS AND MECHANISM OF REACTION**

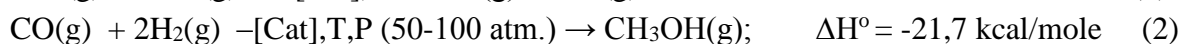
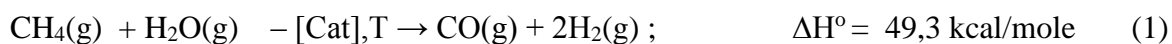
*Ismailov E.H., Kerimova U.A., Osmanova S.N., Mammadov E.E.*

Ismailov E.H., Kerimova U.A., Mammadov E.E. – Institute of petrochemical processes, Azerbaijan National Academy of Sciences

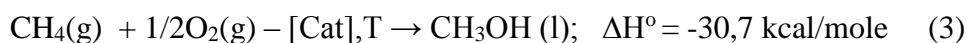
Osmanova S.N. – Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences

[kerimova-ulya@rambler.ru](mailto:kerimova-ulya@rambler.ru)

One of the most attractive studies in the field of catalysis is the direct conversion of methane to methanol [1, 2] Recently, researchers from the Argonne National Laboratory, Tufts University and the Oak Ridge National Laboratory have shown that mononuclear rhodium structures attached to a substrate made of zeolite or titanium dioxide suspended in an aqueous solution can catalyze the direct conversion of methane to methanol and acetic acid using oxygen and carbon monoxide under mild conditions [3] A sufficiently large number of systems based on oxides and zeolites were tested as catalysts for this reaction and a number of relevant technologies for the conversion of methane to methanol were investigated, including thermal and photocatalytic processes, plasma technology, bioprocesses, etc. Despite the presence of a large number of different approaches to the direct oxidation of methane to methanol, none of them allowed to realize the industrial process. The oxidation of methane to methanol is a difficult, but intriguing and useful task, since it can eliminate the burning of natural gas and thereby provide new ways to use it. [4-7] Currently, methane is converted to methanol using a two-step process via synthesis gas [8]:



This process consists of the relatively inefficient complete oxidation of methane to carbon monoxide and the subsequent reduction of carbon monoxide to methanol. In addition, the "synthesis gas" must be clean, free from sulfur, chloride and other catalytic poisons. It is clear that the direct oxidation of methane to methanol, where the oxidation process is interrupted at the initial oxidation stage, not only gives the liquid product in one stage, but is also more energy-efficient than the following:



Despite the preference of the process of direct oxidation of methane to methanol and despite more than a century of research, this process has not yet been implemented. The reason for this situation are both high barriers necessary for the activation of methane, and a higher activity of C-H bonds in methanol compared to those in methane.

This paper presents the results of studying for understanding the nature of the active sites, mechanism of the direct conversion of methane to methanol and identify the conditions for preparing the catalyst active in this reaction. Mo- and Re-containing  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxides are tested as catalysts for this reaction. In situ EPR spectroscopy of catalyst and GC/MS mass-spectrometry for on line detection of reaction products are used for monitoring the changes in EPR spectra and in the composition of the reaction products as a function of the reaction conditions, accordingly. JES PE-3, Jeol, Japan radio-spectrometer Jeol with operating frequency 9,3 GHz and ISQ GC/MS, Thermo Scientific Quadrupole chromato-mass-spectrometer for registration of in situ EPR spectra of samples and reaction products composition, accordingly. The phase composition of the catalysts before and after reaction were determined using an XRD TD-3500 X-ray diffractometer (China) and Infrared (IR) spectra were obtained at room temperature using an FTIR ALPHA IR spectrometer, Bruker, Germany. It was shown that the phase composition of the catalysts was the same before and after 2 hours of the reaction at 573-773 K. In fig.1 the EPR spectra, measured at 77K of 5wt.% molybdenum and 0,5 % rhenium- containing  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide based samples, respectively, after interaction with molecular oxygen at 873K with reduced in the current of hydrogen sample of  $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$  and evacuated at 973 K sample of  $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  and sharp freezing from these temperatures to liquid nitrogen temperature were given. The first spectrum belongs to  $\text{O}^{\bullet}$  oxygen ion-radical coordinated with  $\text{Mo}^{6+}$  ion, e.g. belongs to  $(\text{Mo}^{6+} - \text{O}^{\bullet})$  paramagnetic center with total electron spin  $S=1/2$  and with localization of unpaired electron spin preferably on the oxygen ion. The second spectrum clearly shows that it consists of superposition of two signals: the first belongs to rhenyl  $(\text{ReO})^{4+}$  ions with  $5d^1$  –electron configuration and localization of unpaired electron spin on  $\text{Re}^{6+}$  ion (electronic center) and the second center is V-type center – oxygen vacancies with one unpaired electron.

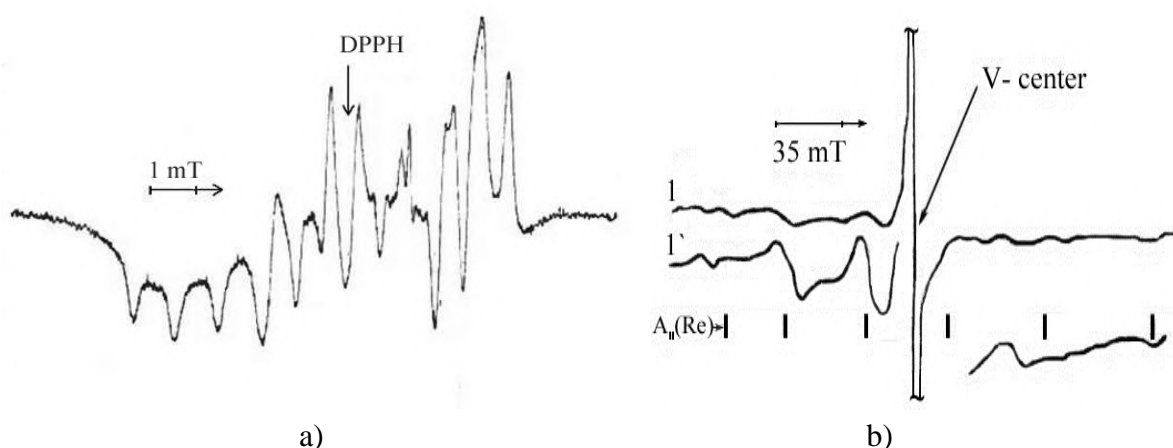


Fig.1. EPR spectra at 77 K of: a) MoOx/SiO<sub>2</sub> samples enriched with isotope <sup>95</sup>Mo (95%) and b) ReOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after interaction with molecular oxygen at 873K with reduced in the current of hydrogen sample of MoOx/SiO<sub>2</sub> and evacuated at 973 K sample of ReOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sharp freezing from these temperatures to liquid nitrogen temperature.

We'd like to note, that independently, which rhenium complexes, for example, Re(CO)<sub>5</sub>X (X=Cl,Br), M<sub>2</sub>ReX<sub>6</sub> (X=Cl,Br, M= NH<sub>4</sub>,K) or (NH<sub>4</sub>)ReO<sub>4</sub> were taken as precursor for preparation of ReOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples the calcinations at 973 K and further evacuation at the same temperature of the samples Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with one of these impregnated rhenium complexes leads to formation of paramagnetic centers characteristic to Re<sup>6+</sup>. It is assumed that high-temperature calcination of the samples (973 K) leads to oxidation of rhenium from +1, +4 to +7 and further with high-temperature vacuuming, rhenium is reduced to +6 and on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide surface rhenium nanoscale ReOx structures with oxygen vacancies are stabilized (with the sizes of crystallites according to X-ray diffraction data ~ 35 -45 nm). It is also assumed that methane is activated by oxygen of the lattice of the ion-radical type O<sup>•</sup> oxide catalyst with the introduction into the C – H bond of methane molecule according to the following scheme: CH<sub>4</sub> + [O<sup>•</sup>] → CH<sub>3</sub>-OH + e; Re<sup>7+</sup> + e = Re<sup>6+</sup>, i.e., for the reaction of direct oxidation of methane to methanol, active oxygen of the type of the radical ion O<sup>•</sup> is required. This oxygen is formed by the re-oxidation of the catalyst surface by the oxygen of the gas phase: O<sub>2</sub> (gas) + 2 [ ] + 2e → 2 [O<sup>•</sup>], where [ ] is the oxygen vacancy and [O<sup>•</sup>] is the oxygen ion-radical nature center on the surface of the catalyst. Thus, it can be assumed that surface OH groups take part in the formation of hole centers responsible for the generation of the center for activation of methane: 2OH<sup>•</sup> ↔ H<sub>2</sub> + 2O<sup>•</sup>.

It can be concluded that oxide phases with a high concentration of vacancies with ion-radical nature under the conditions of the reaction will be good oxide catalysts for the direct oxidation of methane to methanol. The most common way of O<sup>•</sup> formation is: stabilization of O<sup>•</sup> near a cation vacancy, i.e. a V-center, when a hole in the p-orbitals of oxygen is attracted by a cationic vacancy with an effective negative charge. In lattices containing tetrahedral anions, O<sup>•</sup> occurs on one of the oxygen atoms included in the tetrahedral anion, for example, ReO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Thus, it can be assumed that surface OH<sup>•</sup> groups take part in the formation of

hole centers responsible for the selective activation of methane:  $2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{O}^-$  on the other oxides, it is also possible for  $\text{O}^-$  to form due to thermally activated electron transfer from the oxygen anion  $\text{O}^{2-}$  to the metal cation or due to a vacancy adjacent to the oxygen center. Note that it is likely that oxides with a small band gap ( $\sim 3$  eV or less) and hole conductivity may be the most acceptable activators of the C – H bond: a hole is formed in the 2p-band of oxygen when the electron passes to the vacant metal orbital. Centers similar to centers in alkaline-earth oxides modified with alkali metal ions, for example, of the  $\text{Li}^+(\text{Na}^+)\text{O}^-$  type in  $\text{ReOx} / \text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts with rhenium ions with different oxidation states and with the formation of  $\text{ReOx}$  rhenium structures with embedded aluminum ions  $\text{Al}^{3+} / \text{Re}^{4+}\text{O}_2^{2-}$ . Studies show that the catalyst activity correlates with the content of  $\text{ReOx}$  structures in the samples formed during the formation of catalysts from rhenium complexes supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide. According to EPR measurements, the EPR signals detected for these systems most likely belong to isolated surface  $\text{ReOx}$  structures on the surface of aluminum oxide. The activity of catalysts in the oxidation of methane to methanol correlates with the intensity of the paramagnetic centers. This result can be explained by the fact that the active center is the hole center  $\text{O}^-$  in the  $\text{ReOx}$  structure, which is formed during the preliminary high-temperature dehydroxylation of  $\text{Re}_2\text{O}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3$  samples. It is also possible that  $\text{Al}^{3+}$  ions are incorporated into the  $\text{ReOx}$  structure during the preliminary high-temperature treatment of the catalyst. As mentioned above, X-ray diffraction analysis has shown that  $\text{ReOx} / \text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts are characterized by the formation of structured micro-crystallites with sizes of coherent scattering regions 35–45 nm.

#### References

- [1] Bozbag S. E., Sot P., Nachtegaal M., Ranocchiari M., van Bokhoven J. A., Mesters C. *ACS Catalysis.*, **2018**, 8 (7), 5721–5731
- [2] Ravi M., Ranocchiari M., van Bokhoven J. A. **2017**, 56, (52), 16464-16483
- [3] Junjun Shan, Mengwei Li, Lawrence F. Allard, Sungsik Lee & Maria Flytzani-Stephanopoulos *Nature*, **2017**, 551, 605–608.
- [4] Murcia-López S., Bacariza M. C., Villa K., Lopes J. M., Henriques C., Morante J. R., and Andreu T., *ACS Catal.*, **2017**, 7 (4), pp 2878–2885
- [5] Ravi M., Ranocchiari M., van Bokhoven J.A., *Angewandte Chemie*, **2017**, 56(52), 16464-16483
- [6] Lustemberg P.G., Palomino R.M., Gutiérrez R.A., Grinter D.C., Lui Z., Vorokhta M., Ramírez P.J., Matolín V., Ganduglia-Pirovano M.V., Senanayake S.D., Rodríguez J.A. *J Am Chem Soc.* **2018**, 140(24), 7681-7687.
- [7] Ab Rahim M.H., Forde M.M., Jenkins R.L., Hammond C., Q. He, N. Dimitratos, Lopez-Sanchez J.A., Carley A.F., Taylor S.H., Willock DJ, Murphy D.M., Kiely C.J., Hutchings G.J. *Angew Chem Int Ed Engl.* **2013**, 52(4):1280-4.
- [8] De María R., Díaz I., Rodríguez M., Sáiz A.. *Industrial International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2013**, 11(1), 469–477

## **SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS OF SELECTIVE HYDROGENATION ON THE BASIS OF HIGH-POROUS CELLULAR MATERIALS**

*Kirgizov A.J., Ilyasov I.R., Laskin A.I. Lamberov A.A.*

Kazan Federal University, Kazan, Russia, E-mail: [alexey.kirgizov@yandex.ru](mailto:alexey.kirgizov@yandex.ru)

Polyethylene is produced by the polymerization of ethylene, which is produced by cracking naphtha, which includes a small amount of acetylene. Acetylene poisons the catalyst for the polymerization of ethylene and degrades the quality of polyethylene; therefore, it is usually removed by selective hydrogenation [1–3].

A key factor in acetylene hydrogenation is minimization of ethylene loss during acetylene removal, as evidenced by ethylene selectivity in the reaction [2,4].

The catalyst is palladium dispersed on the surface of aluminum oxide [5-7]. The catalyst used should have: high activity, providing a residual content of acetylene and diene compounds in the reaction products to values of ~ 0.0001% by weight.

Granular catalysts with an irregular layer used in industrial hydrogenation processes are characterized by unsatisfactory heat transfer. There are also diffusion limitations when transferring reagents to the active component, due to its location in the depth of the carrier granule.

In this regard, the further development of catalytic systems led to a change in their geometry and shape in the form of regular block honeycomb and mesh structures. A variety of block systems are highly porous cellular materials (HPCMs), which are a spatial framework formed by a system of cells and having a plurality of pores and channels in their structure, which allow to improve radial mixing, increase heat transfer, reduce hydraulic resistance in the catalyst bed.

The initial matrix in the synthesis of HPVM is open-cell polyurethane foam (PUF). In the process of synthesis, the initial matrix of the foam is duplicated and then removed during annealing; as a result, catalyst carriers based on highly porous cellular materials were obtained. Later, selective hydrogenation catalysts

based on highly porous cellular carrier were obtained; palladium is an active component in these catalysts. The application of palladium precursor was carried out from the organic phase.

During laboratory tests, the synthesized catalysts showed high values of activity and selectivity in the hydrogenation reaction of acetylene to ethane-ethylene fraction.

#### References

- [1] G.C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, New York, 1962, pp. 281–309.
- [2] A. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A* 173 (2001) 185–221.
- [3] H.R. Aduriz, P. Bodnariuk, M. Dennehy, C.E. Gigola, *Appl. Catal.* 58 (1990) 227–239.
- [4] D. Mei, M. Neurock, C.M. Smith, *J. Catal.* 268 (2009) 181–195.
- [5] Jin Y., Datye A.K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M., Holbrook M., Maj J., Blackson J. // *J. Catal.* 2001. Vol. 203. pp. 292–306.
- [6] Liying X., Xian G.J., Yee L., Ling K.K., Sheng G.S. Patent 2259877 RF. 2005.
- [7] Furlong, B.K. Alumina-supported palladium and palladium/copper catalysts: Characterization and use for selective hydrogenation of 1,3-butadiene. PhD dissertation. Houston: Rice University, 1996. 249 p.

## THERMOCATALYTIC PROCESSING OF CROSSLINKED POLYMERS

*Kosivtsov Yu.Yu., Chalov K.V., Lugovoy Yu.V.*

Tver State Technical University, Russia, Tver, e-mail [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

Currently, cross-linked polyethylene is used in the manufacture of insulation cables, plumbing pipes and fittings for hot water [1]. Cross-linked polyethylene has several advantages, such as thermal stability, wear resistance, chemical resistance, resistance to degradation under stress, and a variety of physical and chemical properties [2]. Currently, the world volume of production of pipes from cross-linked polyethylene is constantly growing and currently exceeds 260 thousand tons [3].

Thermal and chemical stability of cross-linked polyethylene creates difficulties in the processing of its waste. The crosslinked structure of polyethylene prevents the possibility of extrusion processing of these wastes as

opposed to waste thermoplastics. Therefore, most of the waste cross-linked polyethylene is used as a fuel (furnace burning) or is buried [4,5].

The basis of the existing lines of processing of cross-linked polyethylene is the effect of various factors on cross-links in cross-linked polyethylene, which can destroy the three-dimensional network structure, thereby changing the physico-chemical properties of the polymer. Thermal effect on cross-linking in a polymer is carried out in thermal or thermal-catalytic cracking processes of cross-linked polyethylene, which leads to the formation of liquid products, however, it should be noted that the selective effect on cross-linking in polyethylene is difficult to achieve through these approaches [2].

The purpose of this work was to study the process of thermal destruction of cross-linked polyethylene and to determine the kinetic parameters (activation energy and preexponential factor). A thermogravimetric study of cross-linked PE-Xa polyethylene was carried out. The study was carried out with the use of the TG 209 F1 Iris thermo-weight. Analysis conditions: heating of the sample from 30 to 600°C at various speeds (2.5; 5; 7.5 and 10 K/min), followed by exposure for 0.5 hours at a temperature of 600°C. The analyzes were carried out in an argon atmosphere with a gas velocity of 40 ml/min. Mathematical processing of experimental data TGA pyrolysis process was carried out using the software "NETZSCH Proteus".

The thermogram of the process of pyrolysis of cross-linked polyethylene at a heating rate of 10 K/min is shown in Figure 1. According to the results obtained, the decomposition process proceeds in one step. The decomposition process takes place in the temperature range of 400-470°C. In the process of pyrolysis does not occur the formation of solid carbon-containing product (residual mass of about 0%).

Model-dependent methods, according to TG data obtained at different temperatures, were determined by the kinetic parameters of Arrhenius for the process of destruction. The activation energy was  $250 \pm 11$  kJ/mol. Certain kinetic parameters are of a formal nature, since they are determined for the entire process of destruction, and not for a specific reaction.



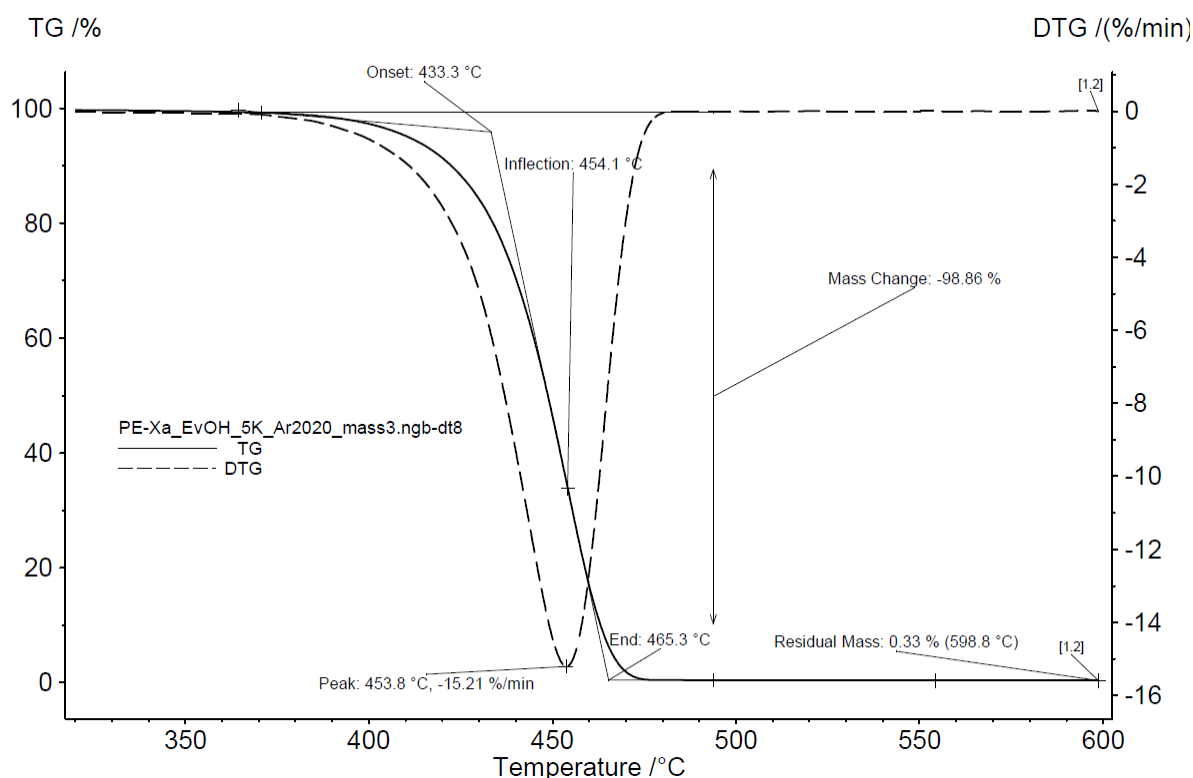


Fig. 1. The results of thermogravimetric analysis

*The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 19-08-00188).*

#### References

- [1] Shan-Jun M., Jun Zh., Dong L., Hong-Yin Ch // *Procedia Engineering*. 2013. №52. P. 588 – 592.
- [2] Tamboli S. M., Mhaske S. T., Kale Indian D. D.// *Journal of Chemical Technology*. 2004. № 11. P. 853-864.
- [3] Characteristics of the global market for PEX pipes [Electronic resource]. 2019. - Access mode: [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=167](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=167).
- [4] Goto T., Yamazaki T., Sugeta T., Okajima I., Sako T.// *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. № 109(1) P. 144–151.
- [5] Marcilla A., Ruiz-Femenia R., Herna'ndez J., and Garci'a-Quesada J.C. // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2006. № 76(1–2). P. 254–259.

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS AS A METHOD FOR POLYMER-BASED CATALYST OBTAINING

*Kosivtsov Yu.Yu., Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A.,  
Sulman E.M.*

Kosivtsov Yu.Yu., Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A., Sulman E.M. – Tver State Technical University, Russia, Tver, e-mail a.a.stepacheva@mail.ru.

Markova M.E. – Tver State University, Russia, Tver.

Current trends in the chemical industry require the development of highly active and stable catalysts for various processes. Metal nanoparticles are one of the most promising catalysts involved in most reactions (hydrogenation, oxidation, hydroformylation, etc.), especially in size-sensitive processes [1]. Such nanocatalysts are characterized by unique properties (high surface area, high surface energy) and increased activity [2]. However, the main problem of metal nanoparticles is rapid aggregation. To solve this problem, two main directions are used: (i) search for highly effective stabilizers and (ii) development of new synthesis methods.

Widely used methods for the synthesis of catalysts have numerous disadvantages: metal nanoparticles are characterized by a wide particle size distribution, heterogeneity of the catalytic active phase, low dispersion.

The use of superheated water in the synthesis of catalysts (so-called hydrothermal synthesis) makes it possible to obtain ultrafine metal oxides or metal nanoparticles from inorganic salts [3]. The metal precursor is hydrolyzed to form metal hydroxide, which is then converted to metal oxide or metal particles. The resulting catalytic systems are characterized by high crystallinity, nanoscale and uniform distribution of the active phase.

In this paper, the structure of mono- and bimetallic polymer-based catalysts synthesized by hydrothermal method was studied. To determine the processes occurring in the conditions of hydrothermal synthesis, both the porous structure of the support and the composition of the active phase were studied. To analyze the structure of the catalyst, measurements of porosity, thermal stability, particle size of the active phase and surface composition were carried out (Table. 1).

Analysis of the porous structure of the catalysts showed that hydrothermal treatment of the support leads to the formation of mesopores with an average diameter of 20-100 nm, compared with the initial polymer with micropores characterized by an average diameter of 4-6 nm. The surface area of the support is slightly reduced after treatment under hydrothermal conditions, while the deposition of metals on the surface of the polymer does not significantly reduce the surface area under hydrothermal conditions. This indicates a uniform distribution of the active phase on the inner and outer surface of the polymer and the absence of pore blockage by the active phase particles. The uniform distribution of the active phase particles was also confirmed by transmission electron microscopy. It is noteworthy that the catalyst reduction does not lead to particle aggregation, which indicates the stability of the active phase.

The study of the surface composition showed that the surface of the catalysts obtained by hydrothermal synthesis contains no typical pollutant atoms (S, Cl, N), which are catalytic poisons. The composition of the active phase of the synthesized catalysts is represented by oxidized forms of metals (mixed oxides and hydroxides).

**Table 1.** Results of physical-chemical analysis of catalysts

Sample	V <sub>pore</sub> , cm <sup>3</sup> /g	S <sub>surf</sub> , m <sup>2</sup> /g	D <sub>pore</sub> , nm	C <sub>Me</sub> , at. %	Metal compound	D <sub>m</sub> , nm
MN-270	0.97	1400	3.5	-	-	-
MN-270HT	0.99	1200	5, 20-100	-	-	-
Ni-MN-270	0.98	1100	5, 20-100	6.1	NiOOH	5.2
Co-MN-270	0.98	1100	5, 20-100	6.9	Co(OH) <sub>2</sub>	4.8
Ni-Co-MN-270	0.97	1050	5, 20-100	6.0	NiOOH, Co(OH) <sub>2</sub>	5.5

*The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants 17-08-00609, 19-08-00318, 19-19-00490).*

#### References

- [1] Erkey C., Supercritical Fluids & Organometallic Compounds, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2011.
- [2] Zhang Y., Erkey C. // Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. P. 252–267.

[3] Lester E., Blood P., Denyer J., Giddings D., Azzopardi B., Poliakoff M. // Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 37. P. 209-214

## **MAGNETICALLY SEPARABLE CATALYST FOR POLYSACCHARIDE CONVERSION INTO POLYOLS**

***Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Ratkevich E.A., Sulman M.G., Matveeva V.G.***

Tver State Technical University, Russia, Tver, e-mail: [ovman@yandex.ru](mailto:ovman@yandex.ru)

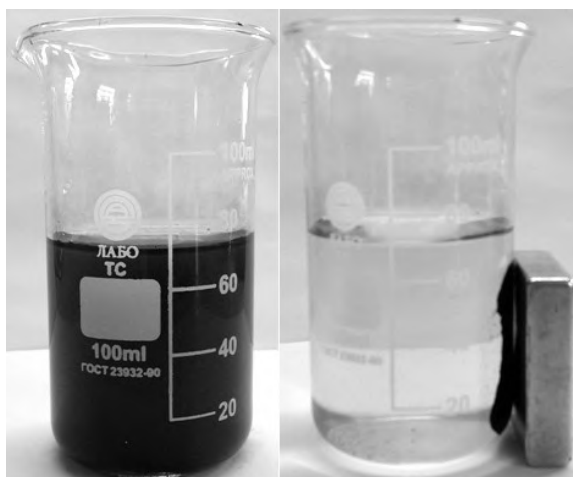
Polyatomic alcohols are widely used in various fields of modern industry. Ethylene glycol (EG) and propylene glycol (PG) are used in the production of drugs, fuels, surfactants, antifreezes, lubricants and solvents [1]. Mannitol is used in pharmaceutical, chemical and food industries [2]. EG and PG can be obtained by cellulose hydrogenolysis in the presence of heterogeneous catalysts [3], mannitol – by the hydrolytic hydrogenation of inulin [4]. The use of magnetically separable catalysts opens up new possibilities in catalysis [5]. To date, magnetically separable catalysts have found their application in the reactions of olefins exchange, azide-alkyne cycloaddition, oxidation, hydrolysis, hydrogenation, etc.

In this paper, a new Ru-containing catalyst based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  particles with magnetic properties is proposed for the processes of cellulose hydrogenolysis to glycols and hydrolytic hydrogenation of inulin to mannitol.

Synthesis of 5% Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  catalyst was carried out as follows.  $\text{SiO}_2$  powder was added to  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution in ethanol. The mixture was stirred until ethanol evaporated and dried to maintain a constant weight. The dried powder was mixed with the simultaneous addition of EG. The sample was kept for 5 h in argon atmosphere at 300 °C.

The obtained  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  was mixed with  $(\text{Ru}(\text{acac})_3)$ , dissolved in tetrahydrofuran and dried in vacuum for at least 2 h. The sample was mixed while adding dropwise the EG to complete wetting, heated in a furnace in an argon atmosphere to a temperature of 300 °C and aged for 3 h. The synthesized catalyst was reduced in hydrogen flow at atmospheric pressure at 300 °C for 2 h.

The experiments were carried out in a high-pressure steel reactor with a volume of 50 cm<sup>3</sup>. After the experiment, the catalyst was separated from the reaction mass by a neodymium magnet (Fig. 1). The study showed the possibility of using magnetically separable Ru-containing catalysts in the processes of one-pot conversion of natural polysaccharides, such as cellulose and inulin, into products with high added value – EG, PG and mannitol, respectively.



**Fig. 1.** Catalyst 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> before (left) and after (right) magnetically separation from the reaction mixture

In the process of cellulose hydrogenolysis, the highest selectivity of EG (19.1 %) and PG (20.9 %) were obtained at 255 °C, P(H<sub>2</sub>) 60 bar, 0.1167 mmol Ru as a catalyst for 1 g of cellulose and 0.195 mol Ca(OH)<sub>2</sub> per 1 mol of cellulose for 50 min. Under these conditions, cellulose conversion reached up to 100%.

In hydrolytic hydrogenation of inulin, the maximum value of mannitol selectivity (44.3 %) was obtained at 150 °C, P(H<sub>2</sub>) 60 bar, 0.1167 mmol Ru in the catalyst per 1 g of inulin for 45 min. Inulin conversion was found to be 100%.

The results obtained, as well as the stability of the catalyst 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> in hydrothermal conditions and the possibility of its easy removal from the reaction mixture by an external magnetic field make this catalyst promising for industrial applications in the processing of biomass to chemicals with high added value and for biofuel production.

*The work is funded by the RFBR (18-08-004, 18-29-06004, 19-08-00414) and RSF (18-19-00240).*

*The authors also express their gratitude to S.S. INEOS RAS, doctor of science Bronstein L. M. for the help in the research.*

#### References

- [1] Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. // Chem.Soc.Rev. 2012. V. 41. 11. P. 4218-4244.
- [2] Ohrem H.L., Schornick E., Kalivoda A., Ognibene R. // Pharm. Dev. Technol. 2014. V. 19. N 3. P. 257-262.
- [3] Rinaldi R. Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. RSC Publishing, 2014. 310 p.
- [4] Heinen A.W., Peters J.A., van Bekkum H. // Carbohydr. Res. 2001. 330. P. 381-390.
- [5] Wang D., Astruc D. // Chem. Rev. 2014. V. 114. 14. P. 6949-6985.

### **2-PHENYL-1-(4-(PHENYLDIAZENYL)PHENYL)-1H-PHENANTHRO[9,10-D]IMIDAZOLE AS INHIBITOR-BACTERICIDE AGAINST SULFATE-REDUCING BACTERIA**

***Mammadov A.M., Jafarova R.A., Talybov A.H., Aqamaliyeva D.B.,  
Yolchuyeva U.J.***

*Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences, Az 1025, Baku, 30 Khojaly Avenue, e-mail: [ayaz.mamedov.nmr@gmail.com](mailto:ayaz.mamedov.nmr@gmail.com)*

Currently, the main part of oil is mainly derived by implementing water from various sources to the oil wells in oil-industry countries. This leads to an infection of sulfate-reducing bacteria (SRB) and other microorganisms. In oil extraction equipments, the germs settle down on the equipment when oil is transported and it results in a microbiological corrosion due to a damage of substrate. microbiological corrosion is a consequence of sulfate-reducing bacterial groups that are able to breathe anaerobically, and reduce sulfates ( $-\text{SO}_4^{2-}$ ) to sulfide ( $\text{S}^{2-}$ ). The most effective way to prevent microbiological corrosion is to synthesize inhibitory-bactericides which is still an actual problem.

In the presented thesis, 2-phenyl-1-(4-(phenyldiazenyl)phenyl)-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole was synthesized from 9,10-phenanthrenequinone, ammonium acetate, 4-(phenyldiazenyl)aniline and benzaldehyde in the presence of ionic type 1,4-dimethylpiperaziniumdihydrosulfate catalyst and the structure

of compound was defined by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and IR spectroscopy. The obtained compound was tested against SRB as a bactericide.

Bactericidal quality indicators were estimated according to the change of the amount of bacteria during control against SRB. In the experiment, 2% solution of bactericide in chlorophorm was taken.

The results of the tests of 2-phenyl-1-(4-(phenyldiazenyl)phenyl)-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole against SRB as bactericide are given in the table below:

Table. Bactericidal effect of the synthesized antibacterial (AB) against SRB

Sample	Sample concentration n mq/l	Amount of $\text{H}_2\text{S}$ mq/l	Protective effect Z-%
$\text{CHCl}_3$ +AB 2%	150	–	100
	75	–	100
	15	–	100
	5	58	79
Control-I	amount of $\text{H}_2\text{S}$ in without SRB conditions -24-32 mq/l		
Control-II	amount of $\text{H}_2\text{S}$ in with SRB conditions -275 mq/l		

At the end of the experiment, the amount of  $\text{H}_2\text{S}$  was determined by the method of iodometric titration. Thus, in these samples, the number of bacteria was determined by keeping the thermostat at  $32^\circ\text{C}$  during a week according to the serial dilution technique.

As is seen from the table, the sample illustrated high bactericidal effect. Practically, sample –  $\text{CHCl}_3$ +AB (2%) at concentration 150, 75 and 15 mq/l liquidated SRB completely.

Therefore, 2-phenyl-1-(4-(phenyldiazenyl)phenyl)-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole can be proposed as favorable bactericidal against SRB.

## INFLUENCE OF GOLD ADDITION ON ACTIVITY AND STABILITY OF POLYMERIC PALLADIUM CATALYSTS OF SUZUKI CROSS-COUPLING

*Nikoshvili L.Zh., Sulman E.M., Kosivtsov Yu.Yu., Kiwi-Minsker L.*

Nikoshvili L.Zh., Sulman E.M. – Tver State Technical University, Russia, Tver, nlinda@science.tver.ru.

Kiwi-Minsker L. - Tver State University, Regional Technological Centre, Russia, Tver, liubov.kiwi-minsker@epfl.ch.

Last decades the development of new ligandless palladium catalysts of Suzuki cross-coupling is of high importance, since they can be easily separated from the reaction mixture and reused. In order to improve the efficiency of cross-coupling processes, bimetallic ligandless catalysts can be used since they allow: increasing the lifetime of catalysts due to the decrease of palladium leaching; carrying out cross-coupling at milder reaction conditions; increasing activity and selectivity in comparison with monometallic analogues. In this regard, stabilization of bimetallic nanoparticles (NPs) is of crucial importance, which can be achieved by the use of polymeric supports, e.g. hyper-crosslinked polystyrene (HPS). Thus, in this work we investigated the HPS-supported mono- (Pd, Au) and bimetallic (Pd-Au) ligandless catalysts of Suzuki cross-coupling. The cross-coupling of 4-bromoanisole and phenylboronic acid was carried out at 60°C at ambient pressure in ethanol/water mixture (5:1) in the presence of NaOH. Moreover, two types of isothermal glass batch reactors were used: (i) shaker-type reactor providing vigorous stirring (more than 800 two-sided shaking per minute) and (ii) reactor with magnetic stirrer (for investigation of the influence of visible light irradiation).

HPS-supported monometallic Pd-containing catalysts were found promising for the Suzuki cross-coupling: yield of 4-methoxybiphenyl more than 94% for less than 1 h of reaction duration in a shaker type reactor. However, after three consecutive runs the activity of Pd/HPS catalysts decreased by about 20%. It was found that introduction of Au in the catalyst composition allows double increase of catalyst stability presumably due to the formation of defined core-shell



structure of NPs. Moreover for bimetallic samples the catalytic activity sharply increased, and also positive influence of visible light irradiation can be observed.

*This work was supported by the Russian Science Foundation, project 15-19-20023.*

## **SYNTHESIS OF ZEOLITE-CONTAINING CATALYST FOR THE PROCESS OF HYDRODEPARAPHYNNING OF OIL FRACTIONS**

***Pavlov M.L., Basimova R.A., Karimov R.A.***

Pavlov M.L., Basimova R.A – Scientific Technical Center Gazprom neftekhim Salavat, Salavat  
Karimov R.A. – ООО «Salavatneftekhimproekt », Salavat

Synthesized catalyst for the process of hydrodewaxing oil fractions. Zeolite-containing catalyst based on high-silica zeolite ZSM-5 is prepared as follows. To prepare the carrier mix aluminum hydroxide with boric acid. Then add the calculated amount of zeolite, which has a degree of crystallinity close to 100%; crystallite size 2-8  $\mu\text{m}$  and a molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , equal to 180-200. The resulting mixture is peptized with a calculated amount of nitric acid, molded, the granules are fired at a temperature of 20-25  $^{\circ}\text{C}$  for 24 hours, dried at a temperature of 100-120  $^{\circ}\text{C}$  - 2 hours and calcined at 500-650  $^{\circ}\text{C}$  - 4 hours.

After calcination, the carrier is impregnated by water absorption with a calculated amount of a phosphate solution of the active components. The impregnated catalyst is dried at a temperature of 100-120  $^{\circ}\text{C}$  - 2 hours and calcined at 450-500  $^{\circ}\text{C}$  - 4 hours. The temperature rise is carried out at a rate of 100  $^{\circ}\text{C}$  per hour. The catalyst contains, in wt.%:

Zeolite	70,0-80,0
$\text{MoO}_3$	3,0-4,0
$\text{NiO}$	3,0-4,0
$\text{P}_2\text{O}_5$	1,0-2,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	0,5-2,0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	the rest is up 100

The catalyst was tested during the hydrodewaxing of the hydrocracking fraction, boiling in the range of 280-400 °C and solidifying at + 15 °C. The process is carried out under the following conditions: pressure – 4,0 MPa; temperature - 280-320 °C; bulk feed rate - 1.2 h<sup>-1</sup>; the volume ratio of hydrogen-containing gas: raw materials – 1500:1. The temperature mode of the hydrodewax process and the indicators characterizing the catalyst are shown in the table.

Table - Temperature and hydrodewaxing process indicators

Temperature, °C	Target fraction yield 250 °C – CC, wt. %	The pour point of the target fraction, °C
320	86	minus 71
300	88	minus 70
290	92	minus 62
280	94	minus 61

Thus, the synthesized catalyst provides the base of transformer oil with a pour point of minus 61-71 °C and a target fraction yield of 86-94 wt.%, depending on the temperature of the hydrodewaxing process

## SYNTHESIS OF GRANULATED ZEMITE ZSM-5, NOT CONTAINING CONNECTING SUBSTANCES

*Pavlov M.L., Shavaleev D.A., Basimova R.A.*

Pavlov M.L., Basimova R.A. – Scientific and Technical Center "Gazprom neftekhim Salavat", Salavat

Shavaleev D.A. – FBGUN Institute of Petrochemical Synthesis named after AV Topchiev of the Russian Academy of Sciences, Moscow

A method has been developed for producing granulated, binder-free zeolite ZSM-5, which involves mixing powdered zeolite ZSM-5 with kaolin, ground silica gel and orthosilicic acid oligomers in such an amount that the total content of components in the mixture is: powdered zeolite ZSM-5 - 24-37%, kaolin - 7-11%, ground silica gel - 53-60%, oligomeric esters of orthosilicon acid (ETS-40 brand) - 3-5%. The resulting mixture is moistened, molded into granules by

extrusion, which is dried and calcined at 550-700 °C for 2-5 hours. The calcined granules are subjected to hydrothermal crystallization from reaction mixtures of the following composition:  $(3.0-4.0) \text{ Na}_2\text{O} \cdot (0.5-2.3) \text{ R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60-80) \text{ SiO}_2 \cdot (450-900) \text{ H}_2\text{O}$  at 110 -120 °C for 48-72 hours, the obtained granules after twice washing with water and drying are calcined at 550-600 °C for 3-4 hours. In the formula of the composition of the reaction mixtures, R is an organic template selected from the series: tetrabutylammonium bromide, *n*-butanol, monoethanolamine.

The synthesized granulated, binder-free zeolite ZSM-5 has a degree of crystallinity of 98% rel., a pore volume of 0,30 cm<sup>3</sup>/g, a micropore volume of 0,13 cm<sup>3</sup>/g, and can be used in the production of catalysts for the gas-phase alkylation of benzene with ethylene and hydrodewaxing of diesel fractions.

## **CATALYST SYNTHESIS FOR THE PROCESS OF BENZENE BENZENE TRANSALKYLATION WITH DIETHYLBENZENES**

*Pavlov M.L., Shavaleev D.A., Basimova R.A.*

Pavlov M.L., Basimova R.A. – Scientific and Technical Center "Gazprom neftekhim Salavat", Salavat

Shavaleev D.A. – FBGUN Institute of Petrochemical Synthesis named after AV Topchiev of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Catalysts were synthesized for the process of benzene transalkylation with diethylbenzenes. The catalysts are obtained by mixing in a predetermined ratio of kaolin with powdered NaY zeolite and polyvinyl alcohol, followed by moistening the mixture, forming granules from it by extrusion, drying them and calcining at a temperature of 550-600 °C for 6 hours. The calcined granules are subjected to hydrothermal crystallization in solution sodium silicate, washed and dried. The obtained NaY zeolite, which does not contain binders, is twice treated with an aqueous solution of ammonium salt with a concentration of 25-30 g / dm<sup>3</sup> (in terms of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) with a ratio of the mass of granules (g) / volume of solution (cm<sup>3</sup>) from 1/8 to 1/9 . The temperature of treatments is 60-65 °C, the duration is 0.5-1.0 hours. From two to four specified stages of double treatments alternate with

heat treatments in an environment of 100% water vapor supplied in a ratio of the mass of granules (g) / mass of steam (g) from 1.0 / 0.5 to 1.0 / 1.0 at temperatures of 540-600 °C for 2-3 hours. After the last ammonium treatment stage, the granules are washed, dried and calcined.

The result is a granulated, binder-free catalyst for the process of transalkylation of benzene with diethylbenzenes, consisting of 100 wt.% Zeolite Y in acidic  $H^+$  -form with a modulus of 8.0 to 19.5 and a  $Na_2O$  content of 0.5 to 0, 1 wt.% (The degree of substitution of  $Na^+$  from 0.95 to 0.99).

The transalkylation reaction of benzene with diethylbenzenes using the obtained catalysts is carried out in the liquid phase in a flow-type installation. The raw material used is a mixture of benzene according to GOST 9572-93 and diethylbenzenes according to TU 2414-135-05766575-2007.

The composition of raw materials (wt.%): Benzene - 84.6; diethylbenzenes - 15.4; water - 195 ppm.

Test conditions for catalysts:

temperature, °C	220
pressure, МПа	3,0
raw material flow rate, $h^{-1}$	1,0
mass ratio of benzene / diethylbenzenes	5/1
duration of experiment, h	56

Consequently, the synthesized catalysts provide high: conversion of diethylbenzenes (82.5-83.0 %) and the yield of the target product ethylbenzene (21.0-21.5 wt.%).

## KINETIC STUDY OF OF LEVULINIC ACID HYDROGENATION USING RUTHENIUM DIOXIDE STABILIZED BY AROMATIC POLYMER MATRIX

*Protsenko I.I., Abusuek D.A., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G.,  
Manaenkov O.V., Sulman E.M.*

State Technical University, Russia, Tver, [nlinda@science.tver.ru](mailto:nlinda@science.tver.ru)

Levulinic acid (LA) is one of the substances, which can be obtained from cellulosic biomass via acid hydrolysis [1]. Hydrogenation of LA to gamma-valerolactone (GVL) is one of the most promising reactions in the field of biomass valorization to fine chemicals and liquid transportation fuels [2]. This work is devoted to the use of ruthenium containing catalysts based on HPS in hydrogenation of LA to GVL. Ru-containing nanoparticles (NPs) immobilized in HPS were synthesized at variation of Ru loading and type of HPS (functionalized or without functional groups). Hydrogenation of LA was carried out in Parr Series 5000 Multiple Reactor System in aqueous medium at variation of reaction temperature and hydrogen partial pressure. Samples of reaction mixture were analyzed via HPLC method.

Synthesized catalysts were found to be highly active and selective in hydrogenation of LA to GVL. For example, the use of HPS of MN100 type (functionalized with amino groups) as a support for development of the catalysts allowed more than 99% yield of GVL for 120 min of reaction duration at mild reaction conditions (90°C, 2 MPa of hydrogen partial pressure) in aqueous medium. It is noteworthy that NPs of hydrated RuO<sub>2</sub>, which were located on the surface of the polymeric matrix and in its pores as grapelike aggregates, were found to be an active phase of HPS-based Ru catalysts. Moreover, for the most active HPS-based catalyst, main kinetic parameters (apparent activation energy, reaction orders) were calculated and formal kinetic modeling was carried out for deeper understanding of the observed kinetic behavior.

*This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project 18-58-80008.*

References

- [1] Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1493-1513.  
[2] De Souza R.O.M.A., Miranda L.S.M., Rafael L. // Green Chem. 2014. V. 16. P. 2386-2405.

**LIQUID PHASE HYDROXYLATION OF BENZENE TO PHENOL IN  
THE PRESENCE OF FeOX-ZrOX/SiO<sub>2</sub> CATALYST BASED ON THE  
DATA OF IN-SITU DLS/EMR STUDIES**

*Qasimova L.Kh., Suleymanova S.A., Osmanova S.N., Aliyeva A.A.,  
Ismailov E.H.*

Qasimova L.Kh., Suleymanova S.A., Aliyeva A.A., Ismailov E.H. – Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, 31, H.Cavid Ave., AZ1143, Baku, Azerbaijan

Osmanova S.N. – Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan National Academy of Sciences, 30, Khojaly Ave., AZ1025, Baku, Azerbaijan, E-mails: [etibar.ismailov@gmail.com](mailto:etibar.ismailov@gmail.com)

In situ dynamic light scattering (DLS) and electron magnetic resonance (EMR) techniques are used for monitoring the liquid phase hydroxylation of benzene to phenol in the presence of the finely dispersed FeO<sub>x</sub>-ZrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts as a function of time and temperature. Particle size and size distribution were determined using an analyzer LB-550, Horiba. The used analyzer allows to register the particles sizes from 0,001 to 6 microns, the changes of the size and the diffusion coefficient of the particles in the range 278-343 K. The power source is 5mW and radiation wavelength - 650 nm. In situ EMR spectra of the catalyst and products of its interaction with benzene were recorded also as a function of temperature in the range 278-343 K. using an EMX-micro spectrometer, Bruker, Germany. Chromato-mass-spectrometer GC/MS, Thermo Scientific, USA is used for analysis of the reaction products. Besides phenol the hydro-, benzoquinones, catechol and the tar was detected as a byproduct of the reaction. The balance mass of the reaction products was about 95-96%. The yield of phenol was 14.21%. It was shown that, in the absence of a catalyst, only traces of the desired product are detected and without hydrogen peroxide, benzene is not converted to phenol in the presence of a catalyst and for hydroxylation of benzene, both the catalyst and hydrogen peroxide should be used. The effect of

ultrasound (US) on the EMR and dynamic light scattering DLS spectra and activity of catalyst in liquid-phase hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide is studied. The positive effect of US on the catalytic system is observed before the reaction, and after the loss of catalyst activity. The impact of US allows to restore almost the initial activity of the catalyst after its working for 4 hours, and also to keep it for a long time by cleaning the catalyst surface from the reaction products. It was shown that the catalytic activity of FeOx-ZrOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide system in the liquid-phase hydroxylation of benzene to phenol is due to the presence of nanoscale iron oxide structures that activate hydrogen peroxide with the formation of hydroxyl radical, which directly reacts with benzene and forms phenol.

### **ZEOLITES AS A TOOL FOR INTENSIFICATION OF MASS TRANSFER ON THE SURFACE OF A COBALT FISCHER–TROPSCH SYNTHESIS CATALYST**

*Sineva L.V., Gorokhova E.O., Gryaznov K.O., Mordkovich V.Z.*

TECHNOLOGICAL INSTITUTE FOR SUPERHARD AND NOVEL CARBON  
MATERIALS, Troitsk, Moscow, Russia, sinevalv@tisnum.ru

Low-temperature Fischer–Tropsch synthesis (FTS) over cobalt catalysts is an alternative source of environmentally friendly components of motor fuels. The technologies implemented in industry are aimed at obtaining high-molecular-weight hydrocarbons for their subsequent hydrocracking. In this case, FTS is carried out at low feed gas flow and low conversions in order to avoid overheating, since the reaction of CO and H<sub>2</sub> is strongly exothermic. The problem of heat removal can be solved by introducing a heat-conducting additive into the catalyst [1], but the problem of mass transfer remains: high-molecular-weight products of FTS fill the catalyst surface, which leads to a decrease in the activity of the process. In industrial technology, this problem is solved by periodic treatment in a stream of hydrogen. However, another solution is also possible: the intensification of mass exchange *in situ* due to cracking ability of zeolites [2]. Zeolites are widely used in industrial processes, mainly related to their activity in

cracking and isomerization reactions. Such processes, as a rule, are carried out at high pressures and temperatures in a large excess of hydrogen [3].

The aim of this work is to study the possible transformations of hydrocarbons over zeolites and zeolite-containing Co catalysts in a typical 170–260 °C range for low-temperature FTS.

In the work, the conversion of a liquid hydrocarbons mixture (HC) obtained from CO and H<sub>2</sub> was studied over zeolite powders HY, HB and HZSM-5 and catalysts based on them ([Co] = 20 wt.%). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 20%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used as reference samples. All catalytic systems were activated in hydrogen at 400°C. The reaction was carried out in a stream of inert gas at 0.1 MPa and 170–260°C. HC or HC + H<sub>2</sub>O were applied at a rate of 1 or (1 + 1) ml/hour.

The zeolites introduction into the catalyst led to an increase in the hydrocarbons conversion to gaseous products (Fig. 1). The water addition led to a decrease in the conversion to gases over HB and HZSM-5, and was only slightly affected by HY and reference samples. Interesting patterns of the gaseous products composition are revealed depending on the zeolite type and the presence of Co and water.

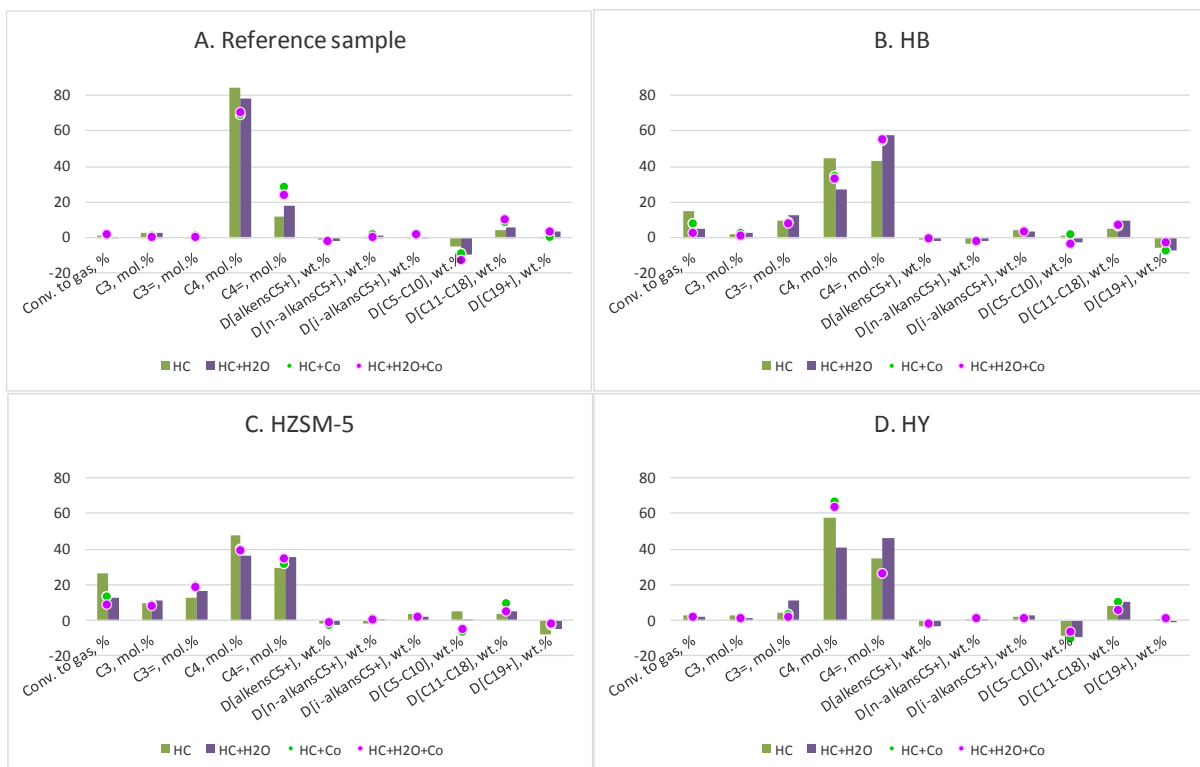
The main HC components, which entered into any reactions over all contacts, were C<sub>5+</sub> olefins and C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> hydrocarbons (Fig. 1). At first glance, HY zeolite was most active in HC transformations, however, the low C<sub>5+</sub> olefins and C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> fraction conversion, observed over HB and HZSM-5 zeolites containing contacts, is due to their activity in the cracking of C<sub>19+</sub> hydrocarbons, whose products are olefins and hydrocarbons C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>.

The main liquid products of the conversion C<sub>5+</sub> olefins and C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> hydrocarbons over all contacts were C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub> hydrocarbons, while the iso-C<sub>5+</sub> content increased in the presence of zeolites (Fig. 1). The Co introduction led to an increase in the yield of C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub> and did not affect the isoparaffins content. The water addition had an insignificant effect on the group composition of hydrocarbons, while the reacted C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> amount increased. At the same time, over all contacts, the C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub> hydrocarbons yield increased, while over Co/HB and Co/HZSM-5, the probability of cracking C<sub>19+</sub> hydrocarbons decreased.

Thus, in an inert atmosphere, the liquid hydrocarbons mixture conversion and the reaction products composition depend primarily on the zeolite type in the



catalytic system composition, and the Co introduction reduces the negative effect of water on the process performance.



**Fig. 1.** *The influence of the contact composition on the hydrocarbons mixture transformation*

*The work was performed under support of the State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.*

## References

- [1] Wang D., Chen C., Wang J. и др. // Appl Cat A: Gen. 2016. V. 527. P. 60–71.  
[2] Brosius R., Fletcher J.C.Q. // J. Catal. 2014. V. 317. P. 318–325.  
[3] Busca G. // *In book: Heterogeneous Catalytic Materials*. Elsevier. 2014. V. 197.

## HETEROGENEOUS BIOCATALYSTS ON THE BASE OF BIOPOLYMERS AND GLUCOSE OXIDASE

*Tikhonov B.B., Stadolnikova P.Yu., Sidorov A.I., Manaenkov O.V.,  
Sulman E.M.*

Tver State Technical University, Russia, Tver, sulman@online.tver.ru

Biocatalysts were synthesized on the basis of glucose oxidase (E.C. 1.1.3.4; oxidoreductase class enzyme catalyzing the oxidation of  $\beta$ -D-glucose to D-glucono- $\delta$ -lactone and  $H_2O_2$  molecular oxygen) immobilized on microspheres of biopolymers in 2 ways:

1) Microspheres of sodium alginate were obtained by emulsification-internal gelation [1]. Calcium carbonate was added to the sodium alginate solution, the mixture was treated with ultrasound, soybean oil containing Span 80 was added, and acetic acid for the release of calcium ions and gelation, then the microspheres were washed from the traces of oil with distilled water, modified with carbodiimide and N-hydroxysuccinimide and kept in a glucose oxidase solution.

2) Chitosan microspheres were obtained by ionotropic gelation with sodium tripolyphosphate [2]. A solution of chitosan in acetic acid was added to a solution of sodium tripolyphosphate in a mass ratio of chitosan : sodium tripolyphosphate 4:1. The resulting chitosan nanoparticles were mixed with a pre-modified carbodiimide and N-hydroxysuccinimide glucose oxidase solution.

The activity of synthesized biocatalysts was determined by the concentration of hydrogen peroxide formed in the oxidation reaction of  $\beta$ -D-glucose [3]. The experimental results showed that the microspheres of sodium alginate retain 35% of the initial activity of glucose oxidase, while the chitosan microspheres retain 38% of the initial activity of glucose oxidase. Synthesized biocatalysts can be used in food and pharmaceutical industries.

*The work was financially supported by the RFBR (grant No. 18-08-00424).*

### References:

- [1] Poncelet D., Lencki R., Beaulieu C., Halle J.P., Neufeld R.J., Fournier A. // Methodology. Appl. Microbiol. Biot. 1992. Vol. 38. P. 39–45.

[2] Ghanem A., Ghaly A. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 91. P. 861–866.

[3] Graf E., Penniston J. T. // Clin. Chem. 1980. Vol. 26/5. P. 658-660.

## **МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ В РЕАКЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ БЕТОНАХ**

*Абрамов М.А., Степанов Е.Г., Качалов Д.В.*

Абрамов М.А. – ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»,  
Россия, Ярославль, [abramovma.yar@mail.ru](mailto:abramovma.yar@mail.ru)

Степанов Е.Г. – ФГБОУ ВО «Рыбинский государственный авиационный технический  
университет им. П.А. Соловьева», Россия, Рыбинск, [chemistry@rsatu.ru](mailto:chemistry@rsatu.ru)

Качалов Д.В. – ОАО НИИ Ярсинтез, Россия, Ярославль, [kachalov\\_dmitrii@mail.ru](mailto:kachalov_dmitrii@mail.ru)

Ключевыми направлениями государственной политики в области обращения с отходами по 88 ФЗ являются не только максимальное использование исходных сырья и материалов и предотвращение образования отходов, но и их утилизация и обезвреживание. По экспертной оценке, ежегодно в России образуется около 250-300 тонн дезактивированных железооксидных и 5 тысяч тонн алюмохромовых катализаторов.

Отработанные катализаторы по химическому составу мало отличаются от свежеприготовленных, но фазовый состав претерпевает значительные изменения. По данным РФА отработанные железооксидные катализаторы и их модификации могут содержать гематит, магнетит, твердый раствор кремния и хрома в решетке магнетита, полиферрит калия со структурой типа  $\beta$ -глинозема, хромат, молибдат и гидрокарбонат калия. После выгрузки из реактора катализатор представляет полидисперсную смесь, а после механохимической переработки крупность частиц составляет 10-40 мкм. Полученные порошки отличаются невысоким содержанием фракции 2 мкм и менее, что объясняется агрегированием самых мелких частиц, как за счет избыточной поверхностной энергии, приобретенной в процессе обработки в дезинтеграторе, так и ферромагнетизма [1].

Отработанный алюмохромовый микросферический катализатор для производства олефиновых углеводородов представляет собой порошок серо-зеленого цвета с насыпной плотностью 1,2-1,4 г/см<sup>3</sup> и средним размером частиц 20 мкм. Содержание основных компонентов, % мас.: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 75-80, Cr (в пересчете на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 15-20. Содержание Cr<sup>6+</sup> колеблется в пределах 1-2 % масс. в зависимости от условий выведения из системы циркуляции катализатора. [1].

Оба из приведенных типов катализаторов нуждаются в специальных мероприятиях по их утилизации из-за наличия ионов Cr<sup>6+</sup>.

Известно [2] применение бетонных матриц для уменьшения мобильности опасных примесей и снижения загрязнения окружающей среды физическими средствами. Технология предполагает цементную стабилизацию опасных компонентов для уменьшения их диффузии, что является основным механизмом выщелачивания.

Реакционные порошковые бетоны (RPC - reaction powder concrete) являются новым перспективным направлением создания saniрующих ограждений мусорных полигонов и даже контейнеров для обращения с ядерными отходами [2]. Их особенность заключается в наличии мелкодисперсного активного наполнителя, реагирующего с продуктами гидратации цементного вяжущего. Эти вторичные реакции, происходящие после затвердевания цемента, могут влиять на проницаемость цементной матрицы и таким образом изменять скорость диффузии компонентов.

Нами показано [1,3,4], что механохимическое воздействие в универсальном дезинтеграторе-активаторе позволяет как получать частицы нужной тонины, так и проводить процессы совместного измельчения для управления технологическими процессами смешения компонентов смесей, что способствует повышению качественных показателей бетонов.

Т.е. с одной стороны применение дезактивированных катализаторов в реакционных порошковых бетонах позволяет их эффективно утилизировать после их диспергирования до нужной тонкости. С другой, механохимическая активация позволяет придать перерабатываемым катализаторам нужную для RPC реакционную способность.

Литература

- [1] Степанов Е.Г., Котельников Г.Р. Дезинтеграторная технология приготовления и утилизации гетерогенных катализаторов// Ярославль: ЯГТУ, 2005
- [2] Sreedevi Ande, Bruce William Berdanier, Venkataswamy Ramakrishnan Surface Morphology of Reactive Powder Concrete Containing Soil //Journal of Environmental Science and Engineering A 2 (2013) 250-255
- [3] Абрамов М.А., Степанов Е.Г. Дезинтеграторная активация гематита как технологическая стадия приготовления железооксидных катализаторов.// Печ. Вестник РГАТУ имени П. А. Соловьева, 2017. – N 3(42). –С . 130-135.
- [4] Степанов Е.Г., Абрамов М.А., Качалов Д.В., Котельников Г.Р. Переработка дезактивированных катализаторов нефтехимической промышленности//Доклады XVII международной научно-технической конф-и «Современные проблемы экологии». Тула. Изд-во «Инновационные технологии», 2017.-125с. С.55-56.

## **АКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ МЕДЬ-ВОЛЬФРАМ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА**

*Агаева К.Х., Багиев В.Л.*

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Азербайджан, Баку, [vagif\\_bagiev@yahoo.com](mailto:vagif_bagiev@yahoo.com)

Проведенными нами ранее исследованиями было показано что превращением этанола можно получать такие соединения как уксусная кислота, ацетон и др. [1 - 3]. В продолжении этих исследований данная работа посвящена реакции превращения этанола на медь-вольфрам оксидных катализаторах.

### **Методика эксперимента**

Смешанные медь-вольфрам оксидные катализаторы различного состава готовили методом соосаждения из водных растворов меди азотнокислого и аммония вольфрамвокислого. Полученную смесь последовательно выпаривали и высушивали и затем прокаливали при температуре 600°С в течение 10 часов. Таким образом, были синтезированы 9 катализаторов с атомным отношением элементов от Cu:W=1:9 до Cu:W=9:1. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с трубчатым реактором в интервале температур 100-

500°C. В реактор загружали 5 мл исследуемого катализатора с зернением 1.0-2.0 мм и изучали его активность в реакции превращения этанола. Превращение этанола проводили в токе воздуха и водяного пара. Двуокись углерода определяли на хроматографе с детектором по теплопроводности и колонкой длиной 6 метров заполненной вазелиновым маслом, нанесенным на инзенский кирпич. Этанол и продукты его превращения определяли на хроматографе с пламенно ионизационным детектором на колонке длиной 3м, заполненной специально обработанным сорбентом полисорб-1.

Проведенные исследования показали, что на медь-вольфрам оксидных катализаторах продуктами превращения этанола являются этилен, уксусный альдегид, ацетон и углекислый газ. Было установлено, что выход и распределение продуктов превращения этанола зависит от температуры реакции и от атомного соотношения меди к вольфраму в составе катализатора. Проведенные исследования показали, что реакция превращения этанола на изученных катализаторах начинается при температуре 150°C с образованием небольшого количества уксусного альдегида. Дальнейшее повышение температуры реакции приводит к образованию также этилена, ацетона и углекислого газа. Выходы уксусного альдегида, этилена и ацетона с ростом температуры проходят через максимум, в то время как выход углекислого газа возрастает во всем изученном интервале температур.

Активность медь-вольфрам оксидных катализаторов в реакции превращения этанола также зависит от атомного отношения меди к вольфраму. Зависимость активности медь-вольфрам оксидных катализаторов от их состава приведена на рисунке 1.

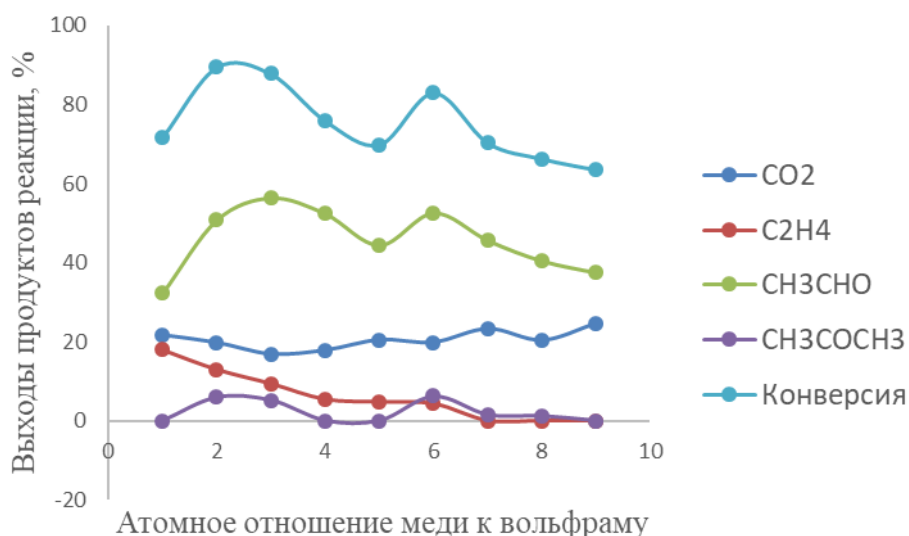


Рис.1 Зависимость выходов продуктов превращения этанола, от атомного отношения меди к вольфраму.  $T=400^{\circ}\text{C}$

Как видно из рисунка 1 зависимость выхода уксусного альдегида и конверсии этанола имеют вид кривой с двумя максимумами на образцах  $\text{Cu}:\text{W}=3:7$  и  $\text{Cu}:\text{W}=6:4$ . Выход этилена с ростом содержания меди в составе катализатора снижается, в то время как выход углекислого слегка возрастает.

Таким образом на основании проведенных исследований можно сказать, что на медь-вольфрам оксидные катализаторы активны в реакции образования уксусного альдегида. Также необходимо отметить, что выход и распределение продуктов превращения этанола зависит от состава бинарного надо медь-вольфрам оксидного катализатора.

#### Литература

- [1] Dapeng L., Yan L., Eileen Y., Chris C. Jia Y., Chuandayani G., Jie C., Borgna A. // Applied Catalysis A: General, Volume 523, 2016, Pages 118–129
- [2] Hala R. M. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 392, 2014, Pages 216–222
- [3] Filek U., Kirpsza A., Micek-Ilnick A., Lalika E., Bielański A. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 407, 2015, Pages 152–162

## **ФОРМИРОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ АЛЮМОФОСФАТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ AlPO<sub>4</sub>-11 И SAPO-11**

*Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Хайруллина З.Р. Куватова Р.З.,  
Кутепов Б.И.*

Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Куватова Р.З., Кутепов Б.И. – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, Уфа, Maratradikovich@mail.ru

Хайруллина З.Р. – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, Уфа, zul93@yandex.ru

Молекулярное сито SAPO-11 благодаря наличию среднепористой (4\*6.5Å) одномерной канальной пористой структуры и кислотных центров “умеренной” силы является перспективной каталитической системой для гидроизомеризации высших n-парафинов (C<sub>7</sub>-C<sub>22</sub>) [1]. Не смотря, на значительное количество публикаций в области его синтеза и применения в указанных реакциях все еще остается мало изученным механизм кристаллизации SAPO-11. Понимание механизма позволяет разработать способы синтеза SAPO-11 с заданными кислотными свойствами и характеристиками пористой структуры.

В данной работе изучена кристаллизация AlPO<sub>4</sub>-11 и SAPO-11 из реакционного геля состава 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*(0-0.3)SiO<sub>2</sub>\*1.0(ди-н-пропиламин). В качестве источника алюминия использовали его гидратированные оксиды (бемит, псевдобемит) и изопропоксид Al.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР <sup>27</sup>Al-<sup>31</sup>P, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Впервые показано, что при использовании в качестве источника Al его гидратированных оксидов формирование AlPO<sub>4</sub>-11 и SAPO-11 проходит через образование промежуточного кристаллического алюмофосфата. Показано связь между свойствами пористой структуры формирующихся промежуточных фаз и свойствами молекулярных сит AlPO<sub>4</sub>-11 и SAPO-11. На основе полученных закономерностей впервые предложен способ синтеза



SAPO-11 с микро-мезопористой структурой основанных на приготовление исходного геля равномерным соосаждением источников Al и P.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-73-00007)*

Литература

[1] H. Deldari Applied Catalysis A: General 293 (2005) 1–10

**СЕЛЕКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ  
AlPO<sub>4</sub>-41 И SAPO-41**

***Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Хайруллина З.Р. Куватова Р.З.,  
Кутепов Б.И.***

Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Куватова Р.З., Кутепов Б.И. – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Россия, Уфа, Maratradikovich@mail.ru

Хайруллина З.Р. – Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, Уфа, zul93@yandex.ru

Силикоалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-41 благодаря наличию одномерной среднепористой канальной структуры и Бренстедовских кислотных центров привлекает значительный интерес в качестве перспективных катализаторов для получения капролактама, изомеризации н-бутена в изобутилен, гидроизомеризации высших н-парафинов [1]. Однако одной из ключевых проблем в реализации указанных каталитических процессов на основе SAPO-41 является отсутствие надежных способ его получения.

В данной работе впервые подробно изучена кристаллизация AlPO<sub>4</sub>-41 и SAPO-41 из реакционного геля состава 1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*(0-0.3)SiO<sub>2</sub>\*1.0(DEA,DPA)\*50H<sub>2</sub>O где в качестве темплата применялся диэтиламин (DEA) и ди-н-пропиламин (DPA). В качестве источника алюминия использовали его гидратированные оксиды (бемит, псевдобемит).

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ВМУ ЯМР  $^{27}\text{Al}$ - $^{31}\text{P}$ , сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Впервые показано, что диэтиламин является высокоселективным темплатом, который позволяет получить  $\text{AlPO}_4\text{-41}$  и  $\text{SAPO-41}$  высокой фазовой чистоты и степени кристалличности близкой к 100%. Показано, что  $\text{SAPO-41}$  полученный на основе DEA обладает большей суммарной суммарной кислотностью по ТПД  $\text{NH}_3$  по сравнению с образцами  $\text{SAPO-41}$  полученными на основе (DPA) благодаря преобладанию одиночного внедрения атомов кремния по механизму SM2[2]. Показана, высокая активность и селективность  $\text{SAPO-41}$  в димеризации  $\alpha$ -метилстиролла.

*Работа выполнена при поддержке гранта Республики Башкортостан для молодых ученых*

Литература:

[1] Rekha Yadav et. al. Applied Catalysis A: General 481 (2014) 143–160

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА**

***Батанов А. А., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Попов Д.С., Сапогова Д.В.,  
Ильин А.П.***

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[Alexander9337@yandex.ru](mailto:Alexander9337@yandex.ru)

Метанол является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, выпускаемым химической промышленностью [1]. Он находит широкое применение в качестве полупродукта для синтеза формальдегида, диметилового эфира и уксусной кислоты, используется в качестве растворителя и как добавка к топливу.

Синтез метанола является каталитическим процессом. Для устранения недостатков промышленных катализаторов постоянно ведутся работы по

усовершенствованию уже существующих и разработке новых катализаторов синтеза. Отсутствие технологии получения Cu-Zn-Al катализаторов синтеза метанола в России и активная политика по импортзамещению зарубежных аналогов, подтверждает актуальность выбранной тематики.

Механохимический и сонохимический методы получения катализаторов обладают рядом технологических преимуществ, по сравнению с традиционными методами приготовления катализаторов: относительно высокая производительность, возможность получения нанокompозитов, малостадийность, возможность получения более чистых порошков.

Целью данной работы являлось получение медьцинкалюминиевых катализаторов для синтеза метанола механохимическим и сонохимическим методами, исследование их физико-химических свойств и сравнения их со свойствами промышленного образца, полученного традиционным методом осаждения.

В качестве реагентов для получения Cu-Zn-Al катализаторов использовались малахит ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ), гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) и аммиачно-карбонатный раствор. Механическую активацию проводили в роliko-кольцевой вибрационной мельнице. Ультразвуковую обработку осуществляли на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т.

Для исследования физико-химических свойств катализаторов использовались такие методы как рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, синхронный термический анализ, метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, метод адсорбции кислотно-основных индикаторов.

С помощью энергодисперсионного анализа было определен элементный состав промышленного катализатора. Установлено, что кроме основных компонентов (Cu, Zn, Al), в состав катализатора входит промотирующая добавка (Mg). Можно предположить, что магний в данном случае играют роль структурных промоторов и необходим для повышения прочности катализатора.

Результаты метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (БЭТ) показали, что исследуемые образцы, полученные механохимической активацией и ультразвуковой обработкой, имеют более развитую удельную поверхность по сравнению с промышленным аналогом:  $152,3 \pm 0,5$  и  $104,3 \pm 1,5$  м<sup>2</sup>/г,  $84,0 \pm 0,5$  м<sup>2</sup>/г, соответственно. По результатам рентгенофазового анализа выявлено, что дифрактограммы всех образцов содержат дифракционные пики, соответствующие оксиду меди, оксиду цинка, оксиду алюминия. Микрофотографии, полученные на электронном микроскопе Vega 3 TESCAN, показали различие в морфологии всех полученных образцов друг от друга, а также от промышленного катализатора.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект 3.1371.2017/4.6. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».*

#### Литература

[1] Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа // Химическая промышленность сегодня. 2011. - №9. - С. 18-23.

### **ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРОСС- СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ**

***Бахвалова Е.С., Шкерина К.Н., Никошвили Л.Ж., Манаенков О.В.,  
Матвеева В.Г., Сульман М.Г.***

Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь, [nlinda@science.tver.ru](mailto:nlinda@science.tver.ru)

Реакцию кросс-сочетания Сузуки можно отнести к числу самых известных и эффективных реакций образования углерод-углеродной связи в современной химии [1]. Традиционно реакция Сузуки проводится с применением гомогенных палладиевых комплексов. Однако в последние годы интерес вызывают так называемые безлигандные катализаторы реакций кросс-сочетания, к которым относятся нанесенные палладиевые

катализаторы. В последнем случае трудность возникает с определением гомогенности-гетерогенности механизма реакции Сузуки и, как следствие, с интерпретацией кинетических данных, ввиду непрерывной трансформации катализаторов в ходе реакции и формирования систем «коктейльного» типа [2].

Данная работа посвящена исследованию влияния условий проведения реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом (4-БрАн) и фенилбороновой кислотой (ФБК) в смеси этанола и воды в качестве растворителя в присутствии NaOH и Pd-содержащего катализатора, полученного методом импрегнации сверхсшитого полистирола (СПС) раствором ацетата палладия, при варьировании типа СПС и степени окисления палладия. Исследовано влияние типа реактора (способа перемешивания), скорости перемешивания, состава газовой фазы (инертная атмосфера (азот) или воздух), концентрации катализатора, NaOH, 4-БрАн и ФБК, а также температуры реакции.

Показано, что синтезированные катализаторы проявляют высокую активность: в оптимальных условиях конверсия 4-БрАн за 1 час составляет порядка 99%. При этом концентрации основных участников реакции по-разному влияют на поведение невосстановленных катализаторов и образцов, предварительно обработанных в токе водорода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-08-00429.*

#### Литература

- [1] Gujral S.S., Khatri S., Riyal P., Gahlot V. // Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences. 2012. V. 2. P. 351-367.
- [2] Eremin D.B., Ananikov V.P., Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 2-19.

## **ФОРМИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛАНТРАХИНОНОВ: ПРИЧИНЫ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФОРА**

***Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л.,  
Саванович Т.А., Санжиева С.Б., Шмидт Ф.К.***

Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Саванович Т.А., Санжиева С.Б., Шмидт Ф.К.  
– Иркутский государственный университет, Россия, Иркутск, [belykh@chem.isu.ru](mailto:belykh@chem.isu.ru)  
Акимов В.В., Таусон В.Л. – Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Россия,  
Иркутск

Хемоселективное гидрирование алкилантрахинонов до алкилантрагидрохинонов и последующее окисление алкилантрагидрохинонов кислородом является основным промышленным методом получения пероксида водорода. Гидрирование алкилантрахинонов неизменно сопровождается побочными процессами, снижающими выход целевого продукта. В промышленности с целью уменьшения вклада побочных процессов каталитическое гидрирование алкилантрахинона проводят не до полного его превращения. Конверсия алкилантрахинона обычно не превышает 60% [1]. Ранее нами было показано, что только изменением размера частиц палладиевого катализатора невозможно повысить его селективность в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона [2]. Модифицирование палладиевого катализатора фосфором позволило повысить выход пероксида водорода с 69% до 96-98%, но снижает практически на порядок его активность.

В докладе представлены результаты исследований синтеза активных и селективных катализаторов Pd-P/C гидрирования алкилантрахинонов и причин модифицирующего действия фосфора.

Показано, что формирование Pd-P частиц в присутствии угольного носителя повышает активность катализатора Pd-P/C ( $P: Pd = 0,3$ ) в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона в среднем в 5 раз в сравнении с коллоидными растворами Pd-P частиц. При варьировании количества палладия на угле от 2 до 0,5 масс. % активность катализаторов Pd-P/C ( $P/Pd = 0,3$ ) возросла в два раза (от 4 мин<sup>-1</sup> для катализатора 2% Pd-P/C до 7-9 мин<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> для катализатора 0,5-1,0 мас.% Pd-P/C) практически без снижения выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Катализатор 0,5 мас. % Pd-P/C, формируемый в водороде, по активности сопоставим с катализатором 2% Pd/C, но превосходит его по селективности.

Совокупностью физических методов (ПЭМ ВР, РФА, РФЭС, электронная дифракция, рентгеновский микроанализ) установлены состав и состояние поверхностного слоя катализатора Pd-P/C. Показано, что формирование Pd-P частиц в присутствии угольного носителя (0,5 масс. % P:Pd = 0,3) в 5 раз уменьшает размер Pd-P частиц ( $6,5 \pm 1,3$  нм) в сравнении с коллоидным раствором ( $34,4 \pm 13,7$  нм). В катализаторе Pd-P/C наночастицы представляют собой структурно неупорядоченный твердый раствор Pd и P. На поверхности наночастиц присутствует три химические формы палладия: Pd(0) ( $E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335,6$  эВ) (20%),  $\text{Pd}^{2+}$  ( $E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 338,0$  эВ) (15%,  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ),  $\text{Pd}^{\delta+}$  ( $E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336,0$  эВ) (65%) (рис. 1).

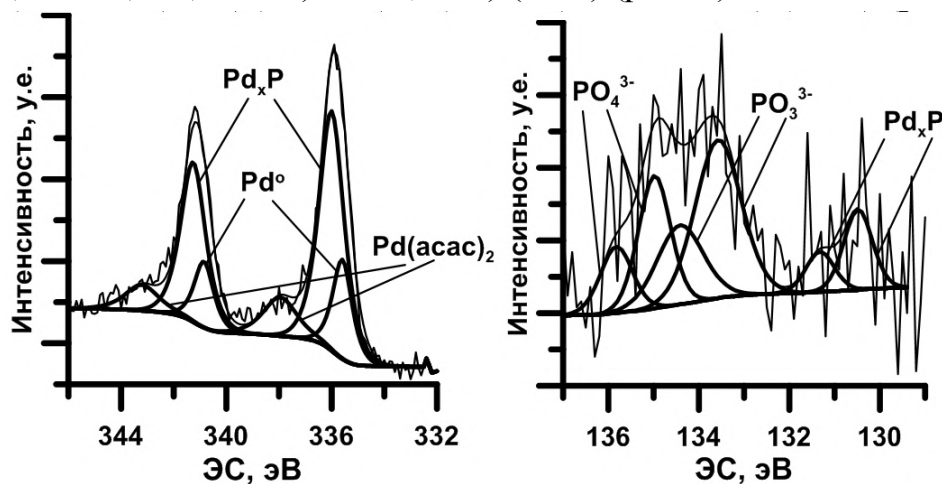


Рис. 1. Линии РФЭС Pd 3d и P 2p катализатора Pd-P/C.

Появление частичного положительного заряда на палладии в Pd-P частицах ослабляет активацию молекулярного водорода и разрыв связи Н-Н, необходимый для каталитического гидрирования. Преобладание на поверхности электронодефицитной формы палладия является причиной невысокой активности коллоидных растворов Pd-P частиц в реакции гидрирования. Повышение дисперсности катализатора Pd-P/C в сравнении с коллоидными растворами Pd-P частиц и Pd/C катализатором ( $d = 14,1 \pm 6,1$  нм) приводит к росту его активности в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона и частично компенсирует отрицательный эффект фосфора на каталитическую активность. Уменьшением концентрации

«неселективного» водорода в приповерхностном слое в результате внедрения фосфора в кристаллическую решетку палладия, присутствием более прочносвязанного водорода, не выгодного для гидрирования ароматического кольца и образованием структурно-неупорядоченных твердых растворов, которые менее благоприятны для адсорбции алкилантрагидрохинона плоскостью ароматического кольца обусловлен промотирующий эффект фосфора на селективность гидрирования алкилантрахинонов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10158)*

#### Литература

- [1] Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro J.L. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. V. 45. No 42. P. 6962-6984.
- [2] Sterenchuk T.P., Belykh L.B., Skripov N.I., Sanzhieva S.B., Gvozdevskaya K.L., Schmidt K.L. // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. No. 5. P. 585–592.

### **МОДИФИЦИРОВАНИЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ФАЗОВНЕОДНОРОДНОГО НОСИТЕЛЯ АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА**

***Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.***

Казанский федеральный университет, Россия, Казань, [ger-avg91@mail.ru](mailto:ger-avg91@mail.ru)

Объектом исследования является промышленный образец гидроксида алюминия (ГА), полученный по алкоголятной технологии. Согласно результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, исходный гидроксид алюминия состоит из 62 % кристаллической фазы (бемита) и 38 % аморфной фазы, обусловленной наличием непрореагировавших алкоголятов алюминия. Термическая обработка ГА при 550 °С сопровождается формированием фазовнеоднородного оксида алюминия (ОА), представляющего собой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и аморфный оксид.



Идентификация аморфного оксида алюминия в составе кристаллического затруднена, поскольку первый не характеризуется рефлексами на дифрактограмме. На основе предположения, что данные фазы обладают различной реакционной способностью в гидротермальных условиях, была проведена гидротермальная обработка (ГТО) образца ОА в течение 1, 2,5 и 24 часов (образцы ГТО\_1, ГТО\_2,5 и ГТО\_24, соответственно). Образцы ГТО\_1 и ГТО\_2,5 характеризуются наличием рефлексов бемита и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на соответствующих дифрактограммах. На ТГ/ДСК профилях данных образцов было обнаружено раздвоение пика фазового перехода бемита в оксид алюминия, что свидетельствует о наличии двух видов бемита различной морфологии, полученных при гидратации аморфного и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Образец ГТО\_24 представляет собой монофазный бемит.

Термическая прокалка при 550 °С образцов гидротермального синтеза приводит к формированию  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (полученные образцы наименованы как: ОА\_1, ОА\_2,5 и ОА\_24). Определение кислотности образцов показало, что в образцах ОА\_1 и ОА\_2,5 отмечается прирост сильных кислотных центров, при этом ОА\_1 обладает наибольшей кислотностью среди исследуемых носителей, вследствие кристаллизации в предшественнике ГТО\_1 аморфного оксида алюминия при ГТО с последующим формированием дефектной фазы в результате его термообработки.

Свойства активного компонента нанесённых катализаторов определяются кислотными характеристиками носителя. Ранее было показано, что увеличение кислотности оксида алюминия приводит к формированию высокодисперсных частиц палладия [1]. Поэтому, в данной работе в качестве носителей, наряду с традиционным оксидом алюминия (образец ОА), использовали образец ОА\_1 с наибольшей кислотностью, полученный путём гидротермального модифицирования.

Исследование морфологии частиц палладия показало, что на поверхности образца КТ (на основе носителя ОА) размеры частиц палладия составляют от 5 до 20 нм, а образец КТ\_1 (на основе ОА\_1) характеризуется равномерным распределением частиц активного компонента размером от 2 до 4 нм. Оценка электронного состояния активного компонента образцов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии не выявила

существенных отличий. Так, содержание восстановленной формы палладия в обоих образцах составляет 72-71 %.

Каталитические испытания образцов КТ и КТ\_1 в реакции гидрирования бутадиена-1,3 показали, что второй образец при достижении 100 % конверсии бутадиена-1,3 обеспечивает более высокую селективность по бутену-1 ( ~ 40 %) и низкую селективность по бутану (менее 20 %), значение селективности суммы транс- и цис-бутенов стабильно на протяжении реакции и составляет около 50 %. Образец КТ при максимальной конверсии бутадиена-1,3 характеризуется селективностью по бутену-1 не более 15 %.

Таким образом, наличие аморфного оксида алюминия в составе образца ОА препятствует равномерному распределению активного компонента и приводит к закреплению частиц палладия более широкого размерного диапазона. Гидротермальная обработка фазовонеоднородного оксида алюминия в течение 1 часа с последующей прокалкой позволила получить носитель с кристаллической фазой, обуславливающей бóльшую кислотность. Нанесение палладия на данный носитель сопровождается узким диапазоном размеров частиц активного компонента и улучшением показателей эффективности алюмопалладиевого катализатора в реакции гидрирования бутадиена-1,3 с, вероятно, в результате одноцентровой адсорбции диена.

*Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.*

#### Литература

- [1] Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А. // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 2. С. 114-122.

## **НАНОЧАСТИЦЫ СОДЕРЖАЩИЕ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ В ПОЛИСТИРОЛЕ СШИТОМ С ДИВИНИЛБЕНЗОМ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КОЛЕЦ**

*Быков А.В., Демиденко Г.Н., Никошвили Л.Ж., Косивцов Ю.Ю.*

Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь, [BykovAV@yandex.ru](mailto:BykovAV@yandex.ru)

Данная работа посвящена исследованию каталитического поведения благородных металлов (Pd, Pt, Ru), стабилизированных в ароматической полимерной матрице, в жидкофазном гидрировании аренов.

Каталитические системы были синтезированы путем пропитки соединений металлов, растворенных в подходящих растворителях, в полимерную матрицу сверхсшитого полистирола типа MN100. Перед экспериментами все каталитические системы были восстановлены в токе водорода при 300 °С. Тестирование катализаторов проводилось в жидкой фазе с использованием гексана и додекана в качестве растворителей при повышенном давлении водорода. В качестве субстратов гидрирования использовались бензол, анилин и нафталин.

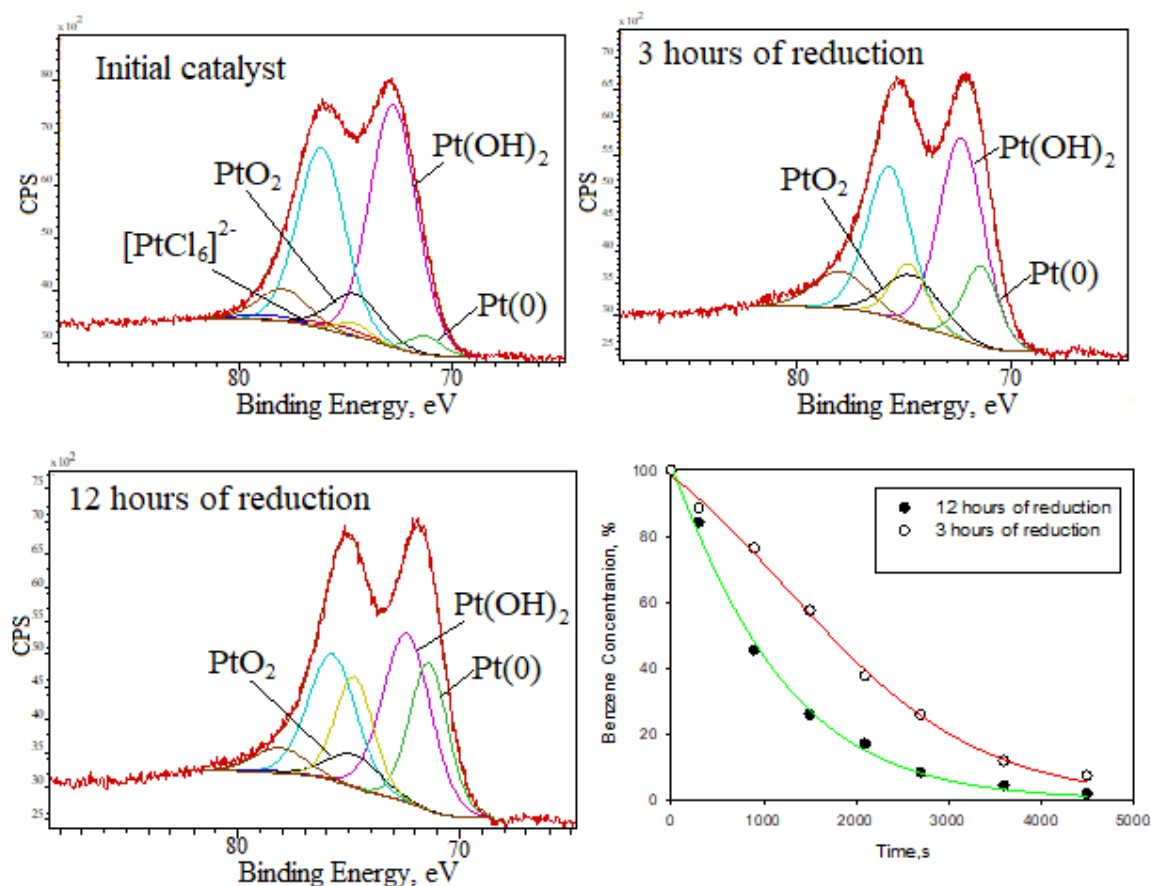
Как исходный полимер, так и синтезированные каталитические системы (до и после экспериментов) анализировались методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термогравиметрии. Состав реакционной смеси определялся с помощью газовой хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии.

В ходе исследования было показано, что 1%-Pt/MN100 и 1%-Ru/MN100 позволяют проводить селективное жидкофазное гидрирование бензола до циклогексана в гексане, а также чистого бензола. Примечательно, что изомеризации циклогексана в метилциклопентан в выбранных условиях реакции в присутствии вышеуказанных катализаторов не наблюдалось.

Установлено, что 1%-Pt/MN100 позволяет проводить процесс жидкофазного гидрирования нафталина с селективностью к тетралину выше 98%.

При гидрировании анилина в циклогексиламин в растворе гексана наблюдалась максимальная селективность 94% по отношению к циклогексиламину при использовании 1% - Ru / MN100.

Кроме того, изучено превращение солей металлов в полимерной среде (MN100) при синтезе катализаторов; в процессе восстановления; после первого использования, а также после второго последовательного использования. Для 1%-Pt/MN100 и 1%-Pd/MN100 было показано, что прекурсоры металлов не были полностью преобразованы в металлические частицы как в процессе восстановления, так и в ходе первого каталитического эксперимента (Рис. 1). Тем не менее, показана высокая стабильность оптимальной каталитической системы для каждой исследуемой реакции.



**Рис. 1.** Химическое состояние платины на поверхности Pt/MN100 до и после восстановления в  $H_2$  (300°C) и ее влияние на жидкофазное гидрирование

Таким образом, можно сделать вывод, что изученные каталитические системы позволяют провести реакцию жидкофазного гидрирования ароматических колец с высокой селективностью. Показано, что в ходе первых каталитических экспериментов произошла дополнительная трансформация каталитических систем, включающая частичное гидрирование ароматических колец полимерных носителей. При этом используемые полимерные матрицы препятствовали полному восстановлению солей металлов.

*Данная работа финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований по научно-исследовательскому проекту № 18-08-00435.*

## **ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

***Быкова Л.Н., Витковская Р.Ф., Румынская И.Г., Новоселов Н.П.***

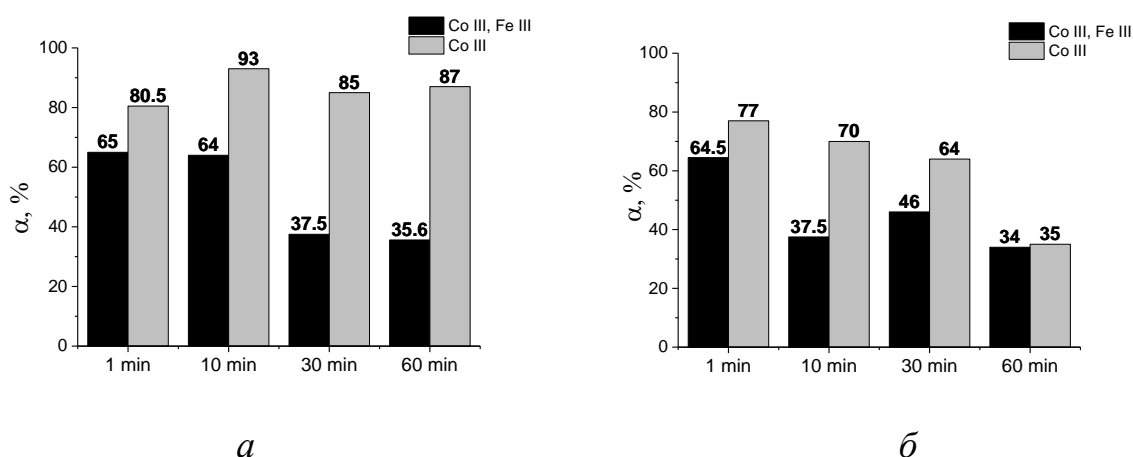
Санкт - Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Россия, Санкт - Петербург, [bykova.liubov@gmail.com](mailto:bykova.liubov@gmail.com)

Вследствие использования большого объема воды в технологических процессах многих предприятий, в частности текстильной и легкой промышленности, происходит образование значительного количества производственных сточных вод, с которыми транспортируются свыше 95% различных примесей и твердых отходов (синтетические красители, поверхностно-активные вещества (ПАВ), органические и минеральные кислоты, хлориды, сульфаты, ионы тяжелых металлов и т.д.). В связи с этим возникает необходимость эффективной очистки сточных вод, образующихся после процесса крашения. Наиболее перспективной технологией очистки, обезвреживания и утилизации сточных вод является каталитический метод. Наряду с используемыми в промышленности катализаторами необходима разработка новых видов, в частности, полимерных нанокомпозитов с

каталитическими свойствами, а также усовершенствование их «активных» свойств путем введения промоторов.

В настоящей работе исследовались металлосодержащие волокнистые катализаторы, разработанные на основе модифицированных ПАН-волокон [1]. В качестве каталитически активных центров были изучены иммобилизованные комплексы  $\text{Co}^{3+}$  и пары ионов  $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ , закрепленные на полимерной основе. Для этого модифицированные ПАН-волокна обрабатывались водными растворами солей  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в течение 1, 10, 30 и 60 минут. Каталитическая активность образцов определялась методом квазистатического окисления антрахинонового красителя кислотного синего 45. [2]. Деструкция красителя осуществлялась в присутствии кислорода, а также комбинации кислорода с пероксидом водорода. Регистрация разложения красителя проводилась оптическим методом на спектрофотометре Specord M-40. Механизмы координации и распределение металлов на полимерном носителе изучались с помощью ИК-спектроскопии на ФСМ 1201 и на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390.

Из представленных на рис.1 гистограмм видно, что наибольшей окислительной способностью обладает образец, обработанный в течение 10 минут солью  $\text{Co}^{3+}$  и работающий в условиях окисления только кислородом. Окислительная способность катализатора значительно снижается при использовании в качестве добавки к кислороду пероксида водорода, что по данным ИК-спектроскопии обусловлено разрушением части комплексов  $\text{Co}^{3+}$  на поверхности волокнистого носителя пероксидом. Следует отметить, что каталитическая активность материала, содержащего одновременно ионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , также заметно снижается. Как было показано в [2], активность металлосодержащих полимерных катализаторов обуславливается присоединением металлов к гетероциклическим N-оксидам.



**Рис.1.** Зависимость степени окисления антрахинового красителя от времени обработки волокнистого материала водными растворами солями металлов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  от 1 до 60 мин (а - кислород воздуха; б - кислород воздуха и перекись водорода).

Предыдущие исследования показали, что катализатор, содержащий  $\text{Co}^{3+}$  значительно эффективнее железосодержащего. При этом накопление активных центров с  $\text{Co}^{3+}$  происходит медленнее, чем с  $\text{Fe}^{3+}$ . Присутствие в растворе двух разнородных ионов приводит к конкуренции металлов за место около кислородов N-оксидов. Решающую роль в процессе диффузии трехвалентных ионов к функциональным группам лиганда играют их размеры, поэтому количество железосодержащих комплексов на волокне оказывается существенно больше. Этим и объясняется падение окислительной способности катализатора, содержащего два металла. Таким образом, в данном случае введение второго металла в качестве промотора в активную часть не привело к повышению окислительной способности катализатора.

#### Литература:

- [1] Витковская Р.Ф. , Румынская И.Г., Смирнов А.Ю. // Химические волокна. 2008. №3.С. 26-28
- [2] Смирнов А.Ю., Витковская Р.Ф. // Бюллетень СПГУТД, 2010. №3, С. 12 - 14

## **МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА NaX В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА В КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

*Валиева А.Д., Мирзали Дж.И.*

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,  
Азербайджан, Баку, E-mail: [esmer\\_elesgerli@mail.ru](mailto:esmer_elesgerli@mail.ru)

В настоящее время благодаря увеличению доступности и снижению стоимости этанол является многообещающим возобновляемым сырьем для производства различных химических соединений. В литературе подробно рассмотрены различные технологии переработки этанола. В настоящей работе приведены результаты синтеза и исследования магнитных и каталитических свойств, нано- структурированных кобальтсодержащих катализаторов на основе цеолита NaX в реакции окислительного дегидрирования этанола в карбонильные соединения.

Результаты исследований реакции окислительного дегидрирования этанола в присутствии образцов катализаторов на основе цеолита NaX с различным содержанием кобальта приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы с ростом температуры реакции для всех образцов наблюдается рост конверсии этанола. Конверсия этанола заметно растет также с увеличением содержания кобальта в образцах. Содержание карбонильных соединений в продуктах реакции растет также с ростом содержания кобальта в образцах. Максимальное значение выхода карбонильных соединений наблюдается на образце цеолита NaX, содержащего 5масс.% кобальта при температуре реакции 523К. С ростом температуры реакции от 523К до 773К содержание карбонильных соединений в продуктах реакции падает и в продуктах реакции растет содержание углекислого газа и этилена, образующегося в результате реакции дегидратации этанола. В области низких температур степень превращения этанола на всех образцах практически сопоставима и достигает своего максимального значения 95,1% при температуре 723К. Однако при температуре выше 523К образцы резко теряют активность в



реакции мягкого окисления этанола что сопровождается снижением выхода карбонильных соединений с 26,8% при 523К до нуля при 723К. Такое поведение может быть обусловлено тем, что в отличие от оксидных систем, в цеолитной матрице частицы активных компонент более подвижны. Максимальный выход карбонильных соединений достигается при проведении процесса в присутствии каталитической системы, содержащей 5 масс.% кобальта, и составляет 26,8%. Увеличение содержания кобальта в образце до 10 масс.% приводит к существенному снижению выхода целевого продукта (до 14,2% при 573К) за счёт увеличения доли побочных реакций.

Таблица 1. Активность исходного и кобальтсодержащего цеолита NaX в реакции превращения этанола

Катализатор	Температура, в К	Выход продуктов реакции, %,			Конверсия, %
		CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Карбонильные соединения	
NaX (исходный)	523	13.2	23.9	4.5	41.6
	573	28.4	33.4	3.1	64.9
	623	38.3	30.5	1.8	70.6
	673	45.1	26.5	0.6	72.2
	723	50.5	24.5	0	75.5
NaX+1% Co	523	24.6	33.1	4.9	62.6
	573	38.4	31.6	3.1	73.1
	623	46.1	28.9	1.2	76.2
	673	53.9	26.3	0.6	80.8
	723	60.1	23.1	0	83.2
NaX+2.5%Co	523	43.2	29.9	3.5	76.6
	573	50.2	26.3	2.2	78.7
	623	57.2	22.7	1.1	81.0
	673	64.2	20.0	-	84.2
	723	67.4	18.3	-	85.7
NaX+5% Co	523	25.6	18.5	26.8	70.9
	573	45.2	22.8	15.6	83.6
	623	56.7	21.2	8.7	86.6
	673	66.9	16.3	4.5	87.7
	723	75.7	13.9	-	89.6
NaX+10% Co	523	32.8	22.7	14.2	69.7
	573	53.4	26.8	4.5	84.7
	623	61.6	28.6	1.2	91.4
	673	63.6	30.6	-	94.2
	723	62.9	32.2	-	95.1

Отметим, что из приведенных в таблице 1 данных также видно, что образцы исходного, не содержащего кобальт цеолита NaX проявляют заметную активность в превращении этанола. Такое поведение исходного цеолита NaX, скорее всего, связано наличием в образце примесного железа, на что указывают данные рентгено-флуоресцентного, атомно-абсорбционного анализов и измерений ЭПР спектров. Содержание железа в исходных образцах цеолита NaX, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра AAS iCE-3000, составил ~0,65 масс% в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Спектр ЭПР этого образца представляет собой слегка асимметричный почти изотропный сигнал с g-фактором ~2,0 и шириной  $\Delta H \sim 110$  мТ. Этот сигнал может быть приписан ионам железа  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитно-концентрированной фазе, скорее всего, наноразмерным частицам  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [10].

## **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ОКСИДОВ $\text{CeZrO}_2$ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

*Гаврилова Н.Н.*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва, e-mail: [ngavrilova@muctr.ru](mailto:ngavrilova@muctr.ru)

Оксиды  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  широко применяются в различных областях. Одной из основных особенностей данных оксидов является возможность образования твердых растворов различных модификаций. Твердые растворы характеризуются более высокой подвижностью кислорода, высокой кислородной емкостью, повышенной механической прочностью и термической стабильностью по сравнению с индивидуальными оксидами, что и обуславливает повышенный интерес к синтезу данных соединений.

В работе рассматривается золь-гель синтез твердых растворов  $\text{CeZrO}_2$ , базирующийся на использовании зольей – устойчивых дисперсий наночастиц. Золи были получены пептизацией осадков, полученных гидролизом смеси солей с различным мольным соотношением Ce/Zr. Было установлено, что золь-гель переход можно осуществить как за счет

протекания коагуляции в присутствии некоторых электролитов, так и за счет увеличения концентрации дисперсной фазы.

Исследованы особенности фазообразования и формирования пористой структуры ксерогелей в процессе их термической обработки. Установлено, что образование твердых растворов происходит при достаточно низких температурах (450–600°C). Фазовый состав  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  при  $x=0.5\text{--}0.9$  представлен твердым раствором кубической модификации, а при более низком содержании  $\text{CeO}_2$  ( $x=0.2$ ) – смесью кубической и тетрагональной модификаций.

Показано, что ксерогели  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  относятся к материалам с корпускулярной пористой структурой. Преобладающие размеры пор образцов принадлежат области мезопор и составляют от 3 до 20 нм в зависимости от состава. Величина удельной поверхности и объема пор зависит как от содержания  $\text{ZrO}_2$ , так и от температуры получения образцов. Показано влияние агрегативной устойчивости золь на пористую структуру твердых растворов  $\text{CeZrO}_2$ , полученных на их основе.

Синтезированные золи  $\text{CeZrO}_2$  использованы для получения нанесенных и мембранных катализаторов, испытанных в различных реакциях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 028-2018.*

## **ДЕСТРУКЦИЯ ХЛОРЕТАНА НА АЭРОГЕЛЕ ОКСИДА МАГНИЯ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА**

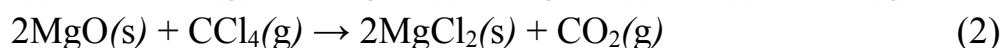
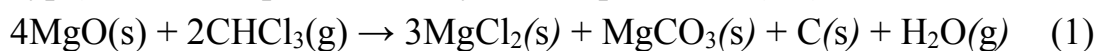
***Гаджиев О.Б., Петров А.И.***

Гаджиев О.Б. – Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, Россия, г. Нижний Новгород, [euriscomail@mail.ru](mailto:euriscomail@mail.ru)

Петров А.И. – Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Россия, г. Красноярск; ИХХТ СО РАН

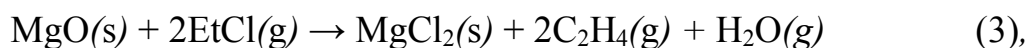
Загрязнение нефти и нефтепродуктов хлорорганическими соединениями (например, инцидент на нефтепроводе “Дружба” в апреле 2019 г.) делает актуальной разработку технологии очистки на основе деструктивных сорбентов, которые при повышенной температуре количественно и быстро разрушают галогенопроизводные с образованием относительно безопасных продуктов, например, включающих соли (хлориды и/или другие галогениды, если исходные загрязняющие компоненты – это смешанные галогенопроизводные), воду, углеродсодержащие частицы. Сурфактанты, которые применяются при загрязнении нефтепродуктами водоемов и почв при антропогенной деятельности (транспорт, промышленность, разливы при авариях и др.), приводят к диспергированию, а не разрушению таких загрязнителей и экотоксикантов, включая галоалканы, галоарены, например, в акваториях Северного Ледовитого океана, Балтийского и Чёрного морей, других водных систем. Материалы на основе оксида магния, обладающие свойствами деструктивных высокоэффективных сорбентов, могут быть использованы для создания новых экологически безопасных технологий.

Нанокристаллический MgO, полученный в состоянии аэрогеля с применением сверхкритического флюида, обладает необходимыми свойствами - аэрогель MgO сорбирует и разрушает (при повышенной температуре) галогенопроизводные углеводородов [1] (1,2):



Ряд таких реакций является автокаталитическим, что отличает аэрогель на основе нанокристаллов диаметром 10–60 Å, объединенных в агрегаты диаметром 1400 нм, от микрокристаллического MgO [1].

Ранее мы сообщали о результатах квантово-химического моделирования адсорбции различных компонентов [2], соответствующих сверхкритической экстракции, и начальной стадии реакции [3] (3):



а также структурные эффекты допирования кластеров (MgO)<sub>24</sub>. В представленной работе рассматриваются стадии реакции, следующие после адсорбции и диссоциативного присоединения. Новые переходные состояния (ПС), кривые IRC, пути реакции методом релаксированного сканирования

при отсутствии ПС в канале изомеризации или диссоциации были установлены для элиминирования  $C_2H_4$  с применением функционала плотности BLYP и псевдопотенциальных базисных наборов A. Otero-de-la-Roza и G.A. DiLabio (2017 г.) для атомов Mg/O, Lanl2DZdp для атома Cl, 6-31G(d,p) для C/H. Для оптимизированных ранее и новых адсорбционных комплексов не были обнаружены седловые точки изомеризации. Нежесткие структуры при релаксированном сканировании привели без определенного ПС к адсорбционным металлоорганическим соединениям, стабилизированным водородными связями H...Cl и H...C. Энергии реакций составили -96...-72 кДж/моль. Поиск ПС для поверхностных реакций обнаруженных соединений привел к обнаружению седловых точек (Рис. 1) и каналов реакции элиминирования  $C_2H_4$  в расчётах кривых IRC. Во всех случаях обнаружена трехчленная квазициклическая структура - миграция H атома происходит от метильной группы с разрывом C-Mg связи.

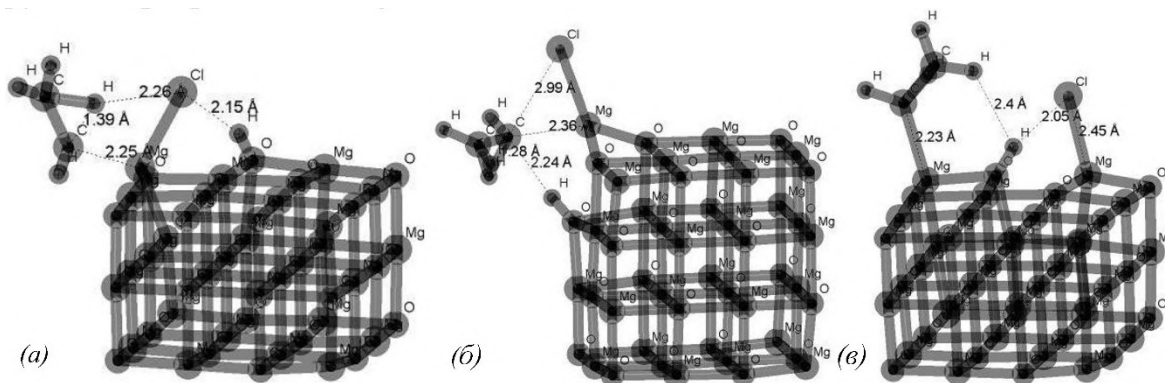


Рис. 1. Переходные состояния элиминирования  $C_2H_4$ .

Энергии активации для ПС (а), (б), (в) (Рис. 1) составляют соответственно 62.38, 71.42 и 137.66 кДж/моль. В последнем случае высокая энергия активации объясняется образованием стабилизированного мостикового  $O...CH_2(CH_3)...Mg$  поверхностного металлоорганического соединения. Элиминирование  $C_2H_4$  является сильно экзотермичной реакцией:  $\Delta_r E$  составляет -148.97, -188.77 и -108.72 кДж/моль для указанных каналов реакции. Обнаружены поверхностные соединения. Вывод: установлен канал реакции деструкции модельного соединения.

#### Литература

- [1] Richards R.M., Volodin A.M., Bedilo A.F., Klabunde K.J. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2003. Vol. 5. P. 4299–4305

- [2] Гаджиев О. Б. // Пятая Международная конференция «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии». 2-3 апреля 2015 г. Ижевск: Материалы конференции. С. 42-43
- [3] Гаджиев О.Б., Петров А.И. // III Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 26 – 30 июня 2018 г. Иваново: Материалы конференции. Т. 2 "Синтез, исследование и технология гетерогенных катализаторов". С. 79

## **АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА ЭТАНОЛОМ НА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТЕ ТИПА ПЕНТАСИЛА МОДИФИЦИРОВАННОМ СКАНДИЕМ И ИТТРИЕМ**

*Гахраманов Т.О., Мамедов Э. С., Ахмедов Э.И., Мусаева Г. Т.*

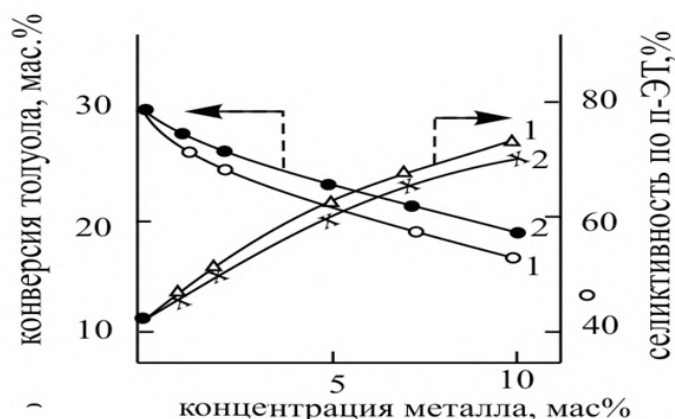
Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, г. Баку. [e-mail: taleh\\_bdu@mail.ru](mailto:taleh_bdu@mail.ru)

Продукты этилирования толуола п- и м-этилтолуолы очень важные промышленные продукты. Этилтолуолы (ЭТ) применяют для получения метилстиролов. Полимеры на основе последних обладают рядом преимуществ по сравнению с полистиролом: более низкой плотностью и более высокой температурой стеклования. Кислотные катализаторы типа Фриделя-Крафтса, используемые в процессах алкилирования, имеют существенные недостатки (коррозия аппаратуры, болаьшой расход катализатора, загрязнение окружающей среды и т.д.). В отличие от катализаторов Фриделя-Крафтса алкилирование на цеолитах протекает более селективно. Поэтому в последние годы огромный интерес вызывает возможность разработки новых стереоспецифических каталитических процессов получения паразамещенных ароматических углеводородов на цеолитных катализаторах

Целью данной работы явилось исследование содержания скандия на физико-химические и каталитические свойства пентасилов в реакции этилирования толуола. Для исследования использовали цеолит типа пентасила с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$ , который путем ионного обмена переводили в  $\text{NH}_4$ -форму. Н-форму цеолита получали термическим разложением  $\text{NH}_4$ -формы при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Катализаторы,

модифицированные 1,0-5,0 мас.% скандием и иттрием получали пропиткой Н-форм цеолита раствором нитратов соответствующих солей при 80°C в течение 6 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч. в сушильном шкафу при 110°C и, наконец, прокаливали 4 ч. в муфельной печи при 550°C. Для исследования катализаторов применяли химический, рентгенофазовый и адсорбционный методы анализа. Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термодесорбции аммиака. Опыты проводили на проточной установке с кварцевым реактором с загрузкой катализатора 4 см<sup>3</sup> в интервале температур 300-400°C, при объемной скорости подачи сырья 1.0 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении Н<sub>2</sub>:сырье:спирт равном 2:2:1.

Установлено, что введение Sc и Y пропиткой цеолита растворами нитратов соответствующих металлов с последующим разложением соли при 550°C приводит к существенному изменению физико-химических и каталитических свойств катализаторов. Показано, что в результате модифицирования происходит перераспределение кислотных центров, снижается активность катализаторов в реакциях алкилирования толуола и возрастает селективность образования *n*-этилтолуола (*n*-ЭТ). Увеличение содержания Sc и Y в цеолите до 5,0 мас. % способствовало повышению селективности по *n*-ЭТ до 59.7-64.5%. Однако, при этом конверсия толуола снижалась с 35,0 до 19,4%.



**Рис. 1.** Зависимость конверсии толуола и селективности по *n*-ЭТ от концентрации металла в Н-ЦВМ ( $T=350^{\circ}\text{C}$ ,  $V=\text{час}^{-1}$ ), 1- Y-Н-ЦВМ, 2- Sc-Н-ЦВМ

При дальнейшем увеличении содержания Sc и Y в цеолите наблюдалось резкое снижение конверсии толуола. Выявлено, что химическое модифицирование сопровождается химическим воздействием модификатора с цеолитом, что приводит к изменению концентрации бренстедовских и льюисовских кислотных центров, образованию новых более сильных апротонных центров, а также изменению размера каналов цеолита, что и обуславливает повышение селективности по *n*-ЭТ.

Изменение кислотных свойств и селективности цеолитов после их модифицирования трехзарядными катионами (Sc, Y) объясняется следующим. В процессе пропитки H-пентасилов раствором соли  $Me^{+3}$  происходит обмен части  $H^+$  на ионы  $Me^{+3}$  и / или  $Me(OH)^{+2}$ , возникающие при гидролизе нитрата металла, а после разложения соли образуется  $Me_2O_3$ -оксид основной природы, который может взаимодействовать с  $H^+$ -цеолитом–твердой кислотой по схеме  $Me_2O_3 + 6 H^+ \rightarrow 2 Me^{+3} + 3 H_2O$ , часть  $Me_2O_3$  остается в каналах и на внешней поверхности кристаллов алюмосиликатов, изменяя размеры каналов и входных окон из них. В результате уменьшается протонная кислотность и их активность в реакциях карбоний-ионного типа. Действительно, при увеличении содержания Sc и Y в цеолите с 2,0 до 5,0 мас.% заметно снижается сорбционную емкость цеолита по отношению к м-ДЭБ (с 0,38 до 0,20 ммоль/г). Очевидно, увеличение пара-селективности катализаторов связано с уменьшением силы сильных В центров и сужением каналов цеолита в результате модифицирования.



## **NI-МО-СУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ CO/H<sub>2</sub>O**

***Глотов А.П., Вутолкина А.В., Байгильдин И.Г., Максимов А.Л.,  
Караханов Э.А.***

Глотов А.П., Вутолкина А.В., Байгильдин И.Г., Максимов А.Л., Караханов Э.А. – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, e-mail: [glotov.a@gubkin.ru](mailto:glotov.a@gubkin.ru)

Глотов А.П. – Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Россия, Москва.

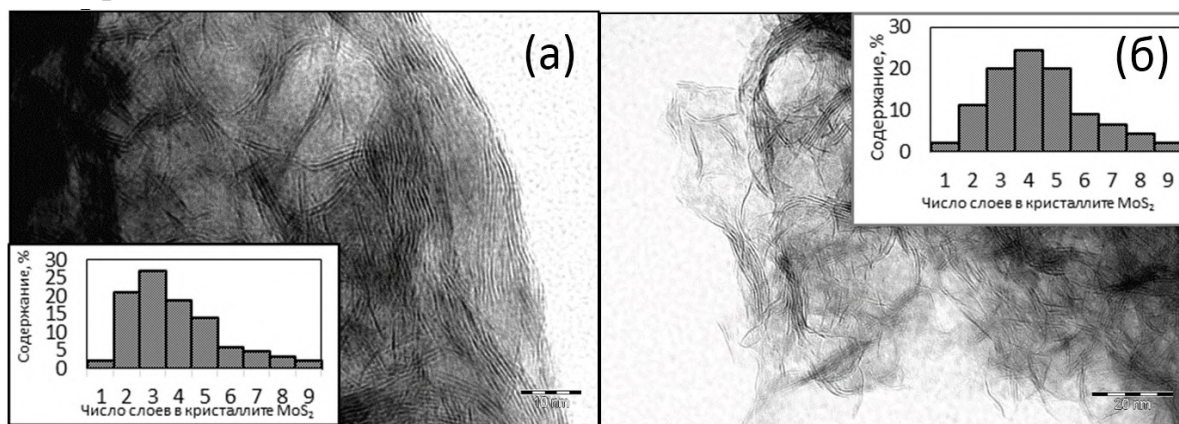
Максимов А.Л. – Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Россия, Москва.

Ввиду истощения запасов ископаемых ресурсов (нефть, газ, каменный уголь), сопровождающегося постоянным ростом энергопотребления, возникает необходимость вовлечения в нефтепереработку нетрадиционных источников углеводородов [1]. Помимо высоковязких и битуминозных нефтей, различных нефтяных остатков низкого качества к ним также относится возобновляемое органическое сырье (биомассы), бионефть [2]. Такое сырье содержит насыщенные, ароматические и гетероатомные соединения и, в ряде случаев, воду [2, 3]. Существующие подходы к переработке связаны со значительными ресурсными затратами, прежде всего ввиду осуществления процессов обезвоживания [3], что обуславливает необходимость разработки новых процессов и катализаторов.

При переработке нефтяного сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов и гетероатомных соединений эффективность и срок службы традиционных каталитических систем снижается. Ситуацию также осложняет наличие воды в сырье, контакт с которой приводит к быстрой дезактивации катализаторов [4]. Альтернативой при этом могут быть процессы, в которых вода является источником водорода, образующегося непосредственно в реакционной среде, например, реакция водяного газа [5], катализаторами которой выступают сульфиды переходных металлов, активные в то же время в гидропревращении

ароматических и сероорганических соединений [5, 6]. Превращение стерически-затрудненных углеводородов с использованием традиционных каталитических систем на основе оксида алюминия или цеолитов может быть затруднено вследствие стерических и диффузионных ограничений, возникающих при адсорбции громоздких молекул в порах носителя [7, 8]. Перспективным с этой точки зрения является применение наноразмерных катализаторов, распределенных в углеводородной среде, что обеспечивает доступ молекул субстрата к активному компоненту.

В работе проведено исследование активности высокодисперсных Ni-Mo-сульфидных катализаторов, образующихся *in situ* в ходе высокотемпературного разложения-сульфидирования водорастворимых солей металлов в присутствии ПАВ, в гидрировании ароматических углеводородов и сераорганических соединений тиофенового ряда под давлением монооксида углерода в присутствии воды, как источника водорода. Установлено влияние условий реакции (температуры, времени гидрирования, концентрации ПАВ) на состав и структуру активной фазы катализаторов и их активность (Рис.1). Показано, что указанные катализаторы активны в интервале температур 380-420°C и давлении CO 5 МПа при мольном соотношении CO/H<sub>2</sub>O = 2:1.



**Рис. 1.** Микрофотографии ПЭМ Ni-Mo-сульфидных катализаторов, полученных при разложении водорастворимых прекурсоров из водно-масляных эмульсий, стабилизированных ПАВ (а), и без него (б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00593

Литература

- [1] Ancheyta J., Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum; CRC Press, 2013, 561 p.
- [2] Ancheyta J., Speight J. G. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. CRC Press, 2007. 376 p.
- [3] Egazar'yants S.V., Vinokurov V.A., Vutolkina A.V., Talanova M.Yu, Frolov V.I., Karakhanov E.A. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2015. V. 51. № 5. С. 506-515.
- [4] Zepeda T. A., Infantes-Molina A., Díaz de León J. N., Fuentes S., Alonso-Núñez G., Torres-Otañez G., Pawelec B. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 484. № P. 108-121.
- [5] Vutolkina A.V., Glotov A.P., Zanina A.V., Makhmutov D.F., Maximov A.L., Egazar'yants S.V., Karakhanov E.A. // Catalysis Today. 2018. V. 329. P. 156-166.
- [6] Chen Y.-Y., Dong M., Wang J., Jiao H. // The Journal of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. № 48. P. 25368-25375.
- [7] da Silva L. J., Alves F. C., de França F. P. // Waste Management & Research. 2012. V. 30. № 10. P. 1016-1030.
- [8] Klimova O. V. // Chemistry for Sustainable Development. 2011. V. 19. № 1. P. 53-60.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА В  
КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ**

***Глотов А.П., Демихова Н.Р., Артемова М.И., Гущин П.А., Иванов Е.В.,  
Винокуров В.А.***

Глотов А.П., Демихова Н.Р., Артемова М.И., Гущин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А.  
- РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кафедра физической и коллоидной  
химии, Москва, Россия. E-mail: [glotov.a@gubkin.ru](mailto:glotov.a@gubkin.ru)

Процесс изомеризации ароматической фракции С-8 на сегодня – один из наиболее эффективных способов получения параксилола, который в свою очередь является основным сырьем для получения терефталевой кислоты, необходимой для производства полиэтилентерефталата. В данной работе был предложен новый функциональный материал на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита и упорядоченного мезопористого

алюмосиликата типа Al-MCM-41 и апробирование его в качестве компонента катализатора изомеризации ароматических соединений [1]. Галлуазит — уникальный природный минерал, представляющий собой многослойные скрученные в трубки пластины каолина длиной от 0,5 до 1,2 мкм с внешним и внутренним диаметрами около 40–60 и 10–20 нм соответственно и удельной площадью поверхности – до  $80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  [2,3]. При сворачивании алюмосиликата в трубки слой оксида алюминия находится внутри, а слой оксида кремния - снаружи. Вследствие их различных ионизационных и диэлектрических свойств внешняя и внутренняя поверхности галлуазита обладают разноименными зарядами - отрицательным и положительным, соответственно. В работе были получены Pt-содержащие катализаторы состава Pt/Al-MCM-41(60:40)/галлуазит/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Pt/Al-MCM-41(90:10)/галлуазит/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Нанесение платины осуществляли методом пропитки носителя раствором соли металла по влагоемкости (содержание Pt 0,5 %масс.). На всех этапах синтеза образцы функциональных материалов, носителей и катализаторов на их основе были охарактеризованы физико-химическими методами анализа: просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака и энергодисперсной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Было установлено, что функциональные материалы состава Al-MCM-41(60:40)/галлуазит и Al-MCM-41(90:10)/галлуазит обладают упорядоченной мезопористой структурой с высокой удельной площадью поверхности ( $369 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и бимодальным распределением пор по размерам. Доказано, что структурные и текстурные характеристики сохраняются после формовки и нанесения активного металла. Каталитические эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале температур 360–440°C, объемной скорости подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$  под давлением водорода 1 МПа и соотношения  $\text{H}_2$ :сырье=5. В качестве сырья использовали ароматическую фракцию С-8 с промышленной установки риформинга. Установлено, что наибольшая селективность по п-ксилолу 65% достигается при температуре 360°C на катализаторе Pt/Al-MCM-41(60:40)/галлуазит/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Изучено влияние температуры процесса на выходы этилбензола, о- и п-ксилолов и

состав углеводородных газов. Проведено сравнение полученных данных с результатами активности промышленного катализатора.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00711).*

#### Литература

- [1] M. Guisnet, N.S. Gnep, S. Morin. // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. Vol. 35–36, P. 47.
- [2] Vinokurov V. A., Stavitskaya A. V., Chudakov Ya.A., Glotov A. P., Ivanov E. V., Gushchin P. A., Lvov Yu.M., Maximov A.L., Muradov A.V., Karakhanov E.A. // Pure Appl. Chem. 2018. V. 90. N 5. P. 825–832.
- [3] Kadi S., Lellou S., Marouf-Khelifa K. et al. // Microp. Mesopor. Mat. 2012. N 158. P. 47–54.

### **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО И НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА НА ПОВЕРХНОСТИ $V_2O_5/TiO_2$**

***Голосная М.Н., Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Каичев В.В.,  
Кузьменко Н.Е.***

Голосная М.Н., Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. – МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, [mashagolosnaya@gmail.com](mailto:mashagolosnaya@gmail.com)

Каичев В.В. - Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, Новосибирск

Актуальность изучения механизма каталитического действия оксидных катализаторов в реакции окислительного дегидрирования пропана определяется необходимостью создания новых, эффективных катализаторов, позволяющих организовать экологически-чистое производство пропилена [1].

Интерес к реакции окислительного дегидрирования пропана связан с тем фактом, что применяемое в настоящее время неокислительное дегидрирование является эндотермическим и, следовательно, энергоемким процессом, характеризующимся низким выходом пропена из-за коксования

катализатора и образования метана. Напротив, альтернативное окислительное дегидрирование является экзотермическим, и не приводит к образованию кокса [2]. Более ранние экспериментальные исследования показали, что селективное окисление пропана на оксидах ванадия происходит по окислительно-восстановительному механизму Марса-Ван-Кревелена, который включает восстановление поверхности оксида металла алканом с образованием алкена и воды и с последующим повторным окислением поверхности через газофазный кислород [3].

Кроме того, все еще существует противоречие по типу кислородных центров, которые активны для селективных реакций окисления [4-5].

Квантово-химические методы нашли широкое применение в изучении механизмов реакций. Они дополняют экспериментальные результаты или вовсе позволяют получить информацию, которая не может быть получена в ходе эксперимента.

Таким образом, целью исследования является оценка активности и селективности различных активных кислородных центров катализатора  $V_2O_5/TiO_2$  при дегидрировании пропана и получение количественного представления о механизме реакции.

Решение поставленной задачи проводилось с использованием квантово-химического пакета программ Vienna Ab Initio Simulation Package в рамках теории функционала плотности (PBE функционал, базис плоские волны) [6]. Катализатор был представлен как бесконечная структура с периодической симметрией.

На первом этапе работы изучена адсорбция и диссоциация пропана в изопропоксид на ванадильном атоме кислорода ( $V=O$ ) и на поверхностных гидроксильных группах ( $V-OH$ ).

*Данная работа выполнена при поддержке проекта РФФИ, грант № 18-33-00431.*

*Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.*

Литература

- [1] Heracleous E., Machli M., Lemonidou A.A., Vasalos I.A. // J. Mol. Catal. A. 2005. V. 232. P. 29
- [2] Blasco T., Lypetz Nieto J.M. // Appl. Catal. A. 1997. V. 157. P. 117
- [3] Chen K., Khodakov A., Yang J., Bell A.T., Iglesia E. // J. Catal. 1999. V. 186. P. 325
- [4] Chen K., Bell A.T., Iglesia E. // J. Catal. 2002. V. 209. P. 35
- [5] Eon J.G., Olier R., Volta J.C. // J. Catal. 1994. V. 145. P. 318
- [6] Kresse G. and Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 558.

**ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ НА НЕНАНЕСЕННЫХ ФОСФИДАХ НИКЕЛЯ И  
МОЛИБДЕНА, СФОРМИРОВАННЫХ IN SITU**

*Голубева М.А., Кучинская Т.С., Наранов Е.Р., Максимов А.Л.*

Голубева М.А., Кучинская Т.С., Наранов Е.Р., Максимов А.Л. – Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, Россия, Москва, [vinnikova@ips.ac.ru](mailto:vinnikova@ips.ac.ru).

Максимов А.Л. – Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

В последние десятилетия одной из ключевых задач в области нефтехимии является вовлечение в переработку нефти сырья, содержащего в своем составе значительное количество полиароматических углеводородов. Ужесточение экологических требований к моторным топливам приводит к ограничению содержания полиароматических и ароматических соединений в товарных продуктах. Альтернативой повсеместно используемым нанесенным на пористые носители катализаторам, в особенности при превращении тяжелых или высокоароматических фракций, выступают дисперсные катализаторы. В настоящее время, в гидроконверсии тяжелых остатков применяются дисперсии сульфидов молибдена и вольфрама, промотированные никелем или кобальтом [1].

Интересным классом катализаторов гидрооблагораживания являются фосфиды переходных металлов. Препаратами для синтеза таких

катализаторов чаще всего являются соли переходных металлов и различные источники фосфора [2].

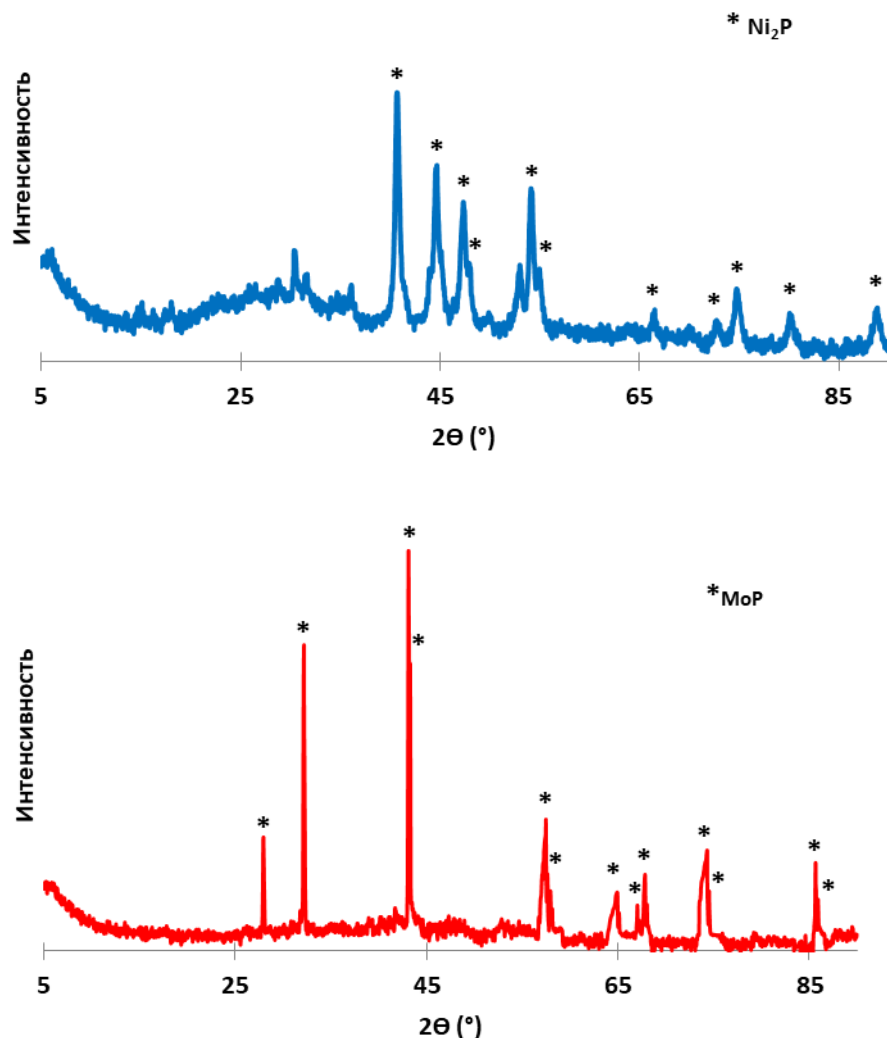


Рис. 1. Рентгенограммы полученных *in situ* фосфидов никеля и молибдена

В настоящей работе были исследованы гидрогенизационные превращения антрацена и фенантрена на ненанесенных фосфидах никеля и молибдена, сформированных *in situ* из маслорастворимых прекурсоров. В качестве прекурсоров были использованы ацетилацетонат никеля (II)  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , гексакарбонил молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и триоктилфосфин. Образование фазы катализатора происходило *in situ* в углеводородной среде в ходе реакции гидродеароматизации полиароматических углеводородов. С помощью метода рентгенофазового анализа в образцах были



идентифицированы кристаллические фазы фосфида никеля состава  $\text{Ni}_2\text{P}$  и фосфида молибдена состава  $\text{MoP}$  (Рис. 1).

Каталитические испытания проводились в автоклавах из нержавеющей стали, объемом  $45 \text{ см}^3$ . Условия реакций были следующими:  $T=380^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{нач}}(\text{H}_2)=50 \text{ атм}$ ,  $t=4, 8 \text{ часов}$ , субстрат:металл=50, в качестве растворителя использовался бензол. Соотношение фосфор:металл варьировалось от 0.5 до 4. Наилучшие результаты достигались при соотношении фосфор:металл  $\geq 1.5$ . Основными продуктами гидрирования антрацена и фенантрена являлись их дигидропроизводные, однако, среди продуктов также присутствовали и тетрагидропроизводные. Конверсия на фосфиде никеля достигала 97% и 90%, а на фосфиде молибдена 93% и 89% соответственно.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №18-03-01186 А.*

#### Литература

- [1] Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Montanari E., Moschetti D., Pollesel P. // J. Catal. 2013. V. 308. P. 189-200.  
[2] Oyama S.T. // J. Catal. 2003. V. 216. P. 343-352.

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПОСРЕДСТВОМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

***Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Елизарова А.М., Шаманаева Н.В.,  
Прокофьев В.Ю.***

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, [gordinane@mail.ru](mailto:gordinane@mail.ru)

В работе проведена попытка обобщения и систематизации данных в области синтеза низкомодульных цеолитов с использованием методов механохимической активации исходных смесей.

Подтвержден факт того, что синтез цеолитов относится к так называемому «нековалентному синтезу» и является зависимым от условий ведения процесса. Механохимическая активация (МХА) сухой смеси для синтеза цеолитов проводили в вибрационной мельнице VM-4 (частота колебаний  $830 \text{ мин}^{-1}$ ) в течение 10 мин. После МХА готовили пасту с влажностью  $\sim 20 \text{ мас.}\%$ , формовали гранулы диаметром  $\sim 3 \text{ мм}$ , которые после сушки подвергали ТО при  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. ГТК проводили при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в 2М растворе NaOH в течение 4 ч. Все указанные выше условия синтеза являются оптимальными и были определены ранее в серии работ [1-5].

В примерах отражено, что определяющими факторами синтеза являются: тип исходного сырья, время активации, соотношение исходных компонентов, температура термической обработки, pH раствора на стадии гидротермальной кристаллизации (ГТК). Обнаружено, что использование в качестве исходного сырья гидратированных соединений приводит к образованию фельдшпатоидов с плотноупакованной структурой – содалита, нефелина. Состав продуктов взаимодействия каолинита со щелочными ингредиентами зависит от их основности, уменьшение щелочности сырья способствует увеличению силикатного модуля синтезируемых образцов.

Показано, что обязательным условием синтеза цеолита является введение структурообразующего агента. Например, для синтеза цеолита NaA эту роль выполняют содалитовые ячейки и алюминаты натрия кубической и тетрагональной сингонии. Проведение механохимически индуцированного процесса требует совмещения с последующей стадией термообработки. На этой стадии происходит набор прочности гранул за счет формирования керамических связей между частицами, а также происходит построение каркаса цеолитов. Таким образом, показано, что механохимическая активация позволяет значительно упростить традиционные методы синтеза цеолитов из гелей, в значительной степени зависимые от условий проведения процессов. Установлено, что сокращаются как время процесса за счет уменьшения числа стадий, ускорения зародышеобразования, так и расход компонентов, а также обеспечивается снижение чувствительности к условиям синтеза. Кроме того, механохимическая активация позволяет получить прямым синтезом гранулированный цеолит и катион-замещенные формы цеолита.

*Исследования, выполненные в рамках работы, проводились на оборудовании центра коллективного обслуживания научных исследований ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*

Литература:

- [1] Гордина Н.Е. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – Т. 61, вып.7. –2018.– С.4-22.
- [2] Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Efremov A.M. // J Mater Sci. 2013. Vol. 48. № 18. P. 6276–6285.
- [3] Ключнина А.Б., Гордина Н.Б., Прокофьев В.Ю. // Изв вузов, сер Химия и хим технол. 2013. Т. 56. № 3. С. 73–77.
- [4] Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. // Журн прикл химии. 2013. Т. 86. № 3. С. 360–366.
- [5] Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. // Appl Clay Sci. 2014. № 101. P. 44–51.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА КАК АКТИВАТОРА ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ**

***Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Елизарова А.М., Шаманаева Н.В.,  
Прокофьев В.Ю.***

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, gordinane@mail.ru.

Синтез цеолитов – это кинетически обратимый процесс, в связи с чем его результат определяется условиями проведения. В результате открываются весьма широкие перспективы интенсификации гетерофазных процессов.

Одним из направлений интенсификации твердофазных синтезов является ультразвуковая обработка (УЗО). При наложении ультразвука в результате акустической кавитации и схлопывания пузырьков пара существенно ускоряются процессы массообмена за счет частичного снятия диффузионных ограничений.

При использовании материалов, полученных нами в ходе ранее проведенных работ [1-4], в данном случае подробно изучены вопросы использования ультразвуковой обработки (УЗ) при синтезе гранулированных цеолитов. Использование УЗ-обработки и МХА как стадий преактивации исходного сырья является фактором, определяющим маршрут протекания твердофазных взаимодействий на последующих стадиях синтеза цеолитов, вызывая изменения морфологии твердой фазы, которые прослеживаются на всех стадиях приготовления гранулированных цеолитов. Морфологические различия определяют фазовый состав и размер кристаллитов после гидротермальной кристаллизации. Приводит к образованию алюминатов натрия кубической сингонии, способствуя уже синтезу алюмосиликатов натрия также кубической сингонии на последующей стадии термической обработки. Данные типы соединений выступают в роли темплатов для формирования каркаса цеолита NaA на стадии гидротермальной кристаллизации в щелочном растворе.

Доказано, что УЗ позволяют значительно упростить традиционные методы синтеза цеолитов из гелей, позволяя сократить как время процесса, так и расход компонентов (увеличивая реакционную способность компонентов синтеза, изменяя морфологию синтезируемых образцов, снижая время кристаллизационных процессов).

Выявлены и негативные факторы применения данного метода активации синтеза. Так наглядно доказано, что увеличение количества и мощности подводимой энергии на стадиях использования УЗ приводит к деформации и разрушению кристаллической структуры образцов, что сопровождается уменьшением содержания кристаллической фазы цеолита, увеличением размера его элементарной ячейки, а, следовательно, необходимо дозированное использование данных технологий.

*Исследования, выполненные в рамках работы, проводились на оборудовании центра коллективного обслуживания научных исследований ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*

#### Литература

- [1] Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Кульпина Ю.Н., Петухова Н.В., Газахова С.И., Хмылова О.Е. / Стекло и керамика. 2016. № 9. С. 23-27.

- [2] Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Khramtsova A.P., Konstantinova E.M., Cherednikova D.S. // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. № 242. P.63-73
- [3] Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Hmylova O.E., Gazahova S.I., Petuhova N.V. // J.Porous Mater. 2017. № 24. P.667–678.
- [4] Гордина Н.Е. // Рос. хим. журн. 2018. Т. LXII. № 4. С. 89–109

## **ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТА ХРОМА**

*Горянская В.А., Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Гришин И.С.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[vika\\_gor97@mail.ru](mailto:vika_gor97@mail.ru)

Формальдегид является самым простым и наиболее важным наиболее важный с коммерческой точки зрения альдегидальдегидом, который широко используется в различных областях органического синтеза. Его мировое потребление составляет более 42 млн. тонн в год [1]. В настоящее время существуют два конкурирующих промышленных процесса получения формальдегида путем окисления метанола, на серебряных или железомолибденовых катализаторах [2, 3].

Активным компонентом железомолибденовых катализаторов является молибдат железа с избыточным содержанием оксида молибдена. Срок службы их работы не превышает двух лет.

Одним из направлений усовершенствования этих катализаторов является подбор добавок, которые бы сократили потери молибдена в процессе эксплуатации.

В данной работе исследовался процесс синтеза молибдата хрома, который в дальнейшем планируется использовать в качестве добавки в железомолибденовый катализатор для улучшения его эксплуатационных свойств.

Для синтеза молибдата хрома использовали оксид хрома ( $\text{CrO}_3$ ), молибдена ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) и парамолибдат аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ .

Молибдат хрома получали тремя способами: путем совместной механической обработки исходных компонентов, взятых в мольном стехиометрическом соотношении, с дальнейшей термической обработкой полученной смеси; твердофазным синтезом без предварительной механической обработки и методом механохимической активации компонентов с добавлением воды, с дальнейшей термической обработкой.

С помощью различных современных методов исследования: электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота исследованы физико-химические свойства полученных образцов. Также для оценки кислотно-основных свойств поверхности образцов был использован метод адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод Гаммета). Определение каталитической активности образцов в реакции окислительного дегидрирования метанола в формальдегид была проведена на установке проточного типа ПКУ-2.

На основании полученных результатов были определены оптимальные условия получения молибдата хрома, а также установлен характер влияния метода получения на его физико-химические и каталитические свойства.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ, проект 3.1371.2017/4.6. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*

- [1] Nikolenko, N. V., Kozhevnikov, I. V., Kostyniuk, A. O., Bayahia, H., & Kalashnykov, Y.V. Preparation of iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation based on ammonium molybdoferate(II) precursor // Journal of Saudi Chemical Society. 2018. 22(3). P. 372–379
- [2] Whiting, G. T., Bartley, J. K., Dummer, N. F., Hutchings, G. J., & Taylor, S. H.. Vanadium promoted molybdenum phosphate catalysts for the vapour phase partial oxidation of methanol to formaldehyde // Applied Catalysis A: General, 2014. 485. P.51–57
- [3] Ivanov, K. I., & Dimitrov, D. Y. Deactivation of an industrial iron molybdate catalyst for methanol oxidation // Catalysis Today. 2010. 154(3-4). P.250–255

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ АЛЮМИНИЙ КАК СРЕДСТВО ИНТЕНСИФИКАЦИИ МАССООБМЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ И В СЛОЕ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА– ТРОПША

*Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З., Синичкина С.Г.*

Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. — ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а, [gryaznovkirill@tisnum.ru](mailto:gryaznovkirill@tisnum.ru).

Синичкина С.Г. — ООО «ИНФРА», г. Москва, ул. Моховая, д. 11, стр. 3.

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — один из перспективных вариантов технологии получения углеводородов топливного ряда из ненефтяного углеродсодержащего сырья (природный газ, уголь, биомасса). Высокое тепловыделение (146–176 кДж/моль СО [1]), сопровождающее реакцию СФТ, накладывает существенные ограничения на максимальную производительность по углеводородам  $C_{5+}$ .

Увеличение производительности может быть достигнуто за счёт повышения эффективности отвода избыточного тепла из катализаторного слоя. Перспективным способом повышения коэффициента теплопроводности является применение теплопроводящего компонента в составе катализатора [2]. В данной работе рассмотрен промышленный кобальтовый катализатор (ООО «ИНФРА») в котором в качестве теплопроводящих компонентов применяли частицы чешуйчатого (20х30х1 мкм) и сферического алюминия ( $d = 5\text{--}10$  мкм).

Теплопроводящие компоненты вводили в состав носителя на стадии приготовления пасты для экструзии. После экструзии носитель прокачивали, гранулировали (2,5х2,5мм) и пропитывали водным раствором  $Co(NO_3)_2$  и подвергали термической обработке в токе воздуха. Полученный катализатор содержал 20 масс. % Со. Катализатор был испытан в однотрубном реакторе (длина — 6000 мм., диаметр — 14 мм). Условия восстановления:  $H_2$ , 3000 ч<sup>-1</sup>, 400 °С, 1 ч. Условия СФТ: синтез-газ ( $H_2/CO = 2$ ), 1000–4000 ч<sup>-1</sup>, 170–260 °С.

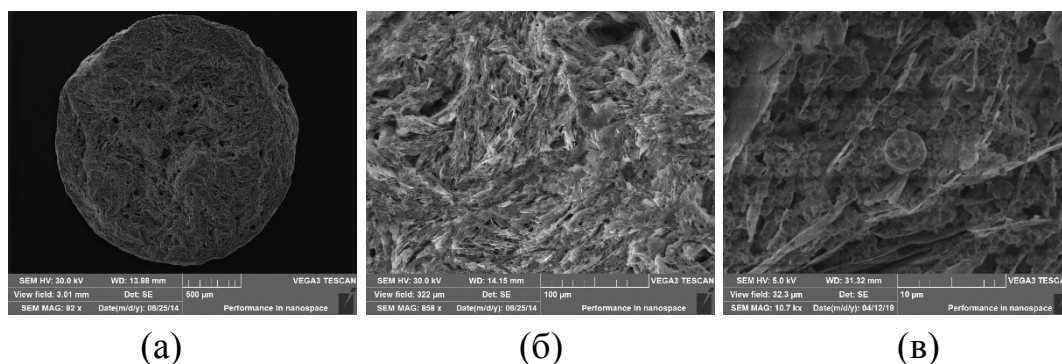


Рис. 1. Торцевой скол гранулы катализатора в масштабе: а) 3000 мкм; б) 322 мкм; в) 32,3 мкм.

Катализатор характеризуется развитой пористой структурой, чешуйки и сферы алюминия формируют сплошную теплопроводящую сеть по всей грануле. Подробные физико-химические данные приведены в табл.1.

Табл. 1. Физико-химические характеристики катализатора

Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Объём пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	
			Осевой	Тангенциальный
0,82	0,12	151,16	3,22	1,36

Основные результаты испытаний катализатора в СФТ представлены в табл.2.

Табл. 2. Основные каталитические характеристики

Объёмная скорость, ч <sup>-1</sup>	Оптимальная температура синтеза, °С	Конверсия СО, %	Производительность углеводородов C <sub>5+</sub> , г C <sub>5+</sub> /(кг кат.·ч)	Селективность образования углеводородов C <sub>5+</sub> , %
1000	232	76	132	64
2000	241	61	200	62
3000	250	63	313	63
4000	261	64	355	53

Применение алюминийсодержащих теплопроводящих компонентов составе гранулированного каталитического композита позволяет существенно повысить объёмную скорость синтез-газа без значимого падения селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub>. Таким образом, был



получен катализатор, способный в 2–3 раза увеличить производительность реактора по углеводородам  $C_{5+}$  по сравнению с современными промышленно реализованными аналогами [3].

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и образования РФ.*

#### Литература

- [1] Steynberg A.P. Fischer–Tropsch Technology / A.P. Steynberg, M.E. Dry Elsevier Science & Technology. 2004. — 722 p.
- [2] Fratalocchi L., Visconti C.G., Groppi G., Lietti L., Tronconi E. // Chemical Engineering Journal. 2018. Vol. 349. P. 829–837
- [3] Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2015. Т. 15. № 5. С. 23–45

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ХВОИ МЕТОДОМ СОЛЕВОЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

*Далидович В.В.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Россия, Санкт-Петербург, [dalidovich.vera@mail.ru](mailto:dalidovich.vera@mail.ru)

В настоящее время интерес представляют технологии, позволяющие совместить получение дешевого и качественного ионообменного материала с утилизацией неиспользуемых отходов лесопромышленного комплекса. С этой целью была разработана методика получения фосфорнокислых катионитов из хвои методом фосфорнокислотной активации (ФК) [1].

Логическим продолжением развития предложенной технологии явилась разработка метода получения фосфорнокислых катионитов из хвои при использовании в качестве активатора солей фосфорной кислоты (ФК<sub>с</sub>).

**Таблица 1.** Ионообменные свойства и параметры пористой структуры карбонизованных катионитов

Ионообменный материал	Обменная емкость, мг-экв/г			Сорбция		
	ПОЕ по NaOH	СОЕ по NaCl	СОЕ по CaCl <sub>2</sub>	МГ, мг/г	W <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г
Таблетированный ФК <sub>с</sub> из хвои ели, (активатор 24 % раствор Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	3,46	0,79	0,59	143	0,12	0,61
Таблетированный ФК <sub>с</sub> из хвои ели, (активатор 15% раствор Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	4,59	0,23	0,22	-	0,17	0,85
Таблетированный ФК <sub>с</sub> из хвои ели, (активатор 23 % раствор KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	3,70	0,29	0,28	153	0,19	1,12
Таблетированный ФК <sub>с</sub> из хвои ели, (активатор 15 % раствор KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	5,04	0,30	0,17	159	0,21	1,43
Порошковый ФК <sub>с</sub> из хвои ели, (активатор 24 % раствор Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	3,90	0,28	0,10	-	0,23	1,10
Порошковый ФК <sub>с</sub> из хвои ели, (активатор 15 % раствор Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	5,53	0,10	0,08	-	0,14	1,29
Порошковый ФК <sub>с</sub> из хвои ели, (активатор 23 % раствор KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	2,94	0,75	0,54	169	0,21	0,96
Порошковый ФК <sub>с</sub> из хвои ели (активатор 15 % раствор KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	3,23	0,61	0,57	138	0,24	1,52
Таблетированный ФК из хвои ели, (активатор 40 %-ная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	6,91	0,82	0,68	134	0,14	-
Порошковый ФК из хвои ели, (активатор 40 %-ная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	5,63	0,51	0,30	51	0,11	0,78
Промышленный сульфоуголь СМ-1	4,21	0,46	0,36	160	0,10	-

Исходя из вышеизложенных предпосылок, были получены таблетированные при давлении 12 МПа и порошковые ФК<sub>с</sub> (использовали насыщенный и 15%-ный раствор соли при соотношении твердой и жидкой фазы 1:4) с последующей термообработкой в течение 4 часов при температуре 150°C.

Для разработки методики использовалась хвоя ели и соли: гидроортофосфат натрия 12-водный II-замещенный ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ ) и дигидроортофосфат калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  I-замещенный.

Смешение активатора и измельченной до диаметра 1 мм, предварительно высушенной до остаточной влажности 5% при температуре 130°C хвои осуществляли в течение 30 минут с периодическим подогревом до 85 °C.

Полученные в  $\text{Na}^{2+}$ -форме катиониты переводили в  $\text{H}^{+}$ -форму 20%-ным раствором ортофосфорной кислоты из расчета 1,5 дм<sup>3</sup> на 100 г готового материала.

Отмывку от избыточного содержания фосфат-ионов проводили водой методом декантации до нейтральной pH среды.

Результаты исследования ионообменных и сорбционных свойств, в частности, полной (ПОЕ), статической (СОЕ) обменной емкости, поглотительной способности по красителю метиленовому голубому (МГ), предельного объема сорбционного пространства ( $W_s$ ) и суммарного объема пор ( $V_\Sigma$ ) ФК<sub>с</sub> представлены в таблице 1.

#### Литература:

[1] Далидович В.В., Григорьева Л.В. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 47(73). С.117 -120.

## КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА

*Денисова К.О., Ильин А.А., Ильин А.П.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново,  
[Kristi1992\\_1992@mail.ru](mailto:Kristi1992_1992@mail.ru)

В процессе производства азотной и адипиновой кислот важное значение имеет проблема уменьшения вредных выбросов в атмосферу. В настоящее время в атмосферу поступает более 6,5 млн. т  $N_2O$  ежегодно

В производстве азотной кислоты закись азота  $N_2O$  образуется как побочный продукт. Было обнаружено достаточно высокая активность ряда ферритов в процессе каталитического разложения  $N_2O$  и по этой причине разработка катализаторов на их основе, представляется весьма актуальной.

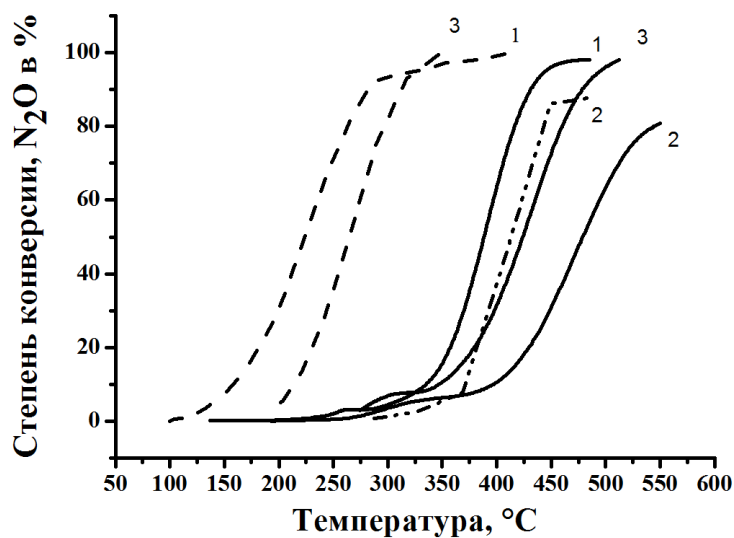
Получение новых катализаторов с заданными характеристиками требуют детального изучения связи условий синтеза с заданной структурой и каталитическими свойствами получаемого вещества. Поскольку сорбционная способность катализатора обусловлена наличием центров склонных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, в процессе синтеза соединений важным является формирование поверхности с необходимой силой кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда, которая позволяет прогнозировать реакционную способность и сорбционные свойства материала. В задачу данной работы входило исследование кислотно-основных свойств поверхности феррита кобальта, отличающихся химическим составом. С этой целью были использованы два метода: температурно-программируемая десорбция (ТПД) аммиака и индикаторный метод.

В таблице представлены результаты по методам исследования кислотно-основных свойств поверхности, полученного феррита кобальта с различным соотношением оксидов  $Co_3O_4:Fe_2O_3$ . Методами температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака и методом индикаторов Гаммета количество кислотных центров уменьшается с увеличением содержания оксида кобальта в катализаторе. Аммиак десорбируется

преимущественно на кислотных центрах, обладающих, вероятнее всего, электроноакцепторными свойствами, по мере увлечения оксида кобальта в катализаторе количество их падает. Вследствие увеличения в составе катализатора оксида кобальта значительно снижает температуру зажигания катализатора и увеличивает степень разложения  $N_2O$  рис. 1. Так для стехиометрического феррита кобальта 100% степень разложения  $N_2O$  происходит при  $548^\circ C$ , то для образца №3 температура 100%-ого превращения  $N_2O$  уже  $463^\circ C$ . Увеличение давления до 0,35 МПа позволяет снизить температуру полного разложения  $N_2O$  на  $60-150^\circ C$ . Конверсия  $N_2O$  в присутствии CO на катализаторах, характеризуется обладанием активного кислородного поверхностного комплекса, то есть  $N_2O$  может легко обеспечить кислородом до  $C_f(O)$  поверхностный комплекс. Значительная разница между эффектом ингибирования  $H_2O$  и эффектом интегрированного ингибирования  $H_2O$  и  $O_2$  может быть объяснена с точки зрения конкуренции на активных центрах.

Кислотно-основные характеристики и каталитические свойства  
модифицированного феррита кобальта

№ п/п	Состав катализатора	$T_{50}$ $^\circ C$	$T_{100}$ $^\circ C$	$S_{уд}$ $м^2/г$	$H_2O$		$CO$		ТПД $NH_3, 10^{18}$ $ед/м^2$	Индикатор метод, $ед/м^2, 10^{18}$	
					$X_{N_2O}$ %	$T_{100}$ $^\circ C$	$X_{N_2O}$ %	$T_{100}$ $^\circ C$		Кислотные центры,	Основные центры
1	$Co_3O_4 - 26\%$ $Fe_2O_3 - 74\%$	423	510	89,5	95	400	99	334	17.9	17.3	1310
2	$Co_3O_4 - 34\%$ $Fe_2O_3 - 66\%$	478	548	117	98	453	97	356	15	16	1530
3	$Co_3O_4 - 44\%$ $Fe_2O_3 - 56\%$	387	463	197	97	500	95	375	3.2	3,7	1850
4	$CoFe_2O_4 - 90\%$ $Al_2O_3 - 10$	529	600	61					28.3	28.6	4030
5	$CoFe_2O_4 - 90\%$ $CuO - 10$	412	>600	148,1					30	31	1640
6	$CoFe_2O_4 - 90\%$ $La_2O_3 - 10\%$	398	463	121.4					18	13	4080



**Рис. 1.** Каталитическая активность модифицированного феррита кобальта в реакции разложения  $N_2O$

Согласно результатам исследования катализатор на основе феррита кобальта является перспективным от очистки оксида азота в производстве азотной кислоты.

## **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОПАНА ОТ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА НИКЕЛЬЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

*Ефремов В.Н., Гильмуллин Р.Р., Березкина М.В., Голосман Е.З.*

Ефремов В.Н., Голосман Е.З. - ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», РФ, г. Новомосковск, [vne45@yandex.ru](mailto:vne45@yandex.ru)

Гильмуллин Р.Р., Березкина М.В. - ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ» (НТЦ), РФ, г. Нижнекамск

В производстве полиэтилена используется пропан полимеризационной чистоты в качестве инертного разбавителя реакционного газа процесса полимеризации этилена. В промышленности очистка пропана от метанола и диметилового эфира (ДМЭ) в среде циркулирующего водородсодержащего газа осуществляется с использованием дорогостоящего алюмоплатинового катализатора марки ИП-62М. Алюмоплатиновый катализатор ИП-62М при температуре 280÷300 °С и объемной скорости 600 ч<sup>-1</sup> проявляет высокую активность, обеспечивая конверсию метанола 99,9% при его остаточном содержании 0,57 ppm об. и 100%-ю конверсию ДМЭ без потери пропана.

Однако цена катализатора, содержащего дефицитный драгоценный металл, и высокая температура, при которой осуществляется процесс очистки, обуславливает поиск альтернативных контактов, не содержащих драгоценные металлы. Катализатор должен быть устойчив к серосодержащим ядам (до 30 ppm масс.), к влаге (до 20 ppm об.) и обеспечивать глубину гидрирования по метанолу – 1 ppm об., диметиловому эфиру – 0,4 ppm об. при сравнительно невысоких температурах. Он не должен катализировать нежелательные побочные процессы образования СО и СО<sub>2</sub>.

В качестве объекта исследования был выбран никелевый цементсодержащий катализатор марки НИАП-07-07 (НКМ-7), который отличается пониженной температурой активации (220–230°С) и может изготавливаться с различным содержанием активного компонента (25÷35 масс.% NiO) и различной геометрической формы и размеров (таблетка, кольцо, экструдат). Промышленный катализатор НКМ-7 разработан и

выпускается катализаторным производством НИАП-КАТАЛИЗАТОР. Его отличает высокий уровень механической прочности ( $\sim 60$  МПа). В качестве образца сравнения использовали катализатор ИП-62М.

Исследования каталитической активности проводили на лабораторной установке гидрирования углеводородов с проточным реактором. Перед проведением испытаний катализатор активировали в токе водорода с постепенным повышением температуры со скоростью  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдержкой при  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч., выдержка при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  составила 4 ч. Данная температура активации была выбрана с учетом ее максимально возможной величины в промышленных условиях. Испытания активности проводили при следующих условиях: объемная скорость сырья,  $\text{ч}^{-1}$  – 200, 500, 600, 700; давление,  $\text{кг/см}^2$  –  $3,5\div 4,9$ ; температура,  $^{\circ}\text{C}$  –  $180\div 300$ ; объем загружаемого катализатора фракции  $1,6\div 2,5$  мм.,  $\text{см}^3$  – 30; объемное соотношение водород/сырье – 10:1. В качестве сырья при проведении испытаний использовали неочищенную пропановую фракцию.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что исследуемый никелевый цементсодержащий катализатор проявляет высокую активность в процессе очистки пропана от метанола. Уже при  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  и объемной скорости  $500\text{ ч}^{-1}$  содержание метанола в очищаемом пропане не обнаружено при чувствительности метода 0,5 ppm об. Однако концентрация ДМЭ при этой температуре процесса практически не изменилась.

Для увеличения степени очистки пропана от ДМЭ температура процесса была увеличена до  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При объемной скорости  $500\text{ ч}^{-1}$  конверсия метанола составила 100%, а ДМЭ – 70% при его остаточном содержании в очищенном пропане на уровне 8,7 ppm об. Было обнаружено, что при этих условиях усилились побочные процессы образования легких углеводородов, при этом потери пропана достигли 11% об.

Увеличение температуры процесса до  $260\div 270\text{ }^{\circ}\text{C}$  и объемной скорости до  $600\text{ ч}^{-1}$  не привело к ожидаемому росту активности по ДМЭ.

Желаемую степень очистки пропана удалось достичь лишь при температуре  $280\div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и объемной скорости  $600\text{ ч}^{-1}$ . При этих технологических условиях метанол и ДМЭ в очищаемом пропане не были обнаружены. Однако процесс также сопровождался образованием легких



углеводородов и, как следствие, потерей пропана (до 3%), но в меньшей степени, чем при объемной скорости  $500 \text{ ч}^{-1}$ .

Результаты исследований показали, что при  $300^\circ\text{C}$  дальнейшее увеличение объемной скорости до  $700 \text{ ч}^{-1}$  приводит к ухудшению степени очистки от ДМЭ. Его остаточное содержание в гидрогенизате составило 6 ppm об. при отсутствии метанола.

В отличие от других контактов на исследуемом катализаторе происходит гидрирование как CO, так и  $\text{CO}_2$ , что является положительным фактором для данного процесса. При проведении испытаний не было отмечено значительного образования тяжелых углеводородов ( $\text{C}_5$  и выше).

Таким образом, результаты испытаний никелевого цементсодержащего катализатора марки НИАП-07-07 (НКМ-7), не содержащего драгметаллов, показали, что он может стабильно работать длительное время, не теряя каталитической активности, и указывают на возможность его применения в процессе очистки пропана от метанола и ДМЭ.

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ**

*Загайнов И.В.*

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва,  
[igorscience@gmail.com](mailto:igorscience@gmail.com)

Создание новых катализаторов для глубокой переработки углеводородного сырья на основе твердых растворов  $\text{CeO}_2$  привлекает повышенный интерес, особенно конверсия метана в промежуточный продукт, синтез-газ. Наиболее привлекательными, экологически безопасными и экономически эффективными процессами являются парциальное окисление метана (ПОМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ).

Настоящая работа сфокусирована на разработке стабильных катализаторов, не содержащих благородных металлов, на основе недорогих полиметаллических активных компонентов, таких как NiCoM, где M

представляет собой Mn или Fe или Cu, нанесенные на носитель из твердого раствора диоксида церия  $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$ . Так предложен новый стабильный катализатор NiCoMn (5масс.%  $72Ni18Co10Mn$ )- $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$ . Показана перспективность применения такого катализатора при температуре 850°C: в реакциях (УКМ) и (ПОМ) конверсия метана и углекислого газа (или кислорода), а также выход CO и  $H_2$  при соотношении  $H_2/CO = 1$  (УКМ) или 2 (ПОМ) достигали значения 95% [1-3].

По сравнению с монометаллическими и биметаллическими катализаторами разработанные системы показали не только более высокую активность, но также лучшую стабильность и устойчивость к зауглероживанию. Более высокая устойчивость была обусловлена образованием твердого раствора носителя на основе легированного диоксида церия и твердого раствора активного компонента (синергетический эффект между тремя металлами), а также сильным взаимодействием металл-носитель.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-73-10331.*

#### Литература

- [1] Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L., Ivanov V.K., Dedov A.G., Moiseev I.I. // Chemical Engineering Journal, 2016, v. 290, p. 193-200.
- [2] Zagaynov I.V., Loktev A.S., Mukhin I.E., Dedov A.G., Moiseev I.I. // Mendeleev Communications, 2017, v. 22, p. 509-511.
- [3] Zagaynov I.V., Loktev A.S., Mukhin I.E., Konovalov A.A., Dedov A.G., Moiseev I.I. // Mendeleev Communications, 2019, v. 29, p. 22-24.

## **ФОТОДЕКОЛОРИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КСЕРОГЕЛЯ $TiO_2$ С ИОНАМИ $Cu^{+2}$ , $Ni^{+2}$ , $Co^{+2}$**

*Заев Д.А., Михаленко И.И., Трофимов Н.С., Чехлова Т.К.*

Российский университет дружбы народов, Россия, Москва, [mlkhalenko\\_ii@pfur.ru](mailto:mlkhalenko_ii@pfur.ru)

Эффективность  $TiO_2$  фотокатализатора может быть повышена введением других элементов, влияющих на поглощение света, адсорбцию и реакционную способность превращаемого вещества на центрах, в состав которых входит допант. Легирование  $TiO_2$ , сенсбилизация молекулами органических красителей, использование наночастиц  $TiO_2$  и частичного восстановления оксида позволяет расширить и диапазон поглощения.

Ранее мы исследовали роль УФ облучения анатаза с добавками Au, Cu, Ag на его каталитическую активность в парофазных превращениях этанола. Определялась и эффективность фотодеколоризации (ФДК) растворов красителей в присутствии  $TiO_2$ , содержащего ионы Au, Cu и  $Au_mCu_n$ . Диоксид титана был синтезирован гель методом из тетрабутоксид титана в смеси с триэтиленгликолем и бутанолом. В этой работе были выбраны элементы с порядковыми номерами 27 (Co), 28 (Ni) и 29 (Cu), вводимые на поверхность ксерогеля  $TiO_2$ , для проверки его активности в ФДК метиленового синего (МС) и метилоранжа (МО).

Были получены зависимости степени ФДК ( $\alpha\%$ ) от длительности УФ облучения систем ртутной лампой широкого спектрального диапазона.

В таблице приведены значения  $\alpha$  для экспозиций (t) 5 и 10 минут. Другой характеристикой фотоактивности образцов  $M^{+2}/TiO_2$  была скорость ФДК, нормированная на  $t = 1$  мин. ( $w_1$ ). Зависимости  $\alpha - t$  были нелинейными, спрямляясь в билогарифмических координатах с высоким регрессионным коэффициентом  $R^2 = 0,97 \div 0,99$ , что позволяло найти  $d\alpha/dt = w_1$ .

Краситель (Кр)	МО			МС			А/В
Системы	$\alpha_5$ %	$\alpha_{10}$ %	$w_1$	$\alpha_5$ %	$\alpha_{10}$ %	$w_1$	
раствор Кр	6	8	0,013	8	11	0,017	-
TiO <sub>2</sub>	16	24	0,037	4	7	0,010	<b>3,7</b>
Co <sup>+2</sup> /TiO <sub>2</sub>	16	23	0,036	19	33	0,043	<b>0,8</b>
Ni <sup>+2</sup> /TiO <sub>2</sub>	34	50	0,071	16	27	0,036	<b>2,0</b>
Cu <sup>+2</sup> /TiO <sub>2</sub>	43	55	0,085	5	6	0,071	<b>1,2</b>

Введение ионов повышает эффективность ФДК. Показатели увеличиваются в ряду **Co < Ni < Cu**. Соотношение активности кислотных (Acidic) и основных (Basic) центров поверхности, рассчитанное по значениям  $w_1(\text{МО}) / w_1(\text{МС})$ , наибольшее у TiO<sub>2</sub> и наименьшее у Co.

### **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОЛОКНИСТОГО TiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЬНЯНОГО ТЕМПЛАТА И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ИНТЕКАЛЯЦИИ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ТИТАНА**

*Зиненко Н.В., Виноградов К.Д., Кочкина Н.В., Карасев Н.С.,  
Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф.*

Зиненко Н.В., Виноградов К.Д., Карасев Н.С., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф. - Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново, [nick653@mail.ru](mailto:nick653@mail.ru)

Кочкина Н.В. - Институт химии растворов Российской академии наук, Россия, Иваново

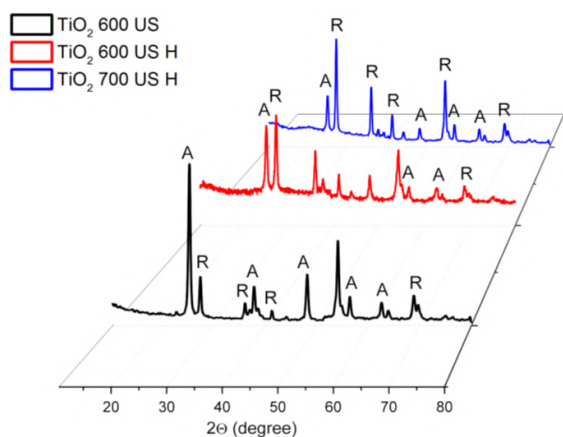
Диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) является недорогим и экологически чистым материалом, который находит применение в самых различных областях химической технологии. В настоящее время возрастает интерес исследователей к материалам на основе диоксида титана, проявляющим высокую эффективность в процессах очистки сточных вод, антимикробной защиты, производстве водорода, в качестве элементов солнечных батарей, газовых сенсоров и т.д. Одной из эффективных стратегий улучшения фотокаталитической способности диоксида титана является получение TiO<sub>2</sub> в виде материала с иерархической морфологической структурой. Одним из

наиболее привлекательных способов получения материалов на основе  $\text{TiO}_2$  с подобной структурой является биомиметический метод с использованием в качестве темплата природных волокон льна, имеющих мультимерную организацию системы пор и капилляров. В целях улучшения сорбционных и фотокаталитических свойств волокнистого  $\text{TiO}_2$  целесообразно использовать различные интенсифицирующие воздействия на стадии пропитки, в частности, гидротермальное.

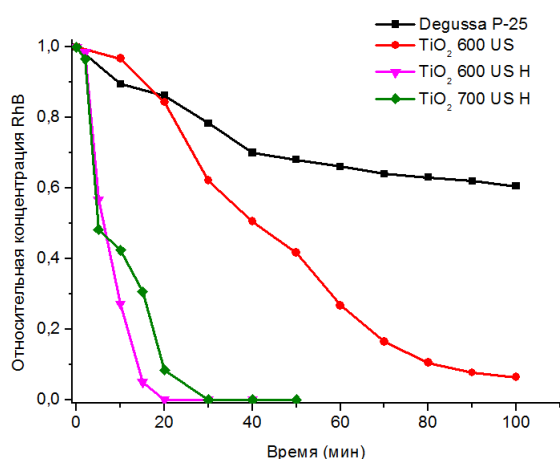
Целью данной работы являлось исследование структурных, адсорбционных и фотокаталитических свойств  $\text{TiO}_2$ , полученного биомиметическим методом с использованием гидротермальной активации пропитки льняного темплата раствором гидроксокомплексов титана.

В данном исследовании волокнистый  $\text{TiO}_2$  был получен методом пропитки с использованием раствора гидроксокомплексов титана в качестве прекурсора. Гидроксокомплексы титана в широком диапазоне концентраций растворов  $\text{C}_{\text{Ti}^{4+}}=0,29\text{--}1,72\text{М}$  были образованы гидролизом  $\text{TiCl}_4$  в  $\text{HCl}$ . Размер полигидроксокомплексов в растворе эффективно контролировался методом динамического рассеяния лазерного луча и находился в диапазоне 1.0–3.0 нм. Полученные полигидроксокомплексы титана были инфильтрированы в льняное волокно с наложением ультразвукового воздействия (22 кГц, в течение 5 мин.) и дополнительным использованием гидротермальной обработки в реакторе под давлением при 115°C в течение 5 часов. За пропиткой следовало центрифугирование, сушка и прокаливание в печи при температуре 600–700 °C на воздухе. Морфологию, структурные и текстурные свойства волокнистого  $\text{TiO}_2$  исследовали методами РФА, СЭМ, ДСК-ТГ, ИК-спектроскопии и адсорбции/десорбции азота. Результаты показали, что раствор прекурсора гомогенно и эффективно пропитывал биотемплат. Показано, что применение гидротермальной обработки на стадии пропитки темплата раствором прекурсора, а также температура отжига существенно влияют на фазовый состав и размер кристаллитов  $\text{TiO}_2$ . Рентгенофазовый анализ показал различия в фазовой структуре образцов  $\text{TiO}_2$  (Рис.1). У образца, полученного с наложением УЗ-воздействия при температуре 600°C наблюдалась смесь фаз анатаза (77,8%) и рутила (22,3%), а образец, приготовленный с дополнительным использованием гидротермальной

обработки характеризовался изменением соотношения фаз анатаза (39,6%) и рутила (60,4%). Дальнейшее повышение температуры прокалики до 700°C у этого образца вызывало увеличение содержания фазы рутила (76,6%) и снижение фазы анатаза (23,4%). Адсорбционную способность и фотокаталитическую активность  $\text{TiO}_2$  оценивали по разложению основного красителя (родамина Б, RhB) в водном растворе в темноте и под действием УФ-излучения. Все полученные образцы  $\text{TiO}_2$  проявляли высокую фотокаталитическую активность, причем скорость фотодегradации уменьшается с увеличением температуры прокаливания. Наиболее высокой фотокаталитической активностью характеризовался гидротермально обработанный образец  $\text{TiO}_2$ , прокаленный при 600°C, позволяющий в процессе фотокатализа удалять 100% родамина Б в течение 20 минут. (Рис.2).



**Рис.1.** Рентгенограммы образцов волокнистого  $\text{TiO}_2$ .



**Рис.2.** Фотодегradация родамина Б при воздействии УФ-излучения на полученных образцах волокон  $\text{TiO}_2$  и коммерческом фотокатализаторе Degussa P25.

Показано, что полученные образцы волокнистого  $\text{TiO}_2$  демонстрировали повышенную фотокаталитическую активность в сравнении с коммерческим фотокатализатором Degussa P25.

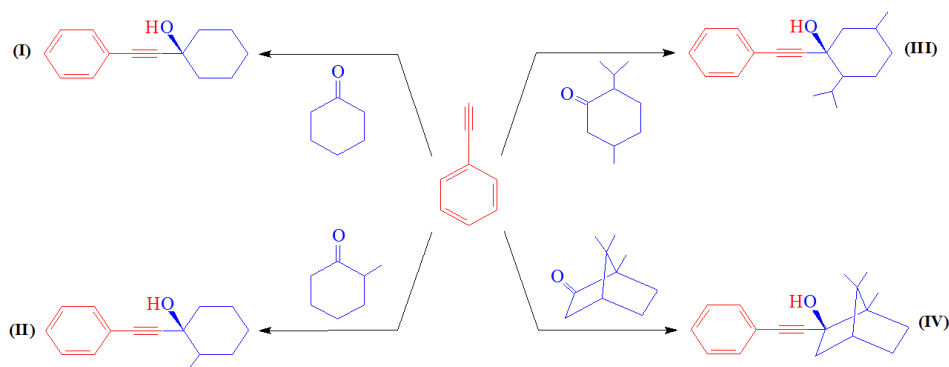
## СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И КЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

*Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Атамуродова С.И., Саматов С.Б.*

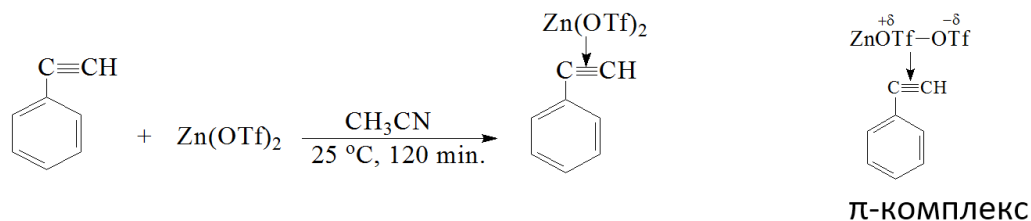
Чирчикский государственный педагогический институт, Узбекистан, г.Чирчик.  
e-mail: [bulak2000@yandex.ru](mailto:bulak2000@yandex.ru)

Цинковая соль трифторметилсульфоната синтезирована Е.Ј.Сореу и К.Ј.Шимојѝ взаимодействием трифторметилсульфоновой кислоты с  $\text{ZnCO}_3/\text{Zn}(\text{OH})_2$  в растворе метанола и применяется в качестве селективного катализатора при синтезе органических соединений (спирты, диолы, сложные эфиры) [1, 2].

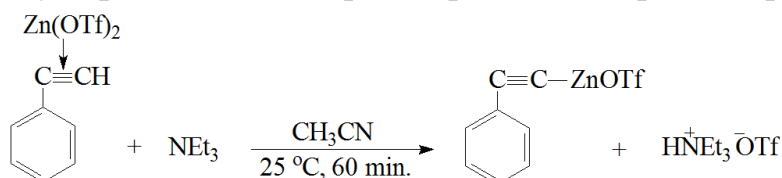
В работе впервые синтезированы новые ацетиленовые спирты: 1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (I), 2-метил-1-(2-фенилэтинил)циклогексанол (II), 2-изопропил-5-метил-1-(2-фенилэтинил)-циклогексанол (III) и 1,7,7-триметил-2-(2-фенилэтинил)-бицикло[2,2,1]гептанол-2 (IV) в присутствии катализатора  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  взаимодействием ароматического терминального алкина – фенилацетилена с некоторыми циклическими кетонами. Реакция протекает по следующей схеме [3]:



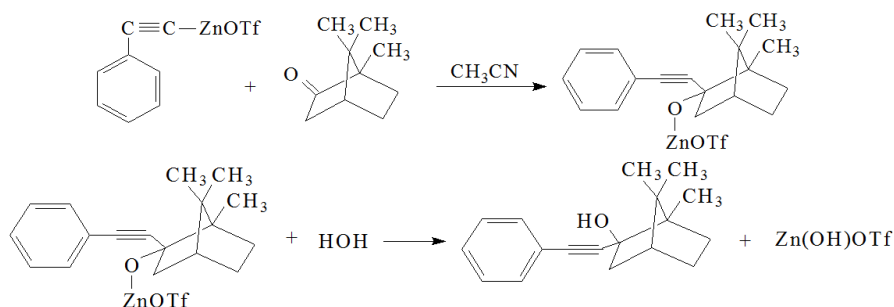
Химизм процесса рассмотрен на примере синтеза вещества (IV). В начале трифторметилсульфонат цинка ориентационно действует на тройную связь в молекуле фенилацетилена с последующим образованием  $\pi$ -комплекса в результате чем повышается активность атома водорода при тройной связи:



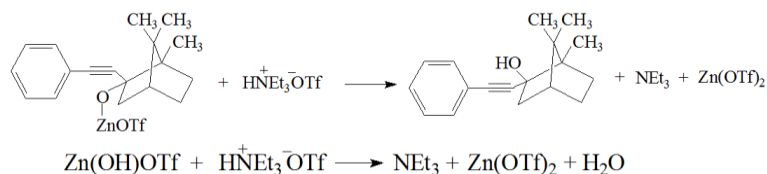
Промежуточный продукт (π-комплекс) образует соль трифторметилсульфоната цинка в растворе ацетонитрила и триэтиламина.



За счет активности катиона  $\text{ZnOTf}^+$  в молекуле соль фенилацетилена трифторметилсульфоната цинка действует на атома кислорода в молекуле камфоры и образуется соль спирта трифторметилсульфоната цинка, протекает гидролиз с образованием соответствующего ацетиленового спирта:



Лимитирующей стадией процесса является образование соли и при этом спирта трифторметилсульфоната цинка, который с увеличением скорости приводит к увеличению выхода продукта. Образовавшаяся соль фенилацетилена трифторметилсульфоната цинка действует на соль трифлат триэтиламина с образованием ацетиленового спирта:



На основе результатов исследования найдены оптимальные условия синтеза ацетиленовых спиртов: растворитель— ацетонитрил; температура 60 °С; продолжительность реакции— 300 мин.; мольное соотношение исходных соединений—эквимолярно. При этом выход ацетиленовых спиртов составляет (%): I-82,0; II-78,0, III-70,6 и IV-61,0.



*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства инновационного развития Республики Узбекистан (КА6-001, 2016-2019 гг.)*

Литература:

- [1] Corey E.J., Shimoji K.A. Magnesium and zinc-catalyzed thiocetalization // Tetrahedron Letters, 1983. Volume 24. pp. 169-172.
- [2] Tamer Alhawi, Mohammad Rehan, David York, Xiaojun Lai Synthesis of Zinc Carbonate Hydroxide Nanoparticles Using Micro emulsion Process // Elsevier- Procedia Engineering, 2015. Volume 102, pp. 346-355.
- [3] Barry M. Trost, Andrew H. Weiss The Enantioselective Addition of Alkyne Nucleophiles to Carbonyl Groups// Advanced Synthesis & Catalysis, -2009, -Vol. 351. - Issue 8, pp. 1001-1012.

**ДИЗАЙН СУПЕРНУКЛЕОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЗОВАННЫХ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИМЕРНЫХ ПАВ ДЛЯ  
РАЗЛОЖЕНИЯ ФОС**

***Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г.,  
Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.***

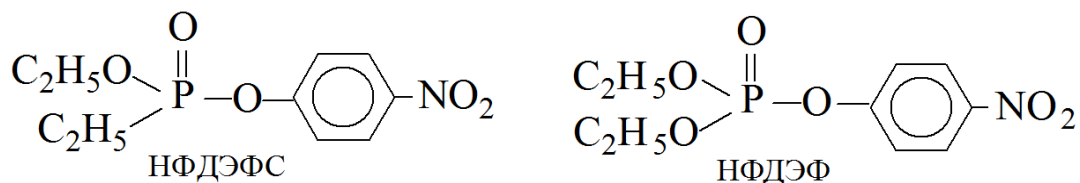
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко», г. Донецк. E-mail: [v\\_mikhailov@yahoo.com](mailto:v_mikhailov@yahoo.com)

Молекулы ПАВ, содержащие полярную группу и гидрофобный «хвост», способны образовывать самоорганизованные системы, такие как мицеллы, ламеллы, везикулы и др. Свойства этих агрегатов в корне отличаются от физико-химических характеристик исходного мономерного детергента. Знание зависимостей свойств агрегатов от молекулярных характеристик ПАВ служит основой для разработки организованных наноразмерных систем (ОНС), которые могут найти и находят применение в современных технологиях.

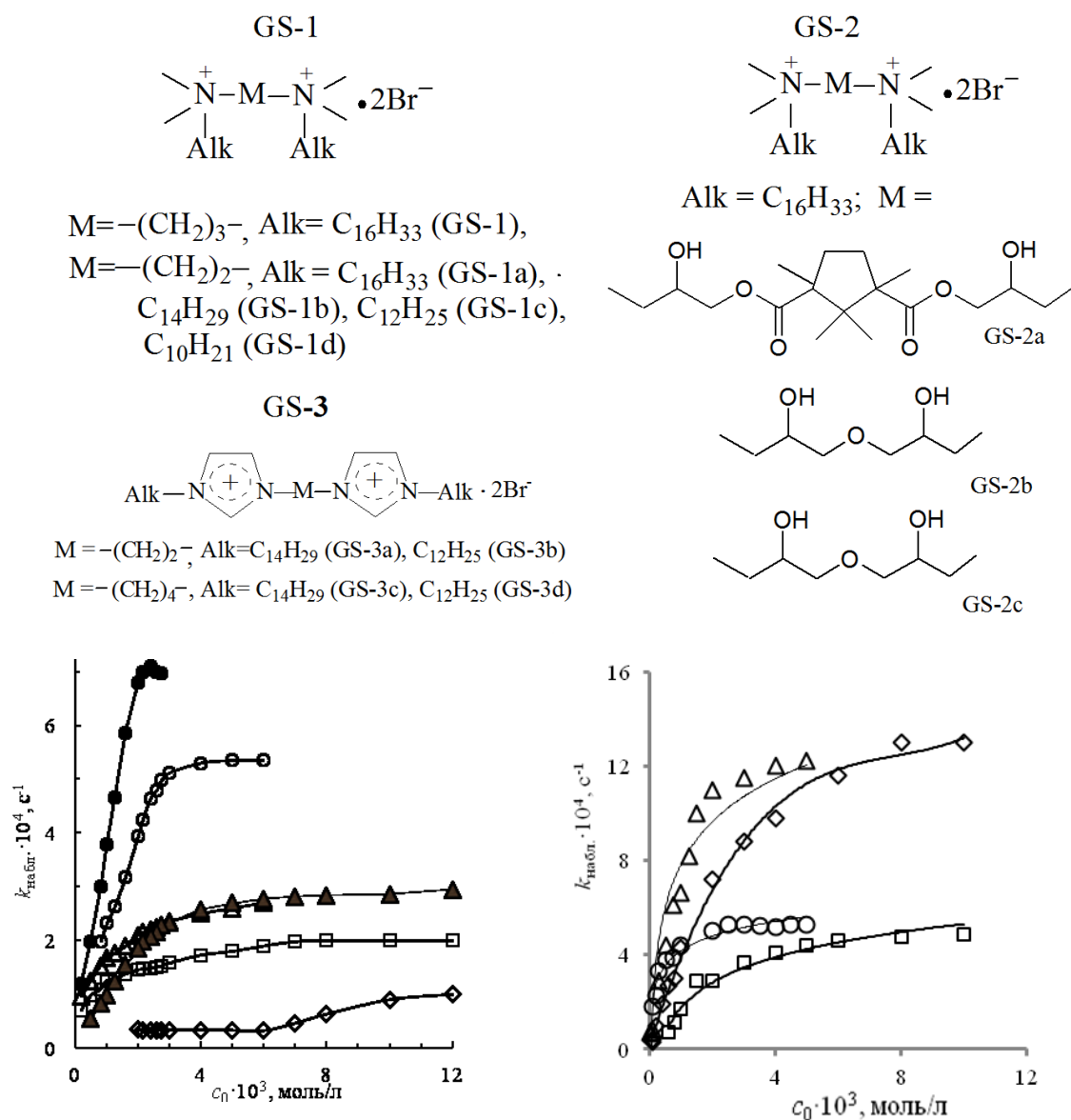
В последние годы особый интерес представляет дизайн димерных детергентов (Jemini Surfactants, GS) с двумя гидрофобными цепями и двумя полярными группами, ковалентно связанными мостиковым фрагментом (спейсером). Следует отметить ряд необычных характеристик этих соединений: аномально низкие критические концентрации

мицеллообразования (ККМ), лучшие каталитические свойства, более высокая эффективность и повышенная способность к снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз масло-вода по сравнению с их молекулярными аналогами.

Организованные наноразмерные системы на базе растворов ПАВ дают возможность регулировать скорости и направления химических процессов, а мицеллярные эффекты детергентов могут быть использованы при создании «зеленых» систем, быстро и необратимо расщепляющих высокотоксичные соединения. Эволюция таких ОНС включала в себя создание и исследование реакционной способности «нормальных»,  $\alpha$ -нуклеофилов в присутствии димерных катионных ПАВ с варьируемой природой полярных групп, мостикового звена и алкильного «хвоста» (GS-1–GS-3) в процессах разложения 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (НФДЭФС) и диэтилфосфорной (НФДЭФ) кислот.

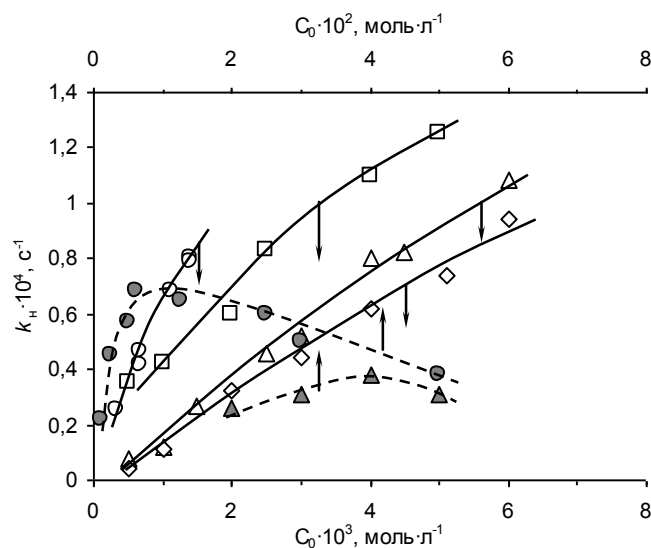


Щелочной гидролиз ФОС в ОНС на основе димерных катионных ПАВ – один из наиболее простых путей увеличения скорости расщепления субстратов только лишь изменением рН среды. Взаимодействие гидроксид-иона с НФДЭФС и НФДЭФ протекает по двум параллельным маршрутам: в мицеллярной (м.) и водной (в.) фазах с константами скорости второго порядка ( $k_2^B$  и  $k_2^M$ , л/(моль·с)), характеризующих реакционную способность ОН-иона в воде и мицеллах ПАВ. Мицеллярные эффекты ПАВ возрастают с ростом длины спейсера, алкильного «хвоста», зависят от природы, полярной группы и достигают  $\sim 10^2$ – $10^3$  раз для детергентов с  $\text{Alk} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$  и  $M \geq 2$  (см. рис. 1–3).



**Рис.1.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$ ) от концентрации ПАВ для реакции НФДЭФС с ОН-ионом в мицеллах: GS-1 (●), GS-1a (○), GS-1b (Δ), GS-1c (▲), GS-1d (◇), ЦТАБ (□); pH 10.0; 25°C.

**Рис.2.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$ ) от концентрации ПАВ для реакции НФДЭФС с ОН-ионом в мицеллах: GS-2a (Δ), GS-2b (◇), GS-2c (○), ЦТАБ (□); pH 10.0; 25°C.



**Рис.3.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$ ) от концентрации ПАВ для реакции НФДЭФС с ОН-ионом в мицеллах: GS-3a ( $\Delta$ ), GS-3b ( $\circ$ ), GS-3c ( $\diamond$ ), GS-3d ( $\square$ ) и бромидов 1-метил-3-тетрадецил- ( $\blacktriangle$ ) и 1-метил-3-додецил- ( $\bullet$ ) имидазолия;  $\text{pH} = 11.0$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

В рамках соотношений «структура ПАВ/субстрат–мицеллярные эффекты» установлены основные факторы, ответственные за anomalно быстрое расщепление субстратов в мицеллярной псевдофазе. Во-первых, ПАВ GS-1, GS-1a, GS-2a, GS-3 с длинноцепочечным алкильным «хвостом», характеризующиеся anomalно низкими ККМ, позволяют достичь одних и тех же скоростей реакции щелочного гидролиза при концентрациях детергента на порядок меньших, чем для мономерных аналогов – ЦТАБ, бромидов 1-метил-3-тетрадецил- и 1-метил-3-додецил имидазолия (см. рис. 1–3). Во-вторых, характер микроокружения и непосредственно связанное с ним изменение реакционной способности гидроксид-иона напрямую связаны с морфологией мицеллярных агрегатов. И, наконец, основным фактором, определяющим масштаб мицеллярных эффектов, является эффект концентрирования реагентов, зависящий от структуры спейсера и длины алкильного «хвоста».

## **ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЖИДКИХ И ТВЁРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н<sub>2</sub>**

***Зубков И.Н., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П.***

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Россия, Новочеркасск, [71650021.qwe@mail.ru](mailto:71650021.qwe@mail.ru)

Синтез Фишера-Тропша (ФТ) – основная стадия технологий получения высококачественных жидких и твёрдых углеводородов (УВ) из углеродсодержащего сырья. Актуальность развития таких технологий обусловлена необходимостью утилизировать нетрадиционные углеродсодержащие ресурсы (попутный нефтяной газ, биомассу и др.), а также ужесточением требований к качеству выпускаемой продукции.

Цель работы – разработка технологии высокопроизводительного синтеза жидких и твёрдых УВ из СО и Н<sub>2</sub> по методу ФТ. Исследования выполнены на промышленном Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе, содержащем 20 % мас. Со и 1 % мас. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. Условия восстановления, активации и выхода на заданный режим представлены в работе [2]. Исследования активности катализатора в синтезе ФТ осуществляли на лабораторной проточно-циркуляционной установке при давлениях (Р) 2,0 и 6,0 МПа, ОСГ 1000 ч<sup>-1</sup>, соотношений Н<sub>2</sub>/СО 1-5, кратностей циркуляции  $K_{ц}$  2,2-6,0 и температур (t) 150-225 °С. Результаты испытаний Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатора представлены в таблице 1.

Установлено, что в изотермических условиях степень конверсии СО ( $X_{CO}$ ) монотонно увеличивается с ростом соотношения Н<sub>2</sub>/СО от 1 до 5, а производительность катализатора проходит через максимум (табл. 1). При этом растут селективности образования газообразных УВ (СН<sub>4</sub> и С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>), тогда как по жидким УВ С<sub>5+</sub> – селективность уменьшается.

Влияние температуры на процесс ФТ на различных катализаторах при давлениях до 4,0 МПа хорошо изучено и считается, что независимо от природы катализатора скорость реакций синтеза ФТ и селективность образования УВ С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> возрастают с повышением температуры, тогда как

селективность по УВ  $C_{5+}$  уменьшается [3]. Такой эффект наблюдался на  $Co-Al_2O_3/SiO_2$  катализаторе при давлении 2,0 МПа.

Увеличение давления с 2,0 до 6,0 МПа привело к тому, что селективность по образующимся углеводородам имеет обратную тенденцию с ростом температуры, т.е. по УВ  $C_{5+}$  увеличивается, а по УВ  $C_1-C_4$  уменьшается (табл. 1). Работа в режиме рециркуляции газа позволяет поддерживать термическую стабильность в реакторе, предотвращая появление горячих пятен в слое катализатора.

Таблица 1. Влияние условий реакции на селективность и производительность  $Co-Al_2O_3/SiO_2$  катализатора

t, °C	P, МПа	Соотношение $H_2/CO$		$K_c$	$X_{CO}$ , %	Селективность, %				Производительность по $C_{5+}$ , кг/(м <sup>3</sup> <sub>кат</sub> ·ч)
		свежий	в рецикле			$CH_4$	$C_2-C_4$	$C_{5+}$	$CO_2$	
214	2,0	1	-	0	16	6,1	5,8	87,3	0,8	42
		2			54	10,7	8,4	80,1	0,7	102
		3			64	25,9	12,2	61,4	0,4	62
		4			66	32,2	13,6	53,8	0,4	43
		5			69	37,5	13,8	48,3	0,4	36
185		2	-	0	8	4,4	5,5	90,1	-	14
190					12	6,4	8,9	85,0	0,1	21
205					38	8,7	6,9	84,1	0,4	68
210					48	9,1	8,4	82,0	0,5	82
225					76	16,1	10,4	72,1	1,4	115
195	6,0	1,85	1,83	2,2	15	18,6	26,3	54,5	0,6	18
200			1,81		32	13,3	15,8	70,5	0,4	49
205			1,78		47	9,8	10,4	79,6	0,2	78
210			1,74		58	10,3	6,7	82,8	0,2	110
225			1,2	4,0	83	9,7	5,6	83,1	1,5	152
225			0,9		84	9,5	5,1	83,5	1,9	159
225			0,84	6,0	84	9,1	5,2	83,7	2,0	159

Показано, что рост общего давления оказывает положительное влияние на реакции ФТ, приводя к увеличению и скорости и селективности образования УВ  $C_{5+}$ , обеспечивая тем самым существенное повышение производительности по этим продуктам.

Увеличение температуры при давлении 6,0 МПа приводит к росту конверсии  $CO$  и, способствует увеличению селективности катализатора по УВ  $C_{5+}$ . Повышение температуры сдвигает массив результирующих  $C_{5+}$

парафинов в сторону более легких продуктов, с меньшим числом атомов углерода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №10.2980.2017/4.6.*

#### Литература

- [1] Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. // Catalysis Today. 2017. V. 279. P. 107-114
- [2] Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N. // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. P. 76-84
- [3] Botes F.G., Niemantsverdriet J.W., Loosdrecht J. // Catalysis Today. 2013. V. 215. P. 112-115

## ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ МЕТАЛЛОВ

*Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А.*

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан», Казахстан,  
г. Караганда, [esoboleva-kz@mail.ru](mailto:esoboleva-kz@mail.ru)

Применение ферритов переходных металлов  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Ni, Cu$ ) в качестве катализаторов в синтезах органических соединений хорошо известно. К их преимуществам относят наличие магнитных свойств, позволяющих легко выводить их из реакционной зоны. Проведением восстановления катионов металлов из их ферритов также возможно получить эффективные железосодержащие каталитические системы.

В данной работе выполнены исследования по электрохимическому восстановлению (ЭХВ) ферритов меди ( $CuFe_2O_4$ ), никеля ( $NiFe_2O_4$ ) и медно-никелевого феррита ( $CuNiFe_2O_4$ , соотношение  $Cu:Ni = 1:1$ ) на медном катоде (анод – Pt-сетка) в водно-щелочной среде католита при плотности тока  $3,05 \text{ кА/м}^2$  и температуре  $30^\circ\text{C}$ . Ферриты металлов были получены методом со-осаждения из водных растворов нитрата меди (II) или никеля

(II) и хлорида железа (III) с применением NaOH и последующей термической обработкой (ТО) при 500, 700 и 900°C. Было установлено, что в заданных условиях электрохимической системы восстановление претерпевает только феррит меди и на соотношение восстановленных металлов ( $\text{Cu}^0$  и  $\text{Fe}^0$ ) оказывает влияние температура ТО. Анализ рентгенографических данных показал, что ЭХВ образца  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (500°C) сопровождается образованием частиц меди в большем количестве, чем железа, в его составе появляются кристаллические фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В образце  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (700°C) соотношение  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Fe}^0$  приблизительно одинаковое, и резко снижается содержание магнетита. В образце  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (900°C) восстановленного железа становится существенно больше, чем меди. Т.е. в результате ЭХВ термически обработанного феррита меди получают Fe-Cu-композиты с присутствием различных количеств магнетита. Согласно выполненным экспериментам, эти композиты проявляют высокую каталитическую активность в электрогидрировании ацетофенона – в их присутствии возрастают и скорость гидрирования (в 3,5-5,7 раз), и степень превращения ацетофенона в метилфенилкарбинол по сравнению с его электрохимическим восстановлением (от 20 до 95-98%).

Проведение синтезов ферритов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuNiFe}_2\text{O}_4$  в водных растворах полимера (ПВС или ПВП) с последующей ТО, в ходе которой происходит частичное восстановление катионов металлов продуктами разложения полимера, и их ЭХВ также позволяют получить железосодержащие композиты, обладающие каталитическими свойствами.



## СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТ-СЕРЕБРО

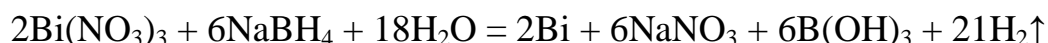
*Ильина К.И., Боровикова Л.Н., Писарев О.А.*

Ильина К.И., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, Санкт-Петербург, E-mail: [ks.ili@mail.ru](mailto:ks.ili@mail.ru)

Боровикова Л.Н., Писарев О.А., Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия, Санкт-Петербург

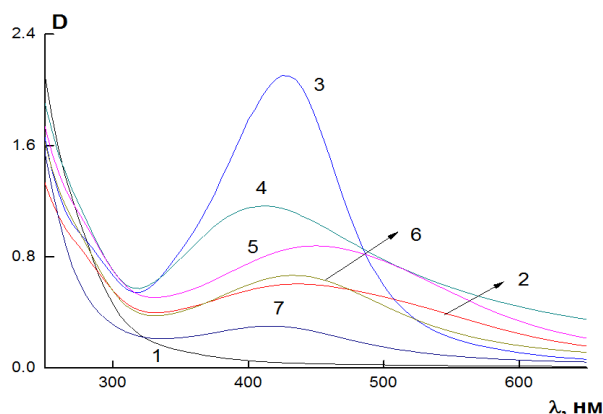
В настоящее время активно проводятся интенсивные научные исследования, направленные на разработку методов получения наночастиц ряда металлов, таких как медь, серебро (Ag), золото, висмут (Bi) и др., которые обладают собственной биологической активностью [1]. Вместе с тем, создание на основе этих металлов биметаллических наночастиц (НЧ) представляет несомненный интерес, как для практического использования, так и с точки зрения изучения структурной организации биметаллических НЧ. Кроме того, необходима разработка методов их стабилизации в водных растворах при помощи полимеров и биополимеров.

Цель работы – разработка метода синтеза биметаллических НЧ-Ag-Bi при использовании в качестве стабилизатора поливинилпирролидона (ПВП,  $M_w$  55000). Синтез НЧ-Ag-Bi осуществлялся в ходе реакции восстановления нитрата серебра и пентагидрата нитрата висмута боргидридом натрия  $NaBH_4$  в водной среде при атмосферном давлении в присутствии ПВП ( $C_{НЧAg} = C_{НЧBi} = 0,5 \times 10^{-3}$  моль/л). В реакционную колбу одновременно вводились раствор ПВП, нитрат серебра и пентагидрат нитрат висмута. Колба помещалась в ледяную баню ( $T=4^0C$ ) и в течении 10 минут через реакционную среду пропускался аргон, затем в неё вводился боргидрид натрия. В результате одновременно осуществлялись две окислительно – восстановительные реакции:



Данные по оптическому поглощению синтезированных биметаллических НЧ представлены на рис. 1 и в табл.2. Видно, что максимум полосы плазмонного резонанса (ППР) НЧ-Ag в комплексе НЧ-

Ag–ПВП при  $\lambda=435$  нм по мере введения в комплекс НЧ–Ві изменялся. Наблюдался батохромный сдвиг ППР при соотношении Ві–Ag 1:1 и 2:3 и гипсохромный сдвиг при 1:4 и 4:1. При соотношении 3:2 положение ППР НЧ–Ag в комплексе оставалось неизменным.



**Рис. 1.** Спектры поглощения синтезированных НЧ: номера кривых на рис, соответствуют системам в таблице 1.

Таблица 1

№	Соотношение Ві :Ag	Состояние системы	D пика ППР	$\lambda$ , нм
1	1:0	Бесцветный раствор, без осадка	0,31	253
2	0:1	Желтый раствор, без осадка	0,60	435
3	1:1	Коричневый раствор, без осадка	2,15	440
4	1:4	Темно-коричневый раствор, без осадка	1,16	410
5	2:3	Коричневый раствор, без осадка	0,87	450
6	3:2	Бледно-коричневый раствор, без осадка	0,66	435
7	4:1	Бледно-желтый раствор, без осадка	0,30	415

Таким образом, показана возможность стабилизации биметаллических НЧ–Ag–Ві поливинилпирролидоном, при этом изменение соотношения

Bi:Ag в реакционной среде влияет на абсолютное значение и положение ППР Ag. Полученные экспериментальные данные являются основой для разработки направленного синтеза биметаллических НЧ–Ag–Bi различного размера и различной структурной организации.

Литература:

[1] Зайцев С.Ю. // Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: концепции и перспективы для бионанотехнологий. Москва. Ленанд. 2010. 208 с.

### **ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Co, Zr - СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>7</sub>+ В ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНАХ**

*Искендерова А.А., Алиева Н.М., Иманова А.А., Наджафова М.А.,  
Исмаилов Э.Г.*

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана,  
Az1025, г.Баку, пр. Ходжалы 30, E-mail:

Производство высокооктановых бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов в настоящее время является одной из актуальных задач в нефтеперерабатывающей промышленности. Для обеспечения требуемых октановых характеристик бензинов используются, в основном, оксигенатные добавки (МТБЭ, ЭТБЭ и т.п.) и фракции C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, подвергнутые скелетной изомеризации с получением высокооктановых изомеров. Однако содержание C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> алканов в прямогонных бензинах ограничено и в этой связи возникает необходимость вовлечения углеводородов C<sub>7</sub>+, содержащихся в прямогонных бензинах, в процесс получения C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> алканов.

В представленной работе приведены результаты исследования конверсии углеводородов C<sub>7</sub>+ прямогонного бензина и без дополнительного выделения фракции C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> вовлечения их в процесс изомеризации с участием сульфатированных Co-, Zr-содержащих катализаторов на основе H-форм цеолитов ZSM-5 и морденит (MOR). Для приготовления

катализаторов в качестве исходных веществ использовали соли циркония  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кобальта  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , цеолиты HZSM-5 и HMOR, в качестве сульфатирующего агента  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . После перемешивания модифицированных цеолитов гидрогелем, полученную массу формовали, продавливая через фильер с диаметром сечения 1,2-1,5 мм, сушили на воздухе 24 ч под электрической лампой, а затем измельчали в цилиндрики высотой 4,5 мм. Формованные образцы сушили в течение 4 часов при 353 и 383К и прокаливали при 623К (2 ч) и 823К (4 ч). Рентгеновские дифрактограммы и спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) синтезированных катализаторов регистрировали при комнатной температуре с использованием, соответственно, рентгеновского дифрактометра XRD TD 3500, Китай и радиоспектрометра EMXmicro, Bruker, Германия. Каталитические испытания образцов проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в диапазоне 423 - 493К с хроматографическим анализом газофазных продуктов реакции в режиме он-лайн.

Состав катализаторов (в пересчёте на оксиды циркония  $\text{ZrO}_2$ , кобальта  $\text{CoO}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов) и результаты каталитических исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и каталитические свойства синтезированных систем\*  
(условия реакции:  $t=180^\circ\text{C}$ ,  $\tau=30$  мин;  $\text{CH}/\text{H}_2=1:3$ ; о.с.= $2.5 \text{ ч}^{-1}$ )

Катализатор	Конверсия $\text{C}_{7+}$	$\Sigma(\text{C}_5\text{-C}_6)$ , %	$\Sigma i(\text{C}_5\text{-C}_6)$ , %
10% $\text{ZrO}_2$ / 0.4% Co/ 6% $\text{SO}_4^{2-}$ /HZSM	25.7	23.3	46
10% $\text{ZrO}_2$ /0.4% Co/2% $\text{SO}_4^{2-}$ / HMOR	20.8	18.2	78
10% $\text{ZrO}_2$ /0.4% Co/2% $\text{SO}_4^{2-}$ / HZSM	58.8	48.2	56.9
10% $\text{ZrO}_2$ / 0.4Co/ 6% $\text{SO}_4^{2-}$ / HMOR	37.7	37.6	60.6

\*Все образцы содержат 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рис.1 приведены рентгеновские дифрактограммы синтезированных катализаторов.

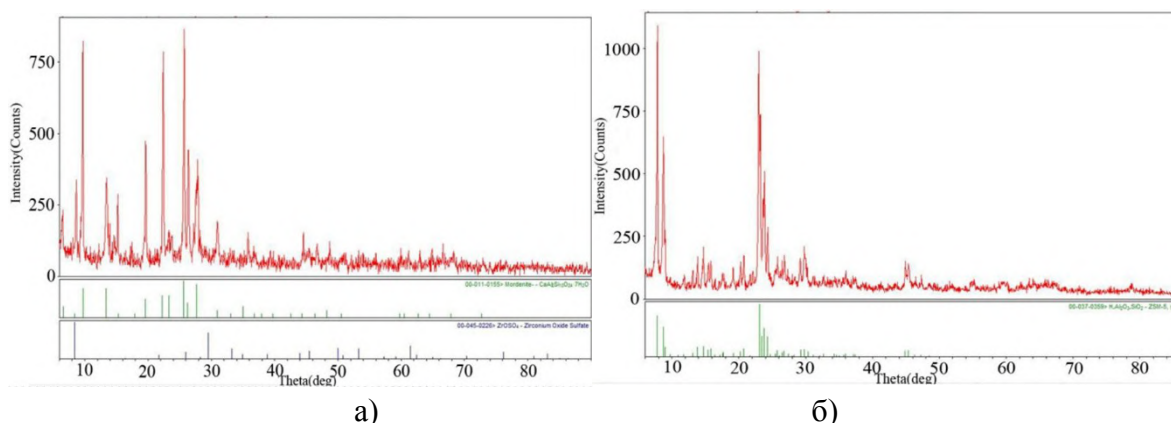


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы образцов а) 10%ZrO<sub>2</sub>/0.4% Co/2%SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ HMOR и б) 10%ZrO<sub>2</sub>/0.4% Co/2%SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ HZSM, прокаленных на воздухе при 623K (2ч) и далее при 823K (4 ч).

По дифрактограммам прокаленных на воздухе при 623K (2ч) и далее при 823K (4 ч) образцов были идентифицированы фазы цеолитов ZSM-5, морденит, оксидов  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, и цирконил-сульфата ZrOSO<sub>4</sub>.

Спектры ЭМР, зарегистрированные при комнатной температуре, образцов 2%SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/10%ZrO<sub>2</sub> в 0,4%Co/HM и 0,4% Co/HZSM-5, прокаленных в токе воздуха при 623 (2ч.) и 823K (4 ч.), представляет собой суперпозицию не менее трех сигналов. Первый сигнал с  $g = 4,26$  и шириной линии  $\Delta H = 5$  мТл принадлежит изолированным ионам железа  $g = 4,26$ , содержащимся, скорее всего, в виде примеси в цеолите, второй – широкий сигнал обусловлен наноразмерными суперпара/ферромагнитными частицами оксида кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и третий сигнал, обусловлен оксидами азота NO и NO<sub>2</sub>, которые образуются в процессе окислительной высокотемпературной обработки образцов, содержащих сульфат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и стабилизируются в структуре цеолита. Спектры ЭМР синтезированных катализаторов существенно изменяются при увеличении содержания сульфат - ионов в образцах.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить следующее.

Заметное различие в активности катализаторов на основе морденита и ZSM-5 обусловлено структурными особенностями используемых цеолитных матриц. При этом катализаторы на основе цеолита ZSM-5 более активны и активность их обусловлена, прежде всего, размерами оксидов кобальта и цирконилсульфата, их распределением в структуре цеолитовой

матрицы. Вполне возможно, что структура цеолита ZSM-5 обеспечивает более равномерное распределение частиц активных фаз. Напротив, в структуре морденита распределение частиц активных фаз не однородно как по размеру частиц, так и по объему носителя. Таким образом, можно предположить, что в данном случае отличительные особенности строения цеолитов морденита и ZSM5 заметно сказываются на их каталитических свойствах, т.е. структурные особенности этих цеолитов, включая размер, форму пор, определяют не только характер распределения активных частиц по объему цеолитовой матрицы, но и по размеру образующихся наночастиц активной фазы.

## **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ Pt/Ni-Cr/C КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ БИЦИКЛОГЕКСИЛА**

*Каленчук А.Н., Богдан В.И.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Москва

Приготовлены новые наноразмерные катализаторы PtNiCr с низким содержанием Pt на основе окисленного сибунита для создания систем хранения и выделения водорода на основе обратимых реакций гидрирования-дегидрирования полициклических ароматических углеводородов. Установлено образование Ni-Cr твердых сплавов замещения и парамагнитного Ni при формировании активных Pt-Ni-Cr-содержащих катализаторов на углеродных носителях. Методами *in situ* магнитометрии, РФА, РФЭС, ТПВ и ПЭМ высокого разрешения прослежены корреляции между электронным состоянием каталитически активных кластеров Pt на нанесённом композите Ni-Cr/C и каталитическими параметрами в реакции дегидрирования бициклогексила. Показано, что конверсия при дегидрировании бициклогексила на композитном Pt/Ni-Cr/C катализаторе на 30% выше, чем на монометаллическом Pt/C катализаторе (320°C, 1 атм, объёмная скорость субстрата 2.2 ч<sup>-1</sup>). При этом селективность катализаторов

по продукту полного дегидрирования бифенилу составляет 92% против 68% соответственно.

## **ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА НА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Лысенко А.А., Ключев М.В.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет», Россия, г. Иваново, [k\\_p.a@mail.ru](mailto:k_p.a@mail.ru)

Проблема утилизации четыреххлористого углерода (ЧХУ), широко применяемого в качестве хладагента, растворителя и т.д., требует альтернативного решения, поскольку захоронение или сжигание не являются экологичными и безопасными методами. Перспективным методом утилизации ЧХУ может являться жидкофазное гидродехлорирование (ГДХ) в мягких условиях, которое можно проводить в присутствии палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных носителей.

В данной работе представлены результаты изучения процесса ГДХ ЧХУ в мягких условиях (растворитель – этанол,  $T = 318 \text{ K}$ ,  $P_{H_2} = 0.1 \text{ МПа}$ ) в присутствии палладийсодержащих наноалмазов (1 мас. % Pd/НА) и палладийсодержащего активированного угля марки М200 (1 мас. % Pd/С). Методика приготовления катализаторов 1 мас. % Pd/НА и 1 мас. % Pd/С, их исследование и некоторые каталитические характеристики подробно представлены в работах [1,2].

Реакцию ГДХ проводили следующим образом: в стеклянный реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания (скорость перемешивания подбирали таким образом, чтобы процесс протекал в кинетической области), под слой растворителя (10–15 мл) помещали 30 мг катализатора и 10 мг  $NaBH_4$  и перемешивали содержимое реактора в течение 10 мин. Затем в токе водорода вносили

1 ммоль субстрата и вели гидрирование при  $P_{H_2} = 0.1$  МПа,  $T = 298, 308$  и  $318$  К. Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. Известно, что истинную каталитическую активность гетерогенных катализаторов необходимо относить к числу активных центров катализатора, которое оценить сложно. В идентичных условиях проведения реакции для сопоставления каталитической активности изучаемых объектов можно использовать значение частоты оборотов реакции (TOF,  $\text{мин}^{-1}$ ), которое показывает, сколько моль субстрата превращается в минуту в пересчете на 1 моль металла [3]. В исследуемых условиях модельные реакции имеют нулевой порядок по субстрату и первый по катализатору и водороду. Для подтверждения протекания процессов в кинетической области использовали критерий Тиле ( $\Phi$ ) [4].

Реакция жидкофазного гидродехлорирования тетрахлорметана проведена в мягких условиях ( $P_{H_2} = 0.1$  МПа,  $T = 298, 308$  и  $318$  К) в присутствии катализаторов 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C. Были определены кинетические параметры: скорость реакции, константа скорости реакции, активационные параметры: энергия и энтропия активации, а также каталитическая характеристика – число оборотов реакции для 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C. Полученные результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Активность катализаторов 1 мас. % Pd/HA и 1 мас. % Pd/C в гидродехлорировании тетрахлорметана, кинетические и активационные параметры реакции

Катализатор	$T, \text{K}$	TOF, $\text{мин}^{-1}$	$W \cdot 10^5$ , $\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$	$k$ , $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$E^\ddagger$ , $\text{кДж}/\text{моль}$	$\Delta S^\ddagger_{298}$ , $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$
1 мас. % Pd/HA	298	1.7	0.8	7.9	$27.3 \pm 0.6$	$-143.8 \pm 1.9$
	308	2.4	1.7	11.2		
	318	3.5	8.2	15.8		
1 мас. % Pd/C	298	1.8	0.8	8.3	$11.2 \pm 1.3$	$-197.4 \pm 4.2$
	308	2.2	1.0	9.9		
	318	2.5	1.2	11.1		

Из табл. 1 можно видеть, что с ростом температуры скорость реакции и константа скорости увеличиваются. Катализатор на основе наноалмазов оказался несколько активнее (в 1.4 раза) в реакции гидродехлорирования



тетрахлорметана. При 318 К скорость реакции почти в 7 раз выше в присутствии 1 мас. % Pd/НА. Однако значение энергии активации ниже на катализаторе 1 мас. % Pd/С. По более отрицательному значению энтропии активации в присутствии 1 мас. % Pd/С можно предположить, что реакция идет через более сложную конфигурацию активированного комплекса, чем в присутствии 1 мас. % Pd/НА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 18-301-11001–мол\_а).*

#### Литература

- [1] Калмыков П.А., Арбузов А.А., Магдалинова Н.А., Тарасов Б.П., Ключев М.В. Палладийсодержащие графеноподобные материалы: получение и применение в качестве катализаторов гидрогенизационных процессов // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1, № 1. С. 43-49.
- [2] Калмыков П.А., Лысенко А.А., Магдалинова Н.А., Ключев М.В. Квантово-химическое моделирование адсорбции тетрахлорметана и продуктов его гидродехлорирования на поверхности кластеров палладия // Изв. ВУЗов Сер. Химия и хим. техн. 2019. Т. 62, № 4. С. 95-102.
- [2] Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. 679 с.
- [3] Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. – Москва. Изд. МГУ, 1976. – 265 с.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛЬНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

*Кипнис М.А., Волнина Э.А., Белостоцкий И.А., Левин И.С.*

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991, Россия; e:mail: [kipnis@ips.ac.ru](mailto:kipnis@ips.ac.ru)

В последние 10-15 лет растет интерес к одностадийному синтезу диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа, когда синтез и дегидратация метанола протекают на бифункциональном гибридном катализаторе, включающем, как метанольный, так и дегидратирующий компоненты.

Нами изучены варианты синтеза метанольного  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  катализатора (соотношение оксидов, вес. %, 60:30:10) осаждением из раствора нитратов: прямое прикапывание (ПП, осаждение раствором карбоната натрия), обратное прикапывание (ОП, к раствору карбоната натрия добавляется раствор нитратов), комбинированное осаждение (КО), сочетающее прямое прикапывание до pH 10 с соосаждением (таблица). В обозначение образца в таблице введены цифры, указывающие температуру осаждения (при нагреве), мольное соотношение карбонат натрия/нитрат металла (К/Н, в расчете на  $\text{Me}^{+2}$ ), pH в конце осаждения, мольная концентрация растворов ( $C_p$ ). После прекращения осаждения и старения осадка в течение 15-17 часов, фильтрации, промывки дистиллированной водой до pH в сливе не выше 7, осадок сушили при  $80^\circ\text{C}$ , и прокаливали при  $300^\circ\text{C}$ , 6 часов.

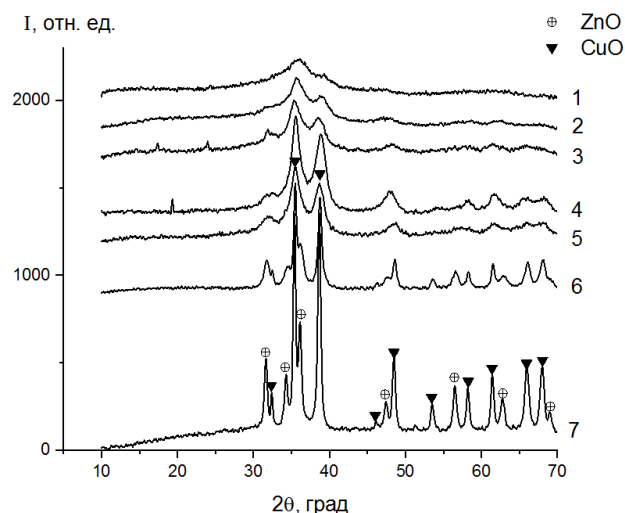
Таблица. Характеристика синтезированных метанольных образцов

№	Шифр	pH	К/Н	$C_p$ , М
1	ОП-1.5	8.97	1.5	нитраты – 0.1, карбонат – 0.15
2	ПП-1.5	9.7	1.5	нитраты – 0.11, карбонат – 0.15
3	ОП68-1.5	8.49	1.5	нитраты – 0.1, карбонат – 0.15
4	КО70-1.6	~7.4	1.6	нитраты – 0.08 карбонат – 0.48
5	ПП68-1.5	9.47	1.5	нитраты и карбонат – 1
6	ПП-1.2	9.41	1.2	нитраты и карбонат – 0.2
7	ПП68-1	~8	1	нитраты и карбонат – 1

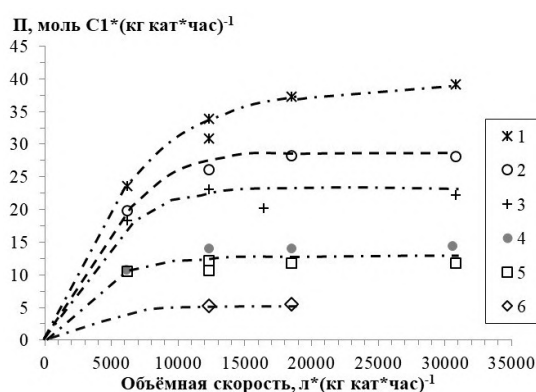
Дифрактограммы прокаленных образцов (образец 6 прокален при  $350^\circ\text{C}$ ) представлены на рис. 1 (нумерация кривых соответствует таблице).

Данные по активности в синтезе ДМЭ бифункциональных катализаторов, синтезированных смешением полученных метанольных образцов и гамма-оксида алюминия, представлены на рис. 2 (нумерация кривых соответствует таблице).

Наблюдающиеся зависимости производительности по оксигенатам от объемной скорости характерны для одностадийного синтеза ДМЭ [1]: линейный рост на начальном участке и далее переход к практически постоянной величине.



**Рис. 1.** Дифрактограммы синтезированных прокаленных образцов.



**Рис. 2.** Влияние объёмной скорости и типа метанольного компонента на производительность по оксигенатам.

Образец, синтезированный при комнатной температуре обратным прикапыванием (ОП-1.5), превосходит в синтезе метанола промышленный катализатор Мегамакс 507, а бифункциональный катализатор с ним наиболее активен в синтезе ДМЭ (рис. 2). Активность катализаторов, метанольными компонентами которых являются образцы КО70, ПП68-1.5, ПП20-1.2 невысока (рис. 2).

Сопоставление данных по активности и дисперсности прокаленных катализаторов говорит о корреляции активности с дисперсностью оксида меди.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП ИНХС РАН.*

Литература

[1] Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. С. 442-449.

**НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ  
ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Киргизов А.Ю., Ильясов И.Р., Ласкин А.И., Ламберов А.А.*

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань; E-mail: [alexey.kirgizov@yandex.ru](mailto:alexey.kirgizov@yandex.ru)

Полиэтилен получают полимеризацией этилена, который получают крекингом нефти, в который включено небольшое количество ацетилен. Ацетилен отравляет катализатор полимеризации этилена и ухудшает качество полиэтилена; поэтому его обычно удаляют селективным гидрированием [1–3].

Ключевым фактором гидрирования ацетилен является минимизация потерь этилена при удалении ацетилен, о чем свидетельствует селективность по этилену в реакции [2,4]

Катализатор представляет собой палладий, диспергированный на поверхности оксида алюминия [5-7]. Используемый катализатор должен обладать: высокой активностью, обеспечивая остаточное содержание ацетиленовых и диеновых соединений в продуктах реакции до значений ~0,0001 % масс.

Применяемые в промышленных процессах гидрирования зернистые катализаторы с нерегулярным слоем характеризуются неудовлетворительным переносом тепла. Так же имеются диффузионные ограничения при переносе реагентов к активному компоненту, вследствие его расположения в глубине гранулы носителя.

В связи с этим, дальнейшее развитие каталитических систем привело к изменению их геометрии и формы в виде регулярных блочных сотовых и сетчатых структур. Разновидностью блочных систем являются

высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), представляющих собой пространственный каркас образованный системой ячеек и имеющий в своей структуре множество пор и каналов позволяющих улучшить радиальное перемешивание, увеличить теплоперенос, уменьшить гидравлическое сопротивление в слое катализатора.

Исходной матрицей при синтезе ВПЯМ является открытоячеистый пенополиуретан (ППУ). В процессе синтеза производится дублирование исходной матрицы ППУ с последующим ее удалением при отжиге, в результате были получены носители катализаторов на основе высокопористых ячеистых материалов. В дальнейшем были получены катализаторы селективного гидрирования на основе высокопористого ячеистого носителя, активным компонентом в данных катализаторах является палладий. Нанесение прекурсора палладия осуществляли из органической фазы.

В ходе лабораторных испытаний синтезированные катализаторы показали высокие значения активности и селективности в реакции гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции.

#### Литература

- [1] G.C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, New York, 1962, pp. 281–309.
- [2] A. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A* 173 (2001) 185–221.
- [3] H.R. Aduriz, P. Bodnariuk, M. Dennehy, C.E. Gigola, *Appl. Catal.* 58 (1990) 227–239.
- [4] D. Mei, M. Neurock, C.M. Smith, *J. Catal.* 268 (2009) 181–195.
- [5] Jin Y., Datye A.K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M., Holbrook M., Maj J., Blackson J. // *J. Catal.* 2001. Vol. 203. pp. 292-306.
- [6] Liying X., Xian G.J., Yee L., Ling K.K., Sheng G.S. Patent 2259877 RF. 2005.
- [7] Furlong, B.K. *Alumina-supported palladium and palladium/copper catalysts: Characterization and use for selective hydrogenation of 1,3-butadiene*. PhD dissertation. Houston: Rice University, 1996. 249 p.

## **$H_0^w$ - НОВАЯ ОБОБЩЕННАЯ ШКАЛА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОТОНА**

*Козлов В.А., Иванов С.Н.*

Козлов В.А. – Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, Россия, [kozlov@isuct.ru](mailto:kozlov@isuct.ru),

Иванов С.Н. – Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия,  
[serg\\_ivan@inbox.ru](mailto:serg_ivan@inbox.ru)

Корректное представление о кислотности водных растворов сильных кислот определяет интерпретацию механизмов многочисленных гомо– и гетерофазных каталитических процессов [1-4].

Свои представления об изучаемом процессе авторы обычно строят на сопоставлении экспериментальных данных со шкалами  $H_0$  и  $X$  [1-3], построенными на использовании коэффициентов активности компонентов среды, корректирующих их истинные концентрации  $-H_0 = \lg C_{H^+} + mX$ .

Целью настоящего исследования является обоснование правомерности использования реальных концентраций участников среды для описания кислотности  $H_2O/HA$  водно-кислотных систем.

Вода – единственное протонируемое основание в водных растворах кислот, а также уникальная среда для образования гидратных комплексов протона:  $H_{aq}^+$ ,  $[H_5O_2^+]_{aq}$ . Одной из наиболее общепринятых точек зрения является тезис о существовании протона в виде гексагидрата ( $n = 6$ ,  $H_{13}O_6^+$ ) – «иона Стоянова», обладающего высокой степенью делокализации положительного заряда на кислородных атомах молекул воды [5].

Объединяющим фактором шкал может служить стехиометрическая концентрация воды ( $C_{H_2O}$ , моль/л), косвенно отражающая величину гидратной оболочки протона в данной водно-кислотной среде. Этот параметр характеризует гидратирующие свойства среды подобно величине избыточной кислотности  $X = \lg(f_{B^+} \cdot f_{H^+} / f_{B \cdot H^+})$  [1], учитывающей влияние среды лишь через множитель из коэффициентов активности.

Нами обнаружена высокая линейная корреляция (1) между величиной  $X$  водных растворов трех кислот  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  и  $HClO_4$  и логарифмами стехиометрической концентрацией воды (табл.1):

$$X = A + B \cdot \log C_{H_2O} \quad (1)$$

Таблица 1 Параметры уравнения (1) для водных растворов кислот

Кислота (мас.%)		A	-B	-A/B	n
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2 ÷ 60	26.085 ± 0.132	14.962 ± 0.079	1.743 ± 0.018	21
HCl	0.2 ÷ 34	51.569 ± 0.316	29.586 ± 0.186	1.743 ± 0.021	21
HClO <sub>4</sub>	0.2 ÷ 70	33.127 ± 0.806	19.063 ± 0.477	1.738 ± 0.087	19

Величина  $X$  в уравнении (1) также может быть выражена в виде  $X = B \cdot (\log C_{H_2O} \cdot 10^{-1.743})$  и интерпретирована как «гидролитическая основность». Наибольшей «чувствительностью»  $X$  к изменению концентрации воды отличаются водные растворы хлористоводородной кислоты (Табл.1).

Между функций кислотности Гаммета [ $-H_o$ ] (по данным разных авторов [1]) и суммой ( $\lg C_{H^+} + X$ ), возрастающими с ростом концентрации серной кислоты, также обнаружена линейная зависимость, в результате чего получены выражения (2)÷(4) для функции  $-H_o^w$  водных растворов трех кислот, как совокупности двух параметров:  $-H_o^w = A + \lg C_{H^+} - B \log C_{H_2O}$ .

$$-H_o^w = 26.085 + \lg C_{H^+} - 14.96 \log C_{H_2O} \quad (2)$$

$$-H_o^w = 51.569 + \lg C_{H^+} - 29.59 \log C_{H_2O} \quad (3)$$

$$-H_o^w = 36.633 + \lg C_{H^+} - 21.12 \log C_{H_2O} \quad (4)$$

Эти уравнения объединяют два главных участника среды  $\lg C_{H^+}$  и  $\log C_{H_2O}$ , что позволяет считать параметр  $H_o^w$  комплексной функцией, совокупно отражающей участие протонной кислотности и гидролитической основности:

$$-H_o^w = \lg C_{H^+} + B \cdot (\log C_{H_2O} \cdot 10^{-1.743}) \quad (5)$$

Параметр  $-H_o^w$  можно рассчитать, располагая лишь данными по концентрации протона и стехиометрической концентрации воды в данном растворе. Рассчитанные значения  $-H_o^w$  практически воспроизводят экспериментальные величины функции Гаммета  $-H_o$ , полученные разными

авторами, в интервале концентраций от чистой воды до: 68 мас.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40%  $\text{HCl}$ , 70%  $\text{HClO}_4$ .

Таким образом, вклад  $\mathbf{B} \cdot (\log C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{-1.743})$  играет не менее важную роль в характеристике водно-кислотной среды, чем сам протон, а сама среда является равноправным участником химических превращений наряду с действующей концентрацией протона ( $\log C_{\text{H}^+}$ ).

Предлагаемый подход позволяет использовать параметр  $\mathbf{H}_0^w$  для описания каталитических свойств водно-кислотных сред, в том числе на межфазных границах, располагая лишь данными по концентрации протона и  $\log C_{\text{H}_2\text{O}}$ .

*Работа выполнена по гранту РФФИ №18-03-00221*

#### Литература

- [1] Cox R.A. // Int. J. Mol. Sci. 2011, Vol.12 (12). P. 8316-8332.
- [2] Kozlov V.A., Ivanov S.N., Koifman O.I.//J.Phys.Org.Chem.2017.Vol. 29.№ 12. P.1-29.
- [3] Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Loginova V.A., Koifman O.I. // Journal of Hazardous Materials. 2015. V. 299, P. 725-732
- [4] Galabov B., Nalbantova D., Schleyer P.R., Schaefer H. F// Acc. Chem. Res. 2016. V. 49 (6). P. 1191–1199.
- [5] Stoyanov E.S., Stoyanova I.V., Reed C.A. The unique nature of  $\text{H}^+$  in water.// Chem.

## ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Косивцов Ю.Ю., Чалов К.В., Луговой Ю.В.*

Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь, e-mail [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

В настоящее время сшитый полиэтилен применяют при производстве изоляции кабелей, сантехнических труб и фитингов для горячего водоснабжения [1].

Сшитый полиэтилен обладает рядом преимуществ, таких как термическая устойчивость, износостойкость, химическая устойчивость,



устойчивость к разрушению под напряжением, и множеством физических и химических свойств [2]. В настоящее время мировой объем выпуска труб из сшитого полиэтилена постоянно растет и в настоящий момент превышает 260 тыс. тонн [3].

Термическая и химическая стабильность сшитого полиэтилена создает сложности при переработке его отходов. Сшитая структура полиэтилена препятствует возможности экструзионной переработки данных отходов в отличие от отходов термопластов. Поэтому большинство отходов сшитого полиэтилена используется в качестве топлива (сжигание в печах) или подвергается захоронению [4,5].

Основой существующих направлений переработки сшитого полиэтилена является воздействие различных факторов на сшивки в сшитом полиэтилене, способных разрушить трехмерную сетчатую структуру тем самым изменить физико-химические свойства полимера.

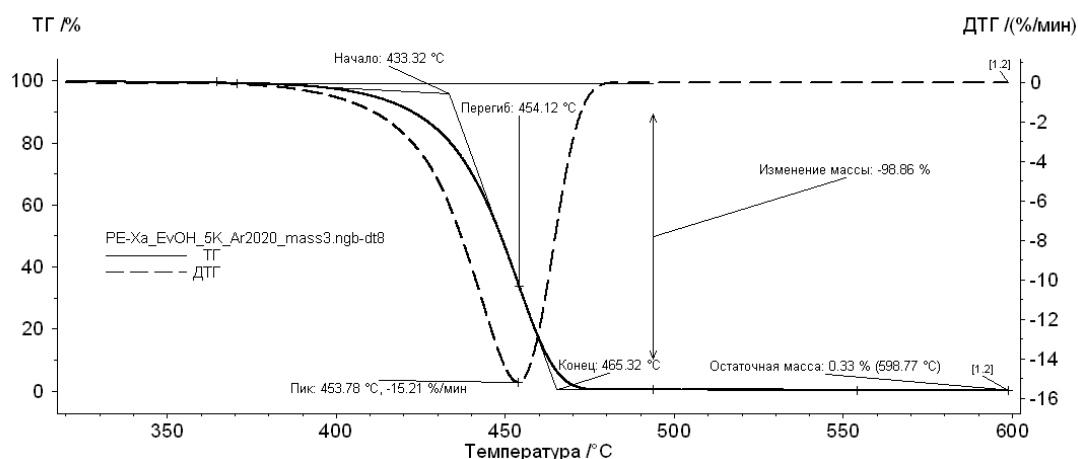
Термическое воздействие на сшивки в полимере осуществляется в процессах термического или термокаталитического крекинга сшитого полиэтилена, что приводит к образованию жидких продуктов, однако, следует отметить, селективное влияние на сшивки в полиэтилене посредством данных подходов труднодостижимо в силу наличия различных конкурирующих между собой реакций разрыва полимерной цепи [2].

Целью данной работе было исследование процесса термической деструкции сшитого полиэтилена и определение кинетических параметров (энергии активации и предэкспоненциального множителя). Было проведено термогравиметрическое исследование сшитого полиэтилена марки РЕ-Ха. Исследование проводилось с использованием термовесов TG 209 F1 Iris. Условия анализа: нагрев образца от 30 до 600°C с различной скоростью (2,5; 5; 7,5 и 10 К/мин) с последующей выдержкой 0,5 часа при температуре 600°C. Анализы проводились в атмосфере аргона со скоростью газа 40 мл/мин. Математическая обработка экспериментальных данных ТГА процесса пиролиза проводилась с использованием программного обеспечения «NETZSCH Proteus».

Термограмма процесса пиролиза сшитого полиэтилена при скорости нагрева 10 К/мин представлена на рисунке 1. Согласно полученным результатам процесс разложения протекает одностадийно. Процесс

разложения протекает в диапазоне температур 400-470 °С. В процессе пиролиза не происходит образования твердого углеродсодержащего продукта (остаточная масса около 0%).

Модель-назависимыми методами, по данным ТГ полученными при разной температуре, были определены кинетические параметры Аррениуса для процесса деструкции. Энергия активации составила  $250 \pm 11$  кДж/ моль. Определены кинетические параметры носят формальный характер, так как определены для всего процесса деструкции, а не для определенной реакции.



**Рис. 1.** Результаты термогравиметрического анализа

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 19-08-00188).*

#### Литература

- [1] Shan-Jun M., Jun Zh., Dong L., Hong-Yin Ch // Procedia Engineering. 2013. №52. P. 588 – 592.
- [2] Tamboli S. M., Mhaske S. T., Kale Indian D. D. // Journal of Chemical Technology. 2004. № 11. P. 853-864.
- [3] Характеристика мирового рынка PEX труб [Электронный ресурс]. 2019. – Режим доступа: [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=167](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=167).
- [4] Goto T., Yamazaki T., Sugeta T., Okajima I., Sako T. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. № 109(1) P. 144–151.
- [5] Marcilla A., Ruiz-Femenia R., Herna'ndez J., and Garci'a-Quesada J.C. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2006. № 76(1–2). P. 254–259.

## СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ НА ЦЕОЛИТЕ Y С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

*Костылева С.А., Артемьева А.С., Семенова Т.В., Григорьева Н.Г.,  
Кутепов Б.И.*

Костылева С.А., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. – Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Россия, г. Уфа, e-mail: [skostyleva\\_89@mail.ru](mailto:skostyleva_89@mail.ru)

Артемьева А.С., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. – Уфимский Государственный Нефтяной Технический университет, Россия, г. Уфа

Семенова Т.В., Кутепов Б.И. – ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», Россия, г. Уфа

Хинолин и его производные широко используются при получении ряда высокоэффективных лекарственных препаратов, обладающих антибактериальной, фунгицидной, антипаразитарной, противоопухолевой активностью [1]. На основе хинолинов производят ингибиторы коррозии, консерванты, растворители для смол, пеногасители в нефтеперерабатывающих предприятиях [2].

Для синтеза хинолинов предложены различные методы: Скраупа, Кнорра, Дебнера-Миллера, Фридлендера, Комба, Пфитцингера, Конрада-Лимпах [3], однако, большинство их характеризуется использованием в качестве катализаторов кислот или оснований, многостадийностью, жесткими условиями реакции, невысокими выходами.

Работы, в которых для синтеза производных хинолина в качестве катализатора использовали цеолиты, пока еще немногочисленны [4, 5].

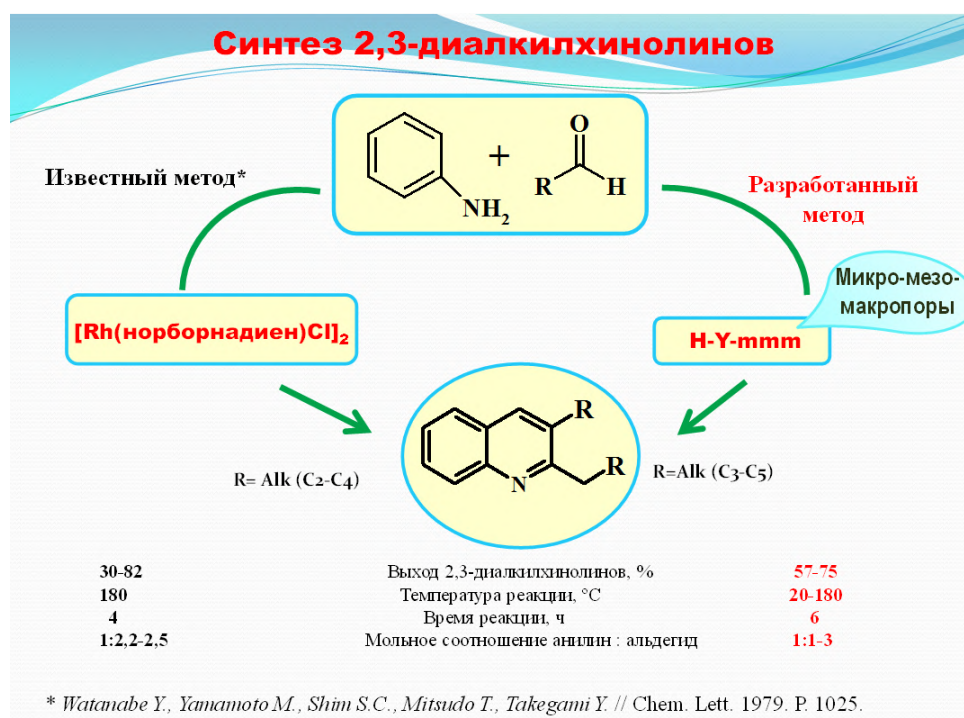
В связи с этим, поиск и разработка высокоэффективных гетерогенных катализаторов и на их основе способов синтеза хинолинов являются важными и актуальными задачами.

В Институте нефтехимии и катализа РАН разработан способ синтеза [6-9] гранулированного цеолита Y<sub>ммм</sub> ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.2$ ), пористая структура которого формируется не только из микропор, но и мезо- и макропор. Согласно данным РФА и значениям адсорбционных емкостей по парам  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , для цеолита H-Y<sub>ммм</sub> степень кристалличности составляет 93%. Удельная поверхность вторичной пористой структуры

цеолита Н-Үммм, определенная с помощью ртутной порометрии, составляет 12.1 м<sup>2</sup>/г. Объемы микро-, мезо- и макропор составляют 0.27; 0.15 и 0.15 см<sup>3</sup>/г, соответственно. Концентрация кислотных центров, измеренная методом термопрограммируемой десорбции аммиака, составляет 370 мкмоль/г и 460 мкмоль/г, что соответствует «слабым» и «сильным» кислотным центрам.

В данной работе приведены результаты изучения каталитических свойств цеолита Н-Үммм в синтезе диалкилхинолинов (**1а-в**) реакцией анилина с С<sub>3</sub>-С<sub>5</sub> альдегидами при 10-30% мас. катализатора, 25-350°C, мольном соотношении анилин : альдегид = 1:1-3.

Установлено, что основным продуктом этой реакции на цеолите Н-Үммм являются 2,3-диалкилхинолины с выходом 57-75% (схема). Селективность по 2,3-диалкилхинолинам увеличивается с повышением температуры реакции до 160°C, концентрации катализатора до 20 % мас. и мольного соотношения анилин : альдегид до 1: 2.



**Схема.** Реакция анилина с альдегидами в присутствии каталитической системы [Rh(норборнадиен)Cl]<sub>2</sub> и цеолита Н-Үммм.

#### Литература

- [1] Jain S., Chandra V., Jain P.K., Pathak K., Pathak D., Vaidya A. // Arab. J. Chem., 2016.
- [2] Ebenso E.E., Obot I.B., Murulana L.C. // Int. J. Electrochem. Sci. 2010. V. 5, P. 1574-1586.
- [3] Kouznetsov V.V., Mendez L.Y., Gomez C.M. // Curr. Org. Chem. 2005. V. 9. P. 141-161.

- [4] Lopez-Sanz J., Perez-Mayoral E., Prochazkova D., Martin-Aranda R.M., Lopez-Peinado A.J. // Top Catal. 2010. V. 53. I. 19-20. P. 1430-1437.
- [5] Brosius R., Gammon D., Van Laar F., van Steen E., Sels B., Jacobs P. // J. Cat. 2006. V. 239. I. 2. P. 362-368.
- [6] Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Narender N., Pavlov M.L., Kutepov B.I. // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 32581-32590.
- [7] Pavlov M.L., Travkina O.S., Khazipova A.N., Basimova R.A., Shavaleeva N.N., Kutepov B.I. // Pet. Chem. 2015. V. 55. P. 552-556.
- [8] Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Басимова Р.А., Эрштейн А.С., Шавалеева Н.Н. // Патент РФ №2540086. Способ получения гранулированного без связующего цеолита NaY. 2015. БИ №3.
- [9] Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С., Травкина О.С., Кутепов Б.И. // Патент РФ №2553876. Способ получения высокомолекулярного фужазита без связующих веществ. 2015.

## **ИЗОТОПНО-МЕЧЕННЫЕ РЕАГЕНТЫ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

***Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.***

*Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.* – Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, e-mail [ktv @list.ru](mailto:ktv@list.ru)

*Краснякова Т.В.* – Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, Луганск

Винилхлорид (ВХМ) является мономером многотоннажного полимерного продукта – поливинилхлорида – широко используемого в различных областях человеческой жизнедеятельности: медицине, электротехнике, автомобильной промышленности, строительстве и т.д. [1-4]. В странах Западной Европы производство ВХМ практически полностью ориентируется на сбалансированный процесс получения из этилена, включающий прямое хлорирование (на  $\text{FeCl}_3$ ) и/или оксихлорирование (на  $\text{CuCl}_2$ ) этилена с образованием дихлорэтана, и термическое разложение последнего с выделением ВХМ.

В странах с большими запасами каменного угля востребованным остается гетерогенно-каталитическое гидрохлорирование ацетилена. Традиционно катализатором является хлорид ртути на активированном угле. Реакция экзотермическая, протекает при повышенных температурах, вследствие чего сопровождается сублимацией высокотоксичной ртути. Экологические проблемы, обусловленные негативным воздействием на здоровье человека и значительным ущербом окружающей среде, побудили включить вопросы, связанные с использованием ртути при производстве ВХМ, в текст Минаматской конвенции по ртути [5]. Согласно конвенции, производство ВХМ должно быть освобождено от содержащих ртуть соединений уже к 2022 г. Такие требования побуждают разрабатывать новые экологически чистые каталитические системы.

Для целенаправленного поиска важно понимание механизмов реакций, протекающих на поверхности катализатора. Одним из способов изучения стадийных механизмов является использование изотопно меченых реагентов, позволяющих установить стереоселективность реакции, ее лимитирующую стадию и структуру переходного состояния [6].

Исходя из аналогии между гомогенным и гетерогенным катализом, механизм каталитического гидрохлорирования ацетилена можно представить следующей последовательностью стадий:

- $\pi$ -координация тройной  $C\equiv C$  связи к металлическому центру;
- хлорметаллирование  $\pi$ -координированного ацетилена внешним (в случае продукта *анти*-присоединения) или координированным (при образовании *син*-продукта) нуклеофилом с образованием  $\sigma$ -хлорвинильного производного металла;
- протодеметаллирование указанных промежуточных комплексов дает конечный продукт с сохранением стереохимии интермедиата.

Ранее с использованием дейтерированного хлористого водорода в реакции каталитического гидрохлорирования ацетилена на нанесенных палладиевых катализаторах нами было обнаружено [7] наличие двух маршрутов реакции – с образованием продуктов *син*- (*Z*) и *анти*-присоединения (*E*) хлористого водорода к ацетилену. Кроме того, заметное уменьшение наблюдаемой константы скорости реакции в присутствии  $DCl$  указало на наличие кинетического изотопного эффекта (КИЭ), равного

$1.3 \pm 0.6$ . Изотопный эффект, определенный из соотношения не содержащего дейтерий и монодейтерированного изотопмеров продукта  $\gamma = 2.8 \pm 0.3$ , существенно отличался от величины КИЭ. Следовательно, связь Н–Сl в молекуле хлористого водорода разрывается в двух стадиях каталитической реакции – хлорпалладирования (КИЭ) и протодеметаллировании ( $\gamma$ ). Указанные выше значения изотопных эффектов ранее были оценены без учета вклада маршрута *син*-присоединения на стадии хлорпалладирования и в предположении равенства изотопных эффектов протолиза промежуточных хлорвинильных комплексов палладия разной стереохимии.

Использование изотопно-меченого ацетилен  $C_2D_2$  в реакции с HCl позволило уточнить величину КИЭ и получить значения изотопных эффектов стадий прото(дейтеро)депалладирования с образованием продуктов *син*- и *анти*-присоединения. В докладе будет детально рассмотрена методика определения величин КИЭ и  $\gamma$ , на основании полученных данных предложены структуры переходных состояний стадий протодепалладирования.

#### Литература

- [1] L. Ciacci, F. Passarini, I. Vassura // *Resour. Conserv. Recycl.* 2017, № 123, P. 108–116.
- [2] P. Johnston, N. Carthey, G.J. Hutchings // *J. Am. Chem. Soc.* 2015, V. 137, №. 46, P. 14548–14557.
- [3] M.R. Flid // *Catalysis in Industry.* 2009, No. 1, P. 285.
- [4] X. Meng, Q. Ding, Q. Wang, L. Duan // *Energy Environ. Focus.* 2014, V. 3, №. 1, P. 37-44.
- [5] Minamata Convention on Mercury, URL: <http://www.mercuryconvention.org/> (дата обращения: 06.05.2019).
- [6] Л. Меландер, У. Сондерс Скорости реакций изотопных молекул; пер. с англ. М.: Мир, 1983, 344 с.
- [7] Т.В. Краснякова, Д.В. Никитенко, Е.В. Хомутова, С.А. Митченко // *Кинетика и катализ.* 2017, Т. 58, № 5, С. 551-558.

**ПАЛЛАДИЙ-КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА, ПОЛУЧЕННЫЕ  
ПИРОЛИЗОМ ОПИЛОК, ПРОПИТАННЫХ РАСТВОРОМ  
НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ**

*Клоков С.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И.,  
Исайкина О.Я., Тренихин М.В.*

Клоков С.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Исайкина О.Я. –  
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Российская  
Федерация, servadklovov@gmail.com

Тренихин М.В. – Омский государственный технический университет, Омск,  
Российская Федерация

Тренихин М.В. – Омский научный центр СО РАН, Омск, Российская Федерация

Гидродехлорирование (ГДХ) является одним из перспективных и экологически безопасных способов утилизации хлорорганических отходов. Катализаторы, содержащие наночастицы переходных металлов (Pd, Ni, Fe), высокоэффективны в ГДХ [1]. Ранее показано, что Pd/C [2] и Co/C [3], полученные пиролизом опилок, пропитанных раствором нитрата металла, эффективны в ГДХ хлорбензола, при этом природа активного компонента различается: в Pd/C – это Pd<sup>0</sup>, а в Co/C – CoO. Поэтому важно изучить механизм каталитического действия биметаллических катализаторов PdCo/C. В этой работе проведено сравнение образцов PdCo/C, Pd/C и Co/C, приготовленных указанным способом, в ГДХ ХБ. Характеристики полученных катализаторов приведены в табл. 1.

По данным низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, РФЭС и КР, углеродный материал в этих образцах схож по структуре с аморфным углеродом низкой степени активации. Присутствие Co при пиролизе способствует большей степени активации угля по сравнению с Pd.

По данным ТПВ H<sub>2</sub> и РФЭС, более 89% Pd в катализаторах присутствует в восстановленной форме (Pd<sup>0</sup>), тогда как кобальт - в окисленной форме (CoO). По данным ПЭМ, металлсодержащие частицы расположены как на поверхности, где они покрыты тонкой углеродной оболочкой толщиной 1 нм и менее, так и в объеме углеродного материала.



Расчетные значения межплоскостных расстояний для частиц Pd составили 2.26-2.37 Å. Повышенное значение межплоскостных расстояний (2.34-2.37 Å) может быть связано с образованием  $\text{PdC}_x$  на поверхности частиц Pd. В образце  $\text{PdCo}(0.7)/\text{C}$  найдены частицы с межплоскостным расстоянием 2.36-2.41 Å, что характерно для  $\text{PdCoO}_2$  и свидетельствует о вероятности более близкого контакта двух металлов в  $\text{PdCo}(0.7)/\text{C}$  по сравнению с  $\text{PdCo}(1.1)/\text{C}$ .

Таблица 1. Характеристики катализаторов PdCo/C

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание Pd, масс.% (AAC)	Содержание Co, масс.% (AAC)	$d_n^*$ , нм (ПЭМ)
Pd/C	$148 \pm 15$	0.56	-	3.7
$\text{PdCo}(1.1^{**})/\text{C}$	$210 \pm 21$	0.85	0.77	6.5
$\text{PdCo}(0.7^{**})/\text{C}$	$164 \pm 16$	1.07	1.48	4.1
Co/C	$261 \pm 26$	-	1.30	3.9

\* приведен средний диаметр всех металлсодержащих частиц.

\*\* массовое соотношение Pd:Co

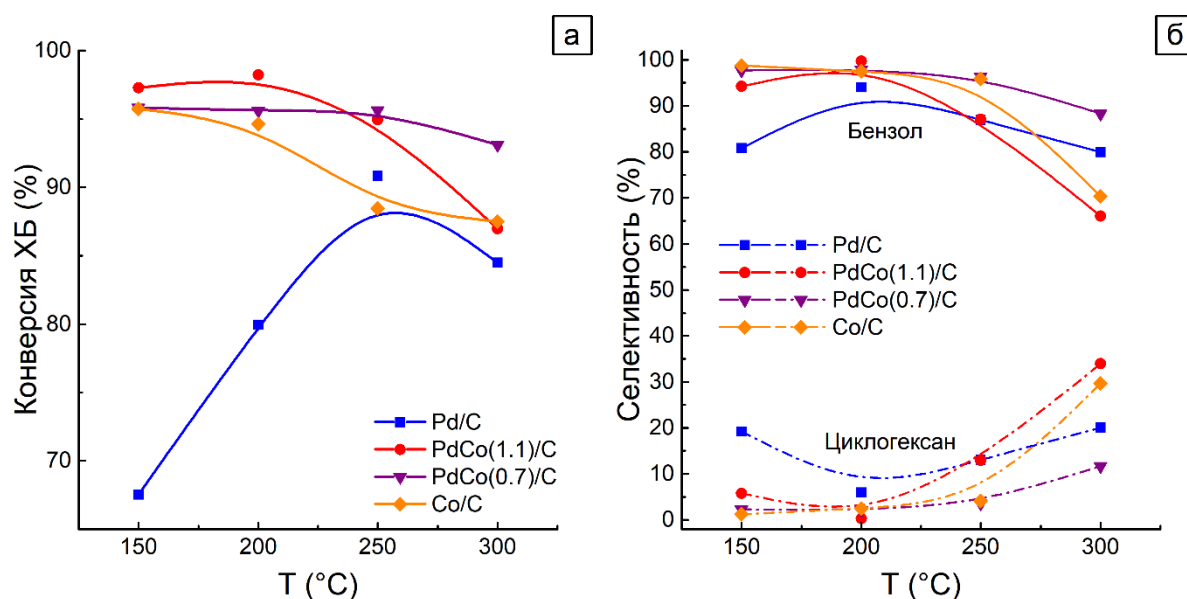


Рис. 1. Зависимость а) конверсии хлорбензола от температуры, б) селективности по бензолу и циклогексану от температуры

Катализаторы испытывали в газофазном ГДХ хлорбензола в проточном реакторе с неподвижным слоем в диапазоне 150-300 °C в течение 18-20 ч. Все образцы проявили активность с образованием бензола и циклогексана,

при 150-200°C конверсия ХБ выше на Со-содержащих системах. Повышенная эффективность PdCo/C по сравнению с Pd/C и Со/C может быть объяснена совместным действием Pd<sup>0</sup> и СоО и вкладом биметаллических частиц PdCoO<sub>2</sub>.

По данным РФЭС, после каталитических испытаний наблюдается хлорирование металлов в образцах и разрушение углеродной оболочки под воздействием образующегося HCl. В биметаллических катализаторах кобальтсодержащие частицы хлорируются легче, чем палладийсодержащие.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00785*

#### Литература

- [1] M.A. Keane // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 800-821.
- [2] S.V. Klokov, E.S. Lokteva, E.V. Golubina et al. // Catalysis Communications. 2016. V. 77. P. 37-41.
- [3] S.V. Klokov, E.S. Lokteva, E.V. Golubina et al. // Applied Surface Science. 2019. V. 463 P. 395-402.

## **ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ VICUVOX НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

***Князева Е.И., Михаленко И.И., Пылинина А.И., Ахмедова Л.С.***

Российский университет дружбы народов, Россия, Москва, [knyazeva-ei@rudn.ru](mailto:knyazeva-ei@rudn.ru).

Плазмохимическая обработка (ПХО) является эффективным способом модификации материалов с получением разнообразных свойств поверхности. Это преимущество используется при активации гетерогенных катализаторов и адсорбентов. В ряде случаев ПХО приводит к многократному повышению активности катализаторов, обусловленному изменением природы их активных участков [1]. Целью данной работы было изучение влияния ПХО в кислороде на каталитическую активность

медьсодержащих перовскитов (BICUVOX) состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$  ( $x=0,00$ ;  $0,04$ ;  $0,06$ ;  $0,16$ ) в превращениях изобутанола.

Исследуемые системы были получены на кафедре неорганической химии РУДН методом твердофазного синтеза и детально изучены с применением методов ДТА, РФА и ИКС [2]. В исследуемом ряду составов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11-\delta}$  были представлены  $\alpha$ -фаза ( $x=0,00$ ;  $0,04$ ;  $0,06$ ) и  $\gamma$ -фаза ( $x=0,16$ ). ПХО проводили в тлеющем разряде кислорода в вакуумной проточной установке с использованием переменного тока частотой 50 Гц. Реактор откачивали до остаточного давления  $10^{-4}$  мм рт.ст., ток разряда 200 мА, напряжение между электродами 1,4 кВ. Обработку проводили в течение 45 мин при 433 К. Каталитические опыты проводили на установке проточного типа с хроматографическим анализом веществ (газ-носитель – гелий, детектор – ДИП, разделение на колонке с фазой Порапак-Q при температуре 125°C).

На исходной поверхности протекает две реакции – дегидрирование и дегидратация изобутанола с селективностью по альдегиду до 85% [3]. ПХО в кислороде приводит к полной дезактивации центров дегидратации, и изобутанол превращается в альдегид со 100%-ной селективностью. После ПХО в тлеющем разряде кислорода конверсия спирта в реакции дегидрирования катализаторов  $\alpha$ -фазы возрастает в  $\sim 1,7$  раза по сравнению с исходными образцами (табл.). В случае высокопроводящей  $\gamma$ -модификации активирующего действия плазмы нет – активность после ПХО, напротив, снижается.

Влияние состава и структуры BICUVOX на эффект ПХО видно по разности  $E_a^{C=O}$  реакции дегидрирования  $\Delta E_a = E_{a,\text{ПХО}} - E_{a,\text{исх}}$ , которая возрастает в ряду  $x_{\text{Cu}}=0,04(-24) \rightarrow 0,06(-8) \rightarrow 0,16(+54 \text{ кДж/моль})$ , что указывает на уменьшение прочности связи реагента с активным центром BICUVOX при увеличении  $x_{\text{Cu}}$ . Эффект активации катализатора имеет место у первоначально неактивного образца с  $x_{\text{Cu}} = 0,04$ , и он связан с появлением центров с увеличенной теплотой адсорбции спирта  $Q$ . Для активной  $\gamma$ -фазы результат обратный – рост  $E_a^{C=O}$ , уменьшение  $Q$  и снижение активности. Близость характеристик, полученных для образцов  $\alpha$ -фазы, включая двойной ванадат, говорит о том, что ПХО главным образом влияет на состояние структурообразующей матрицы с элементами висмут, кислород, ванадий. Присутствие малых количеств меди не изменяет этот эффект.

**Таблица.** Активность  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$  в реакции дегидрирования изобутанола до и после ПХО в кислороде

$X_{\text{Cu}}$	$S_{623\text{ К}}, \%$	$W_{623\text{ К}}, \%$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$-\ln N_0$
<b>Исходная поверхность</b>				
0.04 ( $\alpha$ )	100	11	<b>60</b>	11.3
0.06 ( $\alpha$ )	100	9	<b>58</b>	12.1
0.16 ( $\gamma$ )	81	58	<b>8</b>	15.7
<b>После ПХО в <math>\text{O}_2</math></b>				
0.04 ( $\alpha$ )	100	28	<b>36</b>	14.6
0.06 ( $\alpha$ )	100	29	<b>50</b>	11.2
0.16 ( $\gamma$ )	100	34	<b>62</b>	8.5

Таким образом, после ПХО в тлеющем разряде  $\text{O}_2$  наиболее активного катализатора  $\text{BiCuVOX}$  в случае  $\alpha$ -фазы выход альдегида увеличивается в 2-3 раза при 100% селективности.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00928.*

#### Литература

- [1] A.I. Pylinina, E.I. Povarova, I.I. Mikhaleenko, T.V. Yagodovskaya: Russian Journal of Physical Chemistry A, Vol.87, No. 6, 2013, p. 929–934.
- [2] Мурашева В.В., Полетаева Н.А., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. и др. // Журн. Неорг. Химии. 2010. Т. 55. №12. С. 1-8.
- [3] Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И. // Журнал Физической химии. 2013. Т. 87, № 4. С. 579-583.

## **ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

***Косивцов Ю.Ю., Маркова М.Е., Гавриленко А.В., Степачёва А.А.,  
Сульман Э.М.***

Косивцов Ю.Ю., Маркова М.Е., Гавриленко А.В., Степачёва А.А., Сульман Э.М. - Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь, e-mail a.a.stepacheva@mail.ru.

Маркова М.Е. - Тверской государственный университет, Россия, Тверь.

Современные тенденции в химической промышленности требуют разработки высокоактивных и стабильных катализаторов для различных процессов. Наночастицы металлов являются одним из наиболее перспективных катализаторов, участвующих в большинстве реакций (гидрирование, окисление, гидроформилирование и др.), особенно в процессах, чувствительных к размеру [1]. Такие нанокатализаторы характеризуются уникальными свойствами (высокая площадь поверхности, высокая поверхностная энергия) и повышенной реакционной способностью [2]. Однако основной проблемой наночастиц металлов является быстрая агрегация. Для решения этой задачи используются два основных направления: (i) поиск высокоэффективных стабилизаторов и (ii) разработка новых методов синтеза.

Широко используемые методы синтеза катализаторов имеют многочисленные недостатки: наночастицы металлов характеризуются широким распределением частиц по размерам, неоднородностью каталитически активной фазы, низкой дисперсностью.

Использование перегретой воды в синтезе катализаторов (так называемый гидротермальный синтез) позволяет получать ультрадисперсные оксиды металлов или наночастицы металлов из неорганических солей [3]. Прекурсор металла подвергается гидролизу с образованием гидроксида металла, который затем превращается в оксид металла или металлические частицы. Полученные каталитические системы характеризуются высокой кристалличностью, наноразмерностью и равномерным распределением активной фазы.

В данной работе проводилось исследование структуры моно- и биметаллических полимерных катализаторов, синтезированных гидротермальным методом. Для определения процессов, протекающих в процессе гидротермального синтеза, исследованы как пористая структура носителя, так и состав активной фазы.

Для анализа структуры катализатора были проведены измерения пористости, термостабильности, размера частиц активной фазы и состава поверхности (Табл. 1).

Анализ пористой структуры катализаторов показал, что гидротермальная обработка носителя приводит к образованию мезопор со средним диаметром 20-100 нм, по сравнению с исходным полимером со средним диаметром микропор 4-6 нм. Площадь поверхности носителя после обработки в гидротермальных условиях незначительно уменьшается, при этом осаждение металлов на поверхности полимерного носителя в гидротермальных условиях не приводит к значительному снижению площади поверхности. Это свидетельствует о равномерном распределении активной фазы на внутренней и внешней поверхности полимера и отсутствии закупорки пор частицами активной фазы. Равномерное распределение частиц активной фазы было также подтверждено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Примечательно, что восстановление катализатора не приводит к агрегации частиц, что свидетельствует о стабильности активной фазы.

Исследование состава поверхности показало, что при гидротермальном синтезе на поверхности полученных катализаторов отсутствуют типичные атомы-загрязнители (S, Cl, N), которые являются каталитическими ядами. Состав активной фазы синтезированных катализаторов представлен окисленными формами металлов (смешанными оксидами и гидроксидами).

**Табл. 1. Результаты физико-химического анализа катализаторов**

Образец	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /Г	S <sub>пов</sub> , м <sup>2</sup> /Г	D <sub>пор</sub> , нм	C <sub>Ме</sub> , ат. %	Соединение металла	D <sub>ср</sub> , нм
MN-270	0.97	1400	3.5	-	-	-
MN-270ГТ	0.99	1200	5, 20-100	-	-	-
Ni-MN-270	0.98	1100	5, 20-100	6.1	NiOOH	5.2
Co-MN-270	0.98	1100	5, 20-100	6.9	Co(OH) <sub>2</sub>	4.8
Ni-Co-MN-270	0.97	1050	5, 20-100	6.0	NiOOH, Co(OH) <sub>2</sub>	5.5

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты 17-08-00609, 19-08-00318, 19-19-00490).*

#### Литература

- [1] Erkey C., Supercritical Fluids & Organometallic Compounds, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2011.  
 [2] Zhang Y., Erkey C. // Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. P. 252–267.  
 [3] Lester E., Blood P., Denyer J., Giddings D., Azzopardi B., Poliakoff M. // Journal of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 37. P. 209-214

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

**Кунин А.В.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет", Россия, г. Иваново, [kunin\\_av@isuct.ru](mailto:kunin_av@isuct.ru)

Метод селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком получил широкое распространение для очистки выхлопных газов в производстве слабой азотной кислоты по схеме УКЛ-7-71. Этот процесс осуществляется на алюмованадиевом и алюмованадиевомарганцевом катализаторах марок АВК-10 и АВК-10М. Данные катализаторы после дезактивации содержат достаточно большие

количества ценных компонентов (до 15% оксидов ванадия в пересчете на  $V_2O_5$  и до 1% оксидов марганца в пересчете на  $MnO_2$ ). Поэтому вопрос регенерации и вторичного использования этих контактов следует считать весьма актуальным.

В работе рассмотрены вопросы, посвященные исследованию и разработке основных технологических операций регенерации алюмованадиевых катализаторов методами экструзионного формования и таблетирования. Установлено, что основными причинами, вызывающими дезактивацию, являются загрязнение поверхности веществами, не являющимися каталитически активными в данном процессе, а также частичное снижение прочности за счет образования микротрещин. В качестве начального этапа регенерации рассмотрен процесс измельчения катализатора в шаровой и роliko-кольцевой вибрационной мельницах. Показано, что при обработке контакта в шаровой мельнице изменение его субструктурных характеристик не происходит. При активировании же в вибромельнице размер первичных частиц уменьшается с 19 до 11 нм, а значения среднеквадратичной микродеформации возрастают с 0,7 до 0,85 %. Определены основные структурно-механические и реологические свойства формовочных масс. Отмечено, что при регенерации данного контакта методами экструзионного формования использование шаровой мельницы невозможно, так как в этом случае при прохождении массы через фильеру происходит ее расслоение (отделение жидкой фазы от твердой). Определена каталитическая активность регенерированного катализатора в процессе СКВ оксидов азота аммиаком. Показано, что максимальная степень превращения  $NO_x$  на регенерированном контакте достигается при 300°C и составляет 90,7%.



## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА

*Курникова А.А., Иванова Т.А., Ильин А.П.*

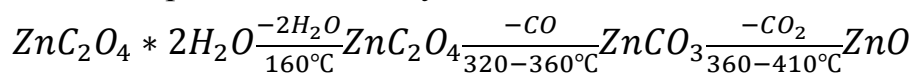
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
stasya,hjelm@mail.ru

Оксид цинка находит широкое применение в химической, электронной, медицинской, фармацевтической, косметической и других областях промышленности, а также для создания устройств отображения информации, солнечных батарей, гибких экранов, световых панелей, газовых сенсоров, самоочищающихся поверхностей и бактерицидных покрытий. В связи с перспективностью применения ультрадисперсных частиц оксида цинка существует необходимость в создании и разработке методов их синтеза. В последние годы значительно возрос интерес исследователей к оксидным наноматериалам, полученным термолизом оксалатов металлов, что связано с обнаружением у них необычных физических и химических свойств. Оксалаты металлов обычно получают методом осаждения оксалата аммония из растворов хлоридов или сульфатов. Однако данный метод имеет ряд недостатков: многостадийность процесса, загрязнение продукта хлоридами или сульфатами. В связи с этим в данной работе был исследован процесс растворения порошка металлического цинка раствором щавелевой кислоты в условиях ультразвуковой обработки частотой 22 кГц. Установлено, что в результате 30 минут обработки с последующим выпариванием раствора степень растворения достигает 95-97% при массовом соотношении  $\text{Zn}:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}=1:2$ . Установлено, что при растворении образуется дигидрат оксалата цинка:



Методом синхронного термического анализа изучен процесс термолиза дигидрата оксалата цинка. На термограмме полученного продукта имеются 2 эндотермических и 2 экзотермических эффекта. Первый эффект при температуре 160°C соответствует дегидратации исходного продукта с образованием безводного оксалата цинка  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ . В области второго эффекта в температурном интервале 320-360°C протекают два процесса.

При этом эндотермический эффект разложения оксалата цинка с выделением СО перекрывается экзотермическим эффектом окисления монооксида углерода до диоксида углерода. При дальнейшем повышении температуры в интервале 360-410°C протекает термолиз продукта с выделением диоксида углерода с одновременным экзотермическим процессом восстановления образовавшегося оксида цинка до металлического цинка. Таким образом, в процессе нагревания дигидрата оксалат цинка протекают эндотермические процессы разложения с выделением СО и СО<sub>2</sub> и экзотермические – окисление СО до СО<sub>2</sub> и восстановление диоксида цинка до металлического цинка. Процесс термолиза можно представить следующей схемой:



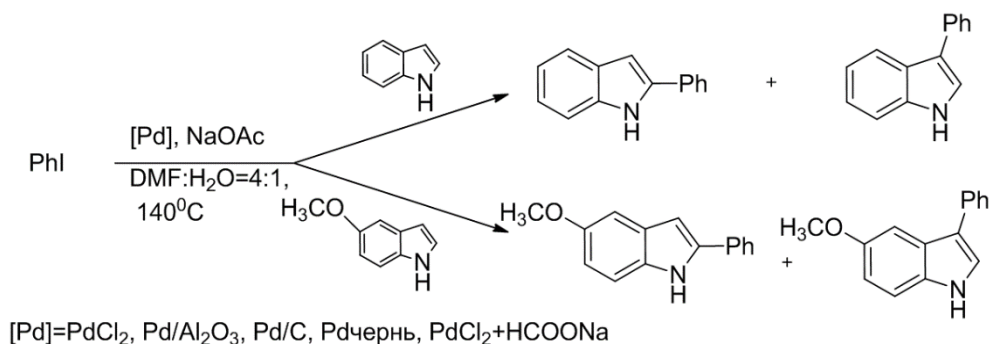
## ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО С-Н АРИЛИРОВАНИЯ ИНДОЛА АРИЛГАЛОГЕНИДАМИ

*Ларина Е.В., Курохтина А.А., Ярош Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.*

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», Россия, Иркутск, e-mail [kurokhtina@chem.isu.ru](mailto:kurokhtina@chem.isu.ru)

Реакция прямого С-Н арилирования гетероароматических соединений, как и другие представители семейства катализируемых соединениями палладия реакций сочетания арилгалогенидов, характеризуется одновременным присутствием в реакционной системе нескольких растворенных и гетерогенных форм катализатора, образующихся вне зависимости от природы используемого прекурсора (растворимый или гетерогенный нерастворимый). При этом протекающие параллельно основной каталитической реакции процессы взаимопревращений этих форм значительно усложняют задачу определения их роли в катализе, что приводит к существованию в литературе диаметрально противоположных точек зрения о реализации гомогенного или гетерогенного механизмов процесса.

Ранее нами был предложен метод различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа, базирующийся на исследованиях дифференциальной селективности путем анализа так называемых фазовых траекторий реакции [1]. Исследования закономерностей дифференциальной селективности реакции прямого C-H арилирования были проведены в условиях конкуренции пары однотипных субстратов – индола и 5-метоксииндола при варьировании параметров проведения процесса, влияющих на состав и строение различных форм палладия. Многолетние исследования процессов превращений палладиевых катализаторов в ходе реакций сочетания показывают, что в условиях использования т.н. «безлигандных» каталитических систем варьирование природы и количества предшественника катализатора (растворимый или нанесенный на нерастворимую подложку), а также использование добавок соединений-восстановителей приводит к формированию одних и тех же молекулярных комплексов палладия в растворе (стабилизированных молекулами субстрата и/или растворителя, а также эндогенными галогенид-ионами, образующимися в результате конверсии исходного арилгалогенида), в то время как размер и/или форма формирующихся гетерогенных частиц палладия (наноразмерных и более грубодисперсных) оказываются различными [2]. Фазовые траектории реакции, построенные по суммам образующихся из каждого из конкурирующих индолов региоизомерных продуктов (рис. 1), оказывались чувствительными к варьированию природы используемого предшественника катализатора, а также к применению добавок восстановителей. Поскольку величина дифференциальной селективности, в отличие от каталитической активности, не зависит от количества активного катализатора, а определяется исключительно его природой, полученные данные указывают на различную природу формирующихся каталитически активных частиц, которыми, в соответствии с приведенными выше рассуждениями, являются одна или несколько формирующихся в условиях процесса гетерогенных форм палладия.



**Рис. 1.** Схема реакции конкурентного C-H арирования индола и 5-метоксииндола иодбензолом.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-29-10731 офи\_м*

#### Литература

- [1] Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // Cat. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 3439-3457.  
 [2] Eremin D.B.; Ananikov, V. P., Understanding Active Species in Catalytic Transformations: from Molecular Catalysis to Nanoparticles, Leaching, "Cocktails" of Catalysts and Dynamic Systems. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 2-19.

## РЕГЕНЕРАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

**Лебедев М.А., Горянская В.А., Гришин И.С., Сайфуллин А.И.**

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[suske-demon@bk.ru](mailto:suske-demon@bk.ru)

В настоящее время *каталитические процессы* составляют основу химической технологии. Одним из основных и общих недостатков данных процессов является необходимость в утилизации отработанных катализаторов, которые в ряде случаев представляют существенную угрозу для окружающей среды из-за содержащихся в них токсичных соединений. На примере конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. В промышленности процесс паровой конверсии СО является двухстадийным процесс. На первой стадии превращение СО протекает при высоких температурах 350-450 °С на железохромовом катализаторе, а на второй

стадии при низких температурах 170-250 °С на Cu-Zn-Al-Cr оксидном катализаторе. Однако со временем происходит снижение активности катализаторов из-за нарушения своей пористой структуры, т.е. из-за уменьшения удельной поверхности. Из-за присутствия в железохромовом катализаторе оксида хрома (III) его захоронение нежелательно, т.к. в основном его проводят в специальных железобетонных бункерах, которые со временем, под действием атмосферных явлений стареют и разрушаются. Вследствие этого возникает необходимость в его регенерации для повторного использования.

В данной работе предлагается способ регенерации железохромового катализатора в присутствии щавелевой кислоты под акустическим и механическим воздействием в присутствии диспергирующих добавок. При выполнении работы применялись такие методы исследований как рентгенофазовый, рентгеноструктурный, синхронный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Установлено, что удельная поверхность отработанного катализатора составляет 13,2 м<sup>2</sup>/г. При проведении его регенерации щавелевой кислотой происходит увеличение удельной поверхности до 50,69 м<sup>2</sup>/г, а при добавлении порошка металлического железа (ПЖ) марки ПЖР-3 к этой системе поверхность развивается уже до 168,1 м<sup>2</sup>/г. В случае с серым чугуном марки 12-28 удельная поверхность составляет 159,1 м<sup>2</sup>/г. Увеличение удельной поверхности можно объяснить образованием оксалата железа, его растворением, растворением самого оксида железа, чистого железа под акустическим и механическим воздействием на систему, при котором частицы истираются друг о друга. На рентгенограммах данных образцов присутствуют рефлексy маггемита ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Дальнейшие исследования будут связаны с подбором основных компонентов и добавлением их к полученным образцам, для того чтобы катализатор не изменял свой промышленный состав, а также на исследование их активности.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ, проект 3.1371.2017/4.6. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ Zr-Mn-Ce-O И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

*Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Симакина Е.А.*

Либерман Е.Ю., Симакина Е.А., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, [el-liberman@mail.ru](mailto:el-liberman@mail.ru)

Клеусов Б.С., ООО «НИИГрафит», Россия, Москва, [kleu-boris@yandex.ru](mailto:kleu-boris@yandex.ru)

Церийсодержащие твердые растворы является ключевым компонентом современных катализаторов детоксикации газовых выбросов. Представляют интерес нанодисперсные материалы  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ . Однако существенным недостатком является недостаточно высокая термическая стабильность. Известно, что введение в состав материалов диоксида циркония позволяет повысить их термическую стабильность. В данной работе рассматривается синтез и исследование каталитической активности Zr-Mn-Ce-O в реакции окисления монооксида углерода.

Растворы нитратов церия, цирконила и ацетата марганца смешивали в мольном соотношении Mn:Ce = 50:50 и Mn:Ce:Zr = 45:45:10. Соосаждение компонентов проводили 5%-ным раствором гидроксида аммония в присутствии пероксида водорода (30 % масс.) при соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{Mn}+\text{Ce}+\text{Zr})$  равным 1. Процесс проводили при постоянном перемешивании при температуре 40°C и pH среды 9-10. Осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 1 часа. Затем фильтровали на вакуум-фильтре, промывали, сушили при температуре 100°C в течение 20 часов и прокаливали при температурах 500°C в течение 2 часов. Для исследования влияния термического старения образцы выдерживали при температуре 800 С в течение 3 часов в атмосфере воздуха. Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на установке NOVA 1200e. Исследование элементного состава образцов проводили рентгенофлуоресцентным методом с помощью прибора X-MAXINCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания) в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Фазовый состав катализаторов изучали методом рентгеновской дифракции на установке

Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) с монохроматическим  $\text{CuK}\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) с шагом  $0,01^\circ$ . Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления CO определяли проточным методом. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): оксид углерода (II) – 4,1; кислород – 8,0; азот – 87,9. Испытания проводили при объемной скорости газовой смеси  $1800 \text{ ч}^{-1}$  в интервале температур  $100\text{--}500^\circ\text{C}$ .

На основании исследований, проведенных методом рентгеновской дифракции, установлено, что синтезированные материалы содержат фазы:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Следует отметить, что для всех образцов преобладающей фазой является диоксид церия, который содержится в образцах превышающих заданное условиями эксперимента (50% мол.). Так, для  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$  содержание  $\text{CeO}_2$  составляет 64,4 и 65,5 мол.% соответственно. Наблюдаемое повышенное содержание фазы диоксида церия обусловлено образованием твердого раствора на основе его кристаллической решетки. Проведение температурной выдержки при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 3 часов приводит к увеличению содержания фазы диоксида церия для  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  до 83 и для  $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$  до 85 мол.%, что, по-видимому, является результатом усиления термодиффузионных процессов, приводящих к дальнейшему проникновению ионов Mn в кристаллическую решетку диоксида церия.

Синтезированные образцы имеют агломерированную структуру мозаичного типа. Форма частиц близка к сферической. Для образцов, прокаленных при  $500^\circ\text{C}$ , размер частиц примерно одинаков и составляет 8–10 нм. После температурной выдержки частицы  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  увеличились до 30 нм, в то время как частицы  $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$  до 20–25 нм.

Материалы имеют развитую удельную поверхность и обладают высокой пористостью. Так, для  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  величина удельной поверхности составляет  $121 \text{ м}^2/\text{г}$ , пористость –  $0,225 \text{ см}^3/\text{г}$ . Цирконийсодержащий образец  $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$  имеет более высокие величины удельной поверхности и пористости –  $155 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,547 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно, что, по-видимому, обусловлено образованием более дефектной структуры в результате введения в кристаллическую решетку ионов  $\text{Zr}^{4+}$ . Для материала  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  характерна высокая активность в процессе спекания, и после выдержки при

температуре 800 °С в течение 3 часов происходит значительное снижение удельной поверхности до 23 м<sup>2</sup>/г и пористости до 0,017 см<sup>3</sup>/г. В то время как для ZrO<sub>2</sub>-MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> удельная поверхность и пористость снизились до 41 м<sup>2</sup>/г и 0,02 см<sup>3</sup>/г.

Синтезированные материалы проявляют высокую активность в реакции окисления СО. Так, для образцов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> 50%-ная конверсия наблюдается при температуре 70 °С, 90%-ная конверсия – при 89 °С. Добавка циркония приводит к повышению температуры окисления: T<sub>50%</sub> - 100 °С, T<sub>90%</sub> - 129 °С. Однако для образцов, подвергнутых термическому старению, наблюдается обратная тенденция. Материал, содержащий цирконий, оказывается активнее бикомпонентной системы, что указывает на более высокую термическую стабильность цирконийсодержащих образцов.

## **ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПРОПИТОЧНОГО РАСТВОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ**

*Логинова А.Н., Круковский И.М., Морозова Я.В., Свидерский С.А.,  
Купцов А.Х., Фадеев В.В.*

ООО «РН-ЦИР», Москва, Ленинский пр-т, 55/1, стр. 2., [Research-Centre@rn-rdc.ru](mailto:Research-Centre@rn-rdc.ru)

Одним из современных подходов к повышению активности катализаторов гидроочистки нефтяных фракций является направленное создание предшественников активной фазы на стадии пропитки носителей водорастворимыми соединениями Ni(Co) и Mo(W). Эти приемы можно разделить на несколько направлений, среди которых наибольшее распространение получили введение в раствор стабилизаторов различной химической природы [1, 2] и использование биметаллических комплексных соединений Ni(Co)-Mo [3].

В ходе адсорбции ряда комплексов на носителе сохраняется их структура [3], благодаря чему стало возможным сульфидирование катализаторов без предварительной прокалки, что не только упростило их приготовление, но и повысило активность. Использование



комплексобразователей при получении катализаторов гидроочистки обеспечивает высокую однородность пропитки даже при высоком содержании в растворе вносимых компонентов.

Для оценки влияния стабилизаторов пропиточного раствора на формирование катализаторов гидроочистки методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) изучена глубина взаимодействия пропиточного раствора с носителем – гранулированным оксидом алюминия. Для пропитки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовали водные растворы, содержащие парамолибдат аммония (ПМА), нитрат кобальта (Co) либо никеля (Ni) и стабилизатор. В качестве стабилизаторов взяты винная (TAR), лимонная (CIT), яблочная (MAL) и азотная ( $\text{HNO}_3$ ) кислоты и пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Пропитку носителя проводили тремя способами: по влагоемкости, по влагоемкости с выдержкой во влажной атмосфере в течение 24 ч и под вакуумом с трехкратным избытком раствора. Пропитанные образцы высушивали при  $60^\circ\text{C}$ . Всего было получено 24 образца, имеющих одинаковый расчетный состав: 10% масс.  $\text{MoO}_3$ , 2,5% масс.  $\text{Ni}(\text{Co})\text{O}$ , остальное –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Спектры КР получены для предварительно измельченных образцов, спрессованных в таблетку. Для количественного анализа использован прием введения внутреннего эталона интенсивности, быстрого лазерного сканирования поверхности таблеток и усреднения спектров КР. Фактическое содержание элементов определено методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

По данным КР нами установлено, что в ходе пропитки происходит взаимодействие между ПМА и носителем, глубина которого определяется природой стабилизатора. Наиболее однородное нанесение соединений  $\text{Ni}(\text{Co})$  и Mo достигается при использовании в качестве стабилизаторов лимонной и яблочной кислот. Использование винной кислоты приводит к неоднородному и неполному нанесению компонентов.

Аммонийная соль гетерополианиона  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ , который образуется при частичном растворении оксида алюминия под действием Mo-содержащего раствора, обладает малой растворимостью и образует осадок на поверхности гранул носителя. Это приводит к неоднородной пропитке и образованию каталитически малоактивной фазы  $\text{MoO}_3$  в ходе

последующей термической обработки [2, 5]. Использование стабилизаторов частично препятствует этому нежелательному явлению.

В настоящей работе впервые выполнена количественная оценка степени взаимодействия соединений молибдена с оксидом алюминия при использовании в качестве стабилизаторов лимонной и яблочной кислот. Для этой цели по данным КР определено содержание  $\text{MoO}_3$ , находящегося в форме  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ . В случае пропитки по влагоемкости эта величина составляет 0,3-1,6% масс., что соответствует 3 – 17 % от общего количества введенного пропиткой  $\text{MoO}_3$ . При пропитке по влагоемкости с выдержкой во влажной атмосфере в течение 24 ч и пропитке под вакуумом содержание  $\text{MoO}_3$  в виде  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  составило 3,2-5,0 % масс (25 – 40% от общего количества  $\text{MoO}_3$ ). Найденная в последнем случае величина соответствует монослойному покрытию поверхности оксида алюминия, получаемому равновесной пропиткой гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  раствором парамолибдата аммония [4].

#### Литература

- [1] Логинова А.Н., Круковский И.М., Морозова Я.В., Сви́дeрский С.А., Фадеев В.В. // Патент РФ 2660904. 2018. ПАО «НК Роснефть».
- [2] Rochet A., Baubet B., Moizan V., Devers E., Hugon A., Pichon C., Payen E., Briois V. // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. N. 42. P. 23928–23942.
- [3] Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Chesalov Y.A., Litvak G.S., Noskov A.S. // Catalysis Today. 2010. V. 149. N 1-2. P. 19–27.
- [4] Lamonier C., Soogund D., Mazurelle J., Blanchard P., Guillaume D., Payen E. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2006. V. 162. P. 713-720.
- [5] Bergwerff J.A., van de Water L.G.A., Visser T., de Peinder P., Leliveld B.R.G., de Jong K.P., Weckhuysen B.M. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1998. V. 94. P. 937-940.

## КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРУЕМОГО ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДОМ ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{B}(\text{OH})_3$

*Любимова А.К., Безбожная Т.В., Лобачев В.Л.*

Государственное учреждение “Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко”, Украина, Донецк, e-mail: [annasigaeva14@gmail.com](mailto:annasigaeva14@gmail.com)

Дизайн новых систем для быстрого селективного окисления  $\text{RSR}'$  включает решение двух основных задач: 1) замена широко используемых для утилизации сульфидов токсичных и агрессивных производных хлорноватистой кислоты,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Br}_2$  и 2) выбор растворителей, позволяющих существенно повысить растворимость малорастворимых сульфидов и сохранить высокую скорость их окисления.

Одним из наиболее экологически чистых и дешевых окислителей является пероксид водорода, который, однако, проявляет низкую реакционную способность в реакциях  $\text{RSR}'$ . Перспективными путями активации  $\text{H}_2\text{O}_2$  являются превращение его в активные пероксокислоты или генерирование на его основе гидроксильных радикалов. Недавно было показано [1], что борная кислота,  $\text{B}(\text{OH})_3$ , является эффективным активатором  $\text{H}_2\text{O}_2$  в окислении диэтилсульфида ( $\text{Et}_2\text{S}$ ). Каталитический эффект  $\text{B}(\text{OH})_3$  обусловлен промежуточным образованием монопероксобората (MPB), и дипероксибората (DPB).

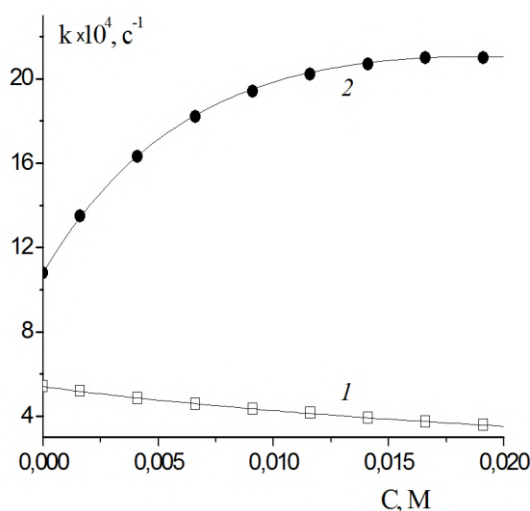
Для повышения растворимости малорастворимых в воде сульфидов, используют водно-спиртовые смеси. Другим путем увеличения скорости реакций гидрофобных субстратов в воде является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2].

Мы нашли, что с увеличением концентрации (С) катионного ПАВ (цетилтриметиламмоний бромида, ЦТАБ) константы скорости реакции  $\text{Et}_2\text{S}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  снижаются, а для системы  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{B}(\text{OH})_3$  – растут (рис. 1).

Для реакций, протекающих одновременно в водной и мицеллярной фазах, зависимость наблюдаемой константы скорости первого порядка  $k$  от концентрации ПАВ в общем случае передается выражением [3]:

$$k = \frac{\{(k_m/V_m)K_S K_{Ox} C + k_w\} [Ox]}{(1 + K_S C)(1 + K_{Ox} C)}, \quad (1)$$

где  $k_m$  и  $k_w$  – константы скорости в мицеллярной (m) и водной (w) фазах;  $V_m$  – мольный объем ПАВ;  $K_S$  и  $K_{Ox}$  – константы связывания субстрата (S) и реагента Ox мицеллами;  $C$  – концентрация ПАВ за вычетом критической концентрации мицеллообразования (ККМ),  $C = C_0 - \text{ККМ}$ . Для ЦТАБ значение ККМ равно  $9 \times 10^{-4}$  моль/л и  $V_m = 0,36$  л/моль [4].



**Рис. 1.** Зависимость констант скорости окисления  $Et_2S$  пероксидом водорода ( $\square$ ) и маршрута катализируемого борной кислотой ( $\bullet$ ) от концентрации ЦТАБ при  $[H_2O_2] = 0,02$  моль/л;  $[B(OH)_3] = 0,2$  моль/л;  $pH\ 9,0$ ,  $25\ ^\circ C$ .

Константы скорости для реакций диэтилсульфида с пероксодоборатами ( $k_{PB}$ ) находили из наблюдаемых в системе  $H_2O_2 - B(OH)_3$  констант скорости убывали  $Et_2S$  ( $k_{obs}$ ) за вычетом маршрута реакции с  $H_2O_2$  ( $k_{PB} = k_{obs} - k_{H_2O_2}$ ). Экспериментальные данные в обеих системах хорошо описываются уравнением (1) при следующих значениях параметров  $K_S$  и  $K_{Ox}$ :

Система	$K_S$ , л/моль	$K_{Ox}$ , л/моль	$k_w \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k_m \times 10^6$ , с <sup>-1</sup>
$H_2O_2$ /ЦТАБ	28	1 [4]	5,4	9,4
$H_2O_2 - B(OH)_3$ /ЦТАБ	28	50	11	72

Снижение скорости реакции  $Et_2S$  с  $H_2O_2$  с ростом концентрации ЦТАБ связано с тем, что диэтилсульфид частично связывается мицеллами, при

этом пероксид водорода в мицеллярную фазу практически не распределяется ( $K_{Ox}=1$ ) и окисление  $Et_2S$  в мицеллярной фазе практически не идет. В тоже время реакции  $Et_2S$  с MPB и DPB протекают параллельно в водной и мицеллярной фазах.

#### Литература

- [1] Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Матвиенко Я.В., Рудаков Е.С. // Теорет. и эксперим. химия. 2007. Т 43. № 1. С. 38-42.
- [2] Лобачев В.Л., Прокопьева Т.М., Савелова В.А. // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т. 40. № 6. С. 368-372.
- [3] Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // Успехи химии. 1973. Т 42. № 10. С. 1729-1756.
- [4] Yao H., Richardson D.E // J. Am. Chem. Soc. 2003. Т. 125. № 20. P. 6211-6221.

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕЗО - И β-ЗАМЕЩЕННЫХ $BF_2$ –ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ В ВОДНО- ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ**

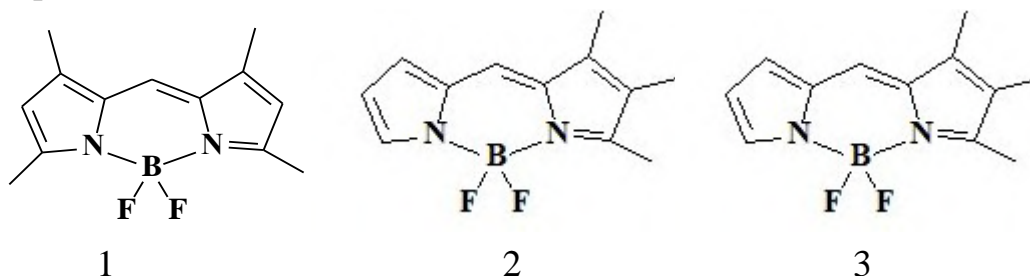
*Максимова А.А., Березина Н.М.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[maksimova-sasha@mail.ru](mailto:maksimova-sasha@mail.ru)

Одной из актуальных задач современной химии является получение новых материалов, в частности, люминофоров, пригодных для применения в промышленности, лазерной технике, биохимии, молекулярной биологии. Координационные соединения дипирролилметенов с бором(III) являются красителями с совокупностью физико-химических характеристик, необходимыми для эффективного применения в качестве фотосенсибилизаторов, флуоресцентных маркеров и сенсоров, ограничителей интенсивного лазерного излучения и др.

Нами впервые методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические превращения 3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипирролилметена дифторборат (1), 3,3',4,4',5,5'-гексаметил-2,2'-дипирролилметена дифторборат (2), 3,4,5-триметил-2,2'-дипирролилметена

дифторборат (3) в диапазоне потенциалов 0,7 ... -1,7 В в водно-щелочном растворе 0.1 М КОН в инертной среде. Оценена активность соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Прослежено влияние функционального замещения в комплексах дипирролилметенах дифторборатах на окислительно-восстановительные свойства соединений.



В водно-щелочном растворе в среде аргона на вольтамперных кривых для соединений 1 и 2 в диапазоне потенциалов +0.7... -1.7 В протекает один процесс электроокисления и три процесса электровосстановления. Окисление комплексов 1 и 2 наблюдается при  $E_{1/2} = 0.22$  и  $0.23$  В. Для соедин. 3 не был зафиксирован процесс окисления в данных условиях эксперимента. Комплекс дважды обратимо восстанавливается.

Также с изучением электрохимического поведения комплексов  $\text{BF}_2$  – дипирролилметенов, выполнен эксперимент по исследованию процесса электровосстановления молекулярного кислорода на электродах, модифицированных комплексами. Рост каталитической активности соедин. 1-3 приводит к эффекту деполяризации, проявляющемуся в смещении волны электровосстановления молекулярного кислорода,  $E_{1/2}(\text{O}_2)$  и  $E_p$  в область положительных значений по сравнению с системой без катализатора ( $E_{1/2}(\text{O}_2) = -0.35$  В), свидетельствует об участии комплексов  $\text{BF}_2$ -дипирролилметенов в электрокатализе рассматриваемого процесса. Их каталитическая активность в реакции ионизации кислорода возрастает, согласно снижению потенциала электровосстановления  $\text{O}_2$  и потенциала в пике  $E_p$  в рядах:  $2 \{ \Delta E_{1/2}(\text{O}_2) = 70 \text{ мВ} \} < 1 \{ \Delta E_{1/2}(\text{O}_2) = 50 \text{ мВ} \} < 3 \{ \Delta E_{1/2}(\text{O}_2) = 40 \text{ мВ} \}$ .

Сравнительный анализ результатов, полученных в нашей работе, показал, что для комплексов  $\text{BF}_2$ -дипирролилметенов в водно-щелочном растворе характерны процессы электроокисления и электровосстановления. Установлено, что увеличение числа электронодонорных заместителей в

комплексах  $\text{BF}_2$ -дипирролилметенов уменьшает потенциалы процессов электровосстановления комплексов и приводит к росту их электрокаталитической активности реакции восстановления молекулярного кислорода.

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА ЭТАНОЛОМ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5

*Мамедов С.Э., Гахраманов Т.О., Ахмедов Э.И.*

Бакинский Государственный Университет, Азербайджан, г. Баку, e-mail: [taleh\\_bdu@mail.ru](mailto:taleh_bdu@mail.ru)

Одним из перспективных способов получения диэтилбензолов (ДЭБ) – ценного сырья для синтеза ионообменных смол является этилирование этилбензола на высококремнеземных цеолитах типа ZSM-5. В связи с этим в настоящей работе изучено влияние содержания модификаторов (P, Ti и Zr) на физико-химические и каталитические свойства ZSM-5 в реакции этилирования этилбензола. Для исследования использовали цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$ , который путём ионного обмена переводили в  $\text{NH}_4$ -форму. Н-форму цеолита получали термическим разложением  $\text{NH}_4$ -формы при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Модифицирование цеолита проводили методом пропитки с использованием растворов гидрофосфата аммония,  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{ZrOCl}_2$ . Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом  $4\text{ см}^3$  в реакторе идеального вытеснения при атмосферном давлении в присутствии  $\text{H}_2$  в интервале температур  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ , объёмной скорости подачи сырья  $1\text{ ч}^{-1}$  и мольном отношении  $\text{C}_8\text{H}_{10}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2$ , равном 2:1:2.

Введение P, Ti и Zr в состав Н- ZSM-5 приводит к существенному изменению каталитических и физико-химических свойств катализаторов: снижается их активность в реакциях алкилирования и диспропорционирования этилбензола и возрастает селективность по *n*-ДЭБ. На Н- ZSM-5 при  $350^\circ\text{C}$  конверсия этилбензола составляет 39,8 % при селективности по *n*-ДЭБ равном 42,3 %, то при введении в состав

катализатора 2,0 мас.% Р и Ti или Zr конверсия этилбензола снижается до 18,5-26,5 % а селективность по *n*-ДЭБ возрастает до 55,1-69,1 %. Увеличение содержания Ti и Zr в Р-Н- ZSM-5 с 2,0 до 6,0 мас.% приводит к дальнейшему увеличению селективности по *n*-ДЭБ. На образце Р-Н- ZSM-5, содержащем 6,0 мас.% Ti и Zr селективность по *n*-ДЭБ достигает до 81,5 %.

Установлено, что при химическом модифицировании Н-ZSM-5 гидрофосфатом аммония, хлоридом титана(IV) и оксихлоридом циркония модификатор химически связывается с кристаллическим каркасом цеолита, а также локализуется внутри пор и на внешней поверхности кристаллов, в результате чего происходит уменьшение концентрации сильных кислотных центров и адсорбционной емкости цеолита, что и обуславливают повышение селективности катализатора по *n*-ДЭБ.

## **ИЗОМЕРИЗАЦИОННО-СИНКРЕТИЗАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ СМЕСИ НА КОМПОЗИЦИОННЫХ Me/ЦЕОЛИТ/ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> КАТАЛИЗАТОРАХ**

***Мамедова М.Т., Абасов С.И., Агаева С.Б., Искендерова А.А.,  
Иманова А.А., Исаева Е.С., Тагиев Д.Б.***

Институт Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,  
Азербайджан, Баку. e-mail: [memmedova-melahet@mail.ru](mailto:memmedova-melahet@mail.ru)

Современное требование к высокооктановому топливу ставит задачу разработки новых каталитических систем, обладающих высокой активностью и селективностью в изомеризации нормальных и слаборазветвленных парафиновых компонентов прямогонных бензинов, газов каталитического крекинга и сопутствующего газа.

В настоящей работе представлено результаты исследования превращения *n*-бутана, *n*-гексана или *n*-гептана, их смесей и прямогонного бензина на разработанных изомеризационно-синкретизирующих композиционных Me/Н-цеолит/анионмодифицированной ZrO<sub>2</sub> катализаторах.



При индивидуальном превращении н-бутана на катализаторе  $\text{Co}(\text{Ni})/\text{H-MOR}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$  при температурах 175-220°C суммарный выход изопарафинов (изобутан+изопентан) достигает 32-39% при конверсии н-бутана 42-48% при селективности по целевым продуктам 75-82%.

При низкотемпературном превращении (150-200°C) конверсия н-гексана составляет 15-35% с выходом изомерных гексанов 8-20%.

В таблице 1 представлены результаты совместного превращения бутана и н-гексана. Воздействие н-гексана способствует возрастанию конверсии менее активного н-бутана. Основными продуктами превращения смеси н-бутан : н-гексан являются изоалканы  $\text{C}_4\text{-C}_6$ . Побочно образуются углеводороды  $\text{C}_1\text{-C}_3$  и н- $\text{C}_5$ , а также более высокомолекулярные углеводороды, чем исходные реагенты –  $\text{C}_7$ . Содержание н-алканов в составе  $\text{C}_7$  не превышает 5-8%.

Образование более высокомолекулярных алканов ( $\text{C}_5$ ) при изомеризации н-бутана объясняется предварительным образованием бимолекулярного интермедиата  $\text{C}_8$  с последующим его распадом на изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  или диспропорционированием на н- $\text{C}_5\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Поэтому подобное возрастание конверсии н-бутана и наличие в продуктах превращения смеси  $\text{C}_7$  может быть связано с бимолекулярным характером протекания процесса.

Таблица 1. Совместное превращение смеси н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и н- $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (1:1мол) на катализаторе  $\text{Ni}/\text{MOR}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ .  $\text{H}_2 : \text{CH} = 3 : 1$ ; о.с.по гексану =  $2\text{ч}^{-1}$ , о.с. по бутану =  $350\text{ч}^{-1}$ .

Температура, °C	Конверсия, % масс.		Селективность, % масс.		
	н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	н- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_1\text{-C}_3$ ; н- $\text{C}_5$	изо- $\text{C}_4\text{-C}_6$	$\text{C}_7$
120	18(12)	32(35)	6	64	30
170	60(32)	65(86)	49	73	18
220	88(67)	92(95)	37	59	4

\* В скобках указана индивидуальная конверсия н-  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и н-  $\text{C}_6\text{H}_{14}$

Синтезированные композиционные катализаторы были испытаны при контактировании с природными примесями углеводородов - прямогонными

бензинами (ПГБ), в интервале температур 180-200<sup>0</sup>С. В качестве примера в табл. 2 представлены экспериментальные данные, полученные в результате взаимодействия ПГБ с одним из композиционных каталитических систем.

Таблица 1. Превращение прямогонного бензина на катализаторе 1%Ni/HM/10%ZrO<sub>2</sub>/6%SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.  $\tau=30$ мин, CH/H<sub>2</sub> 1:3; о.с.= 2.5ч<sup>-1</sup>.

Углеводородный состав, %мас								
Темпера- тура, °С	C <sub>4+</sub>	iC <sub>5</sub>	C <sub>5</sub>	iC <sub>6</sub>	C <sub>6</sub>	iC <sub>7</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8+</sub>
исходный	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1,2</b>	<b>5</b>	<b>3,8</b>	<b>22</b>	<b>6,5</b>	<b>59,5</b>
180	2,6	7,8	5,8	21,0	13,0	20,0	7,5	21,8
200	1,5	5,2	4,5	19,2	15,3	21,0	8,0	24,8
220	2,4	5,5	4,2	17,5	14,2	21,0	9,0	26,2

В результате такого взаимодействия распределение углеводородов в реактанте существенно изменяется. Из представленных данных видно, что в интервале температур 180-200<sup>0</sup>С происходит уменьшение содержания высокомолекулярных компонентов C<sub>8+</sub> на 37.7 - 34.7% а в продуктах наблюдается накопление низкомолекулярных алканов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, состоящих в основном из разветвленных изомеров. Особо следует отметить отсутствие в продуктах нежелательных низкомолекулярных продуктов состава C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (табл.2). Таким образом изученное превращение отмеченных парафинов и их смесей представляет собой синкретизацию (усреднение) состава ПГБ с повышенным образованием изомерных составляющих т.е. синтезированные композиционные катализаторы обладают изомеризационно-синкретизационной способностью для низкотемпературной переработки смесей газообразных и жидких парафинов.

## КОНВЕРСИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ НА $\text{ZrO}_2, \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ КАТАЛИЗАТОРЕ

*Мамедова М.Т., Абасов С.И., Зарбалиев Р.Р., Насибова А.Р., Худиев А.Т.,  
Чалабова К.Т.*

Институт Нефтехимических процессов им.Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана,  
Азербайджан, г. Баку, E-mail: [memmedova-melahet@mail.ru](mailto:memmedova-melahet@mail.ru)

Производство стирола является одним из крупнотоннажных каталитических процессов. Основное количества стирола этого мономера производится обычным дегидрированием этилбензола. В целом этот процесс характеризуется дегидрирования ЭБ является высокой энергоемкостью и низкой производительностью и поэтому требует поиска иных, эффективных путей превращения этилбензола в стирол. Один из таких путей является окислительное дегидрирование Эб в Ст.

В настоящем сообщении представлены результаты изучения низкотемпературного и высокоселективного катализатора окислительного дегидрирования этилбензола в стирол и исследование закономерности превращение Эб в Ст на этом катализаторе. Для этого варьированием концентраций модифицирующих элементов (Mg, Zr и P) на основе оксида алюминия (sasol) синтезировали ряд катализаторов. Опыты проводились при атмосферном давлении, температурном интервале 400-620°C, объемной скорости подачи этилбензола 0,3-3 ч<sup>-1</sup> и мольных соотношениях этилбензол : кислород =2÷6:1. Результаты проведенных исследований приведены на таблице.

Как видно из таб. наилучшие результаты показывает катализатор, содержащий 1%  $\text{ZrO}_2$  5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 3.2% Mg. Выход стирола при его участии составляет 60%. Причем, как следует из экспериментов, введение  $\text{P}_2\text{O}_5$  в количестве 5% оказывает благоприятное влияние на превращение Эб в Ст на 1% цирконий содержащий катализатор. При этом происходит заметное повышение селективности процесса до 95%.

Влияние температуры процесса на распределение продуктов реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол на 5% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 01.0%  $\text{ZrO}_2$ , 3.2%MgO / $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторе изучали в интервале от 450 - 520°C. Как

показали результаты исследований, максимальный выход стирола в этом случае при температуре 500°C достигает  $\approx 60\%$ . Дальнейшее увеличение температуры на 20°C снижает его выход примерно в 1.6 раза. Селективность же процесса с увеличением температуры на 20°C умещается  $\approx$  на 27.4%. Всплеск селективности до 94% наблюдали при снижении температуры до 450°C ко второму часу работы катализатора. Выход стирола достигает 50% масс. Высокие значения селективности (90-92%) и конверсии (62,6%) наблюдали и при температуре 465°C.

Таблица. Окислительное дегидрирование этилбензола в стирол на синтезированных образцах.  $T = 500^\circ\text{C}$ , об.ск. =  $0.5\text{ч}^{-1}$ , Эб : воздух = 1 : 6 (мол/мол)

Катализатор	Конверсия, масс. %	Селективность, масс. %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	51	85
3.2%MgO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	60	88
5% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3.2%MgO / $\text{Al}_2\text{O}_3$	63	89
0.5% $\text{ZrO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	46.4	89
1% $\text{ZrO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	51.3	90
3% $\text{ZrO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	40.8	91
5% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.5% $\text{ZrO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	53.9	90
5% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1.0% $\text{ZrO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	65.6	93
5% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3.0% $\text{ZrO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$	38.6	92
5% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 01.0% $\text{ZrO}_2$ , 3.2%MgO / $\text{Al}_2\text{O}_3$	66.3	95

Результаты изучения зависимости конверсии этилбензола в стирол от продолжительности проведения опытов на катализаторе 5% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 01.0%  $\text{ZrO}_2$ , 3.2%MgO / $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $T=500^\circ\text{C}$  показали, что для синтезированных катализаторов характерен период разработки, а стабилизация реакции достигается к 3- 4 часу процесса.

В заключении можно отметить, что наиболее активным катализатором в окислительном дегидрировании Эб в стирол является 5% $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1.0%  $\text{ZrO}_2$ , 3.2%MgO / $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а введение циркония в количестве 1% позволяет снизить температуру процесса примерно на 50°C и повысить селективность процесса до 95%.

## МАГНИТНООТДЕЛЯЕМЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ КОНВЕРСИИ ПОЛИСАХАРИДОВ В ПОЛИОЛЫ

*Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Сульман М.Г.,  
Матвеева В.Г.*

Тверской государственный технический университет, Россия, г. Тверь,  
e-mail: [ovman@yandex.ru](mailto:ovman@yandex.ru)

Многоатомные спирты широко используются в различных отраслях современной промышленности. Этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) применяются в производстве лекарственных препаратов, топлива, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей [1]. Маннит применяется в фармацевтической, химической и пищевой промышленности [2]. ЭГ и ПГ могут быть получены гидрогенолизом целлюлозы в присутствии гетерогенных катализаторов [3], маннит – гидролитическим гидрированием инулина [4]. Новые возможности в катализе открывает использование магнитноотделяемых катализаторов [5]. К настоящему моменту магнитноотделяемые катализаторы нашли своё применение в реакциях обмена олефинов, азид-алкинового циклоприсоединения, окисления, гидролиза, гидрирования и др.

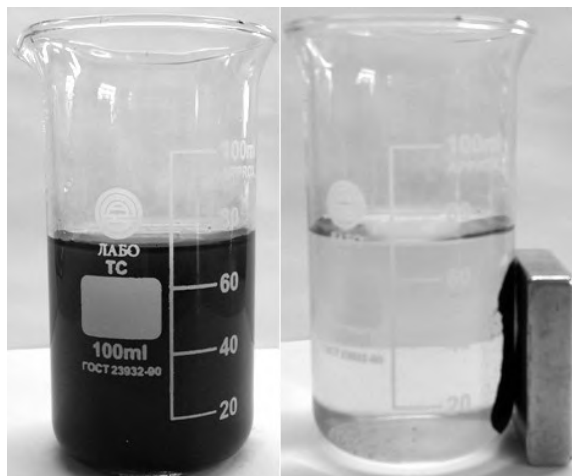
В данной работе для процессов гидрогенолиза целлюлозы до гликолей и гидролитического гидрирования инулина до маннита предложен новый Ru-содержащий катализатор на основе частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ , обладающих магнитными свойствами.

Синтез катализатора 5 %  $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  осуществляли следующим образом. К раствору  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  в этаноле добавляли порошок  $\text{SiO}_2$ . Смесь перемешивали до полного испарения этанола и высушивали до сохранения постоянного веса. Высушенный порошок перемешивали с одновременным добавлением ЭГ. Образец выдерживали 5 ч в атмосфере аргона при 300 °С.

Полученный  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  смешивали с  $(\text{Ru}(\text{acac})_3)$ , растворённым в тетрагидрофуране и сушили в вакууме не менее 2 ч. Образец перемешивали шпателем с одновременным добавлением по каплям ЭГ до полного смачивания, нагревали в печи в атмосфере аргона до температуры 300 °С и

выдерживали 3 ч. Синтезированный катализатор восстанавливали в токе водорода при атмосферном давлении при 300 °С в течение 2 ч.

Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления объемом 50 см<sup>3</sup>. После завершения опыта катализатор отделяли от реакционной массы с помощью неодимового магнита (рис. 1). В ходе проведённого исследования была показана возможность использования магнитноотделяемых Ru-содержащих катализаторов в процессах одnoreакторной конверсии природных полисахаридов, таких как целлюлоза и инулин, в продукты с высокой добавочной стоимостью – ЭГ, ПГ и маннит, соответственно.



**Рис. 1.** Катализатор 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> до (слева) и после (справа) отделения магнитом от катализата.

В процессе гидрогенолиза целлюлозы наибольшие селективности по ЭГ (19,1 %) и ПГ (20,9 %) были получены при 255 °С, P(H<sub>2</sub>) 60 бар, 0,1167 ммоль Ru в составе катализатора на 1 г целлюлозы и 0,195 моль Ca(OH)<sub>2</sub> на 1 моль целлюлозы за 50 мин. В этих условиях конверсия целлюлозы достигла 100%.

При гидролитическом гидрировании инулина максимальное значение селективности по манниту (44,3 %) было получено при 150 °С, P(H<sub>2</sub>) 60 бар, 0,1167 ммоль Ru в составе катализатора на 1 г инулина за 45 мин. Конверсия инулина при этом составила 100 %.

Полученные результаты, а также стабильность катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> в гидротермальных условиях и возможность его лёгкого

извлечения из реакционной смеси посредством внешнего магнитного поля делают данный катализатор перспективным для промышленного применения в области переработки биомассы до химикатов с высокой добавочной стоимостью и сырья для производства биотоплива.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-08-00404, 18-29-06004, 19-08-00414) и РНФ (18-19-00240).*

*Авторы также выражают благодарность с.н.с. ИНЭОС РАН, д.х.н. Бронштейн Л.М. за помощь в проведении исследований.*

#### Литература

- [1] Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. // Chem.Soc.Rev. 2012. V. 41. 11. P. 4218-4244.
- [2] Ohrem H.L., Schornick E., Kalivoda A., Ognibene R. // Pharm. Dev. Technol. 2014. V. 19. N 3. P. 257-262.
- [3] Rinaldi R. Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. RSC Publishing, 2014. 310 p.
- [4] Heinen A.W., Peters J.A., van Bekkum H. // Carbohydr. Res. 2001. 330. P. 381-390.
- [5] Wang D., Astruc D. // Chem. Rev. 2014. V. 114. 14. P. 6949-6985.

### **ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕПТАНА И Н-ОКТАНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОНЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

***Мирзалиева С.Э., Ширинова С.М., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.***

Бакинский Государственный Университет, Баку, e-mail: [n\\_akhmed@mail.ru](mailto:n_akhmed@mail.ru)

Одним из важнейших направлений процессов углубленной переработки нефтяного сырья является повышение содержания углеводородов изостроения, в продуктах, используемых в качестве моторных и дизельных топлив, что достигается каталитической изомеризацией нормальных парафиновых углеводородов в присутствии бифункциональных катализаторов.

Повышение селективности бифункциональных катализаторов можно добиться путём изменения свойств кислотного носителя и гидро-дегидрирующего металла.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния концентрации РЗЭ и германия на каталитические свойства Pt-содержащего цеолита типа У в реакции изомеризации н-гептана и н-октана.

Опыты проводили в проточной установке в интервале температур 260-330<sup>0</sup>С при атмосферном давлении в среде водорода.

Pt-цеолитные катализаторы на основе бикатионных (LaCaNaY, GdCaNaY, LuCaNaY) форм проявляют более высокую изомеризующую активность, чем на основе монокатионной формы (CaNaY). Введение в состав Pt-цеолитного катализатора на основе CaNaY катионов РЗЭ<sup>+</sup> приводит к резкому увеличению изомеризующей активности Pt-цеолитного катализатора. В интервале температур 280-330<sup>0</sup>С на Pt/CaNaY выход изогептанов и изооктанов составляет 25,4-44,8 мас.% и 20,1-39,2 мас.% соответственно, тогда как на Pt-цеолитных катализаторах содержащих 0,8 мас.% РЗЭ уже при 280-300<sup>0</sup>С выход изогептанов и изооктанов достигает 64,2 мас.% и 53,6 мас.% соответственно.

Для повышения селективности оптимального катализатора состава РЗЭ/CaY было исследовано влияние концентрации германия на его каталитические свойства в реакции изомеризации н-гептана и н-октана.

Установлено, что модифицирование катализатора Pt/РЗЭCaY германием в количестве 0,1-0,15 мас.% способствует повышению его изомеризующей активности и селективности. Высокая активность и селективность биметаллических катализаторов обусловлена созданием оптимального соотношения их гидро-дегидрирующей (массовое отношение Pt:Ge=5:3-1) и кислотной функций (0,8 мас.%РЗЭ) цеолитного носителя. На оптимальном биметаллическом катализаторе глубина изомеризации н-октана (56,2 мас.%) достигается при сравнительно низкой температуре реакции -280<sup>0</sup>С.



## МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО $\text{Al}_2\text{O}_3$

*Муратова Е.Н., Мараева Е.В., Налимова С.С., Пермяков Н.В.,  
Мошников В.А.*

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, Санкт-Петербург, e-mail: [SokolovaEkNik@yandex.ru](mailto:SokolovaEkNik@yandex.ru)

В связи с ростом промышленности и ухудшением экологической обстановки остро стоит вопрос мониторинга состояния воздуха и их очистки для поддержания концентраций опасных веществ ниже предельно допустимых значений[1]. Разнообразная деятельность человека приводит к выделению в окружающую среду летучих органических соединений, вероятность распространения которых повышается за счет быстрого перемещения воздушных потоков при использовании систем вентиляции помещений.

Данная работа посвящена изучению проблемы разделения различных компонентов газов с помощью наноструктурированных мембран нанопористого оксида алюминия ( $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ ).

Актуальной задачей представляется очистка воздуха помещений от летучих органических соединений. Одним из способов такой очистки является использование пористых газоразделительных мембран, не пропускающих молекулы загрязняющих газов, а также фотокаталитическое окисление загрязняющих веществ на их поверхности. Важным параметром таких мембран является размер пор, варьируя который, можно создать барьер для молекул целевой среды.

В связи с необходимостью оценки эффективности очистки воздуха существует необходимость в недорогих, компактных и простых в использовании сенсорах с высокой чувствительностью и селективностью к летучим органическим соединениям, имеющих стабильно воспроизводимые характеристики.

Среди пористых мембран наибольший интерес вызывают мембраны  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ , формируемые методом электрохимического анодирования алюминиевой фольги [2]. Они представляют собой высокоупорядоченные

структуры с параллельными вертикальными капиллярами – порами [3]. За счет своей уникальной структуры мембраны  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  могут обеспечить фильтрацию крупных частиц газовых и жидких сред. В сочетании с широкозонными металлоксидными полупроводниками, обладающими ярко выраженными фотокаталитическими свойствами, сложные пористые системы могут позволить совмещать детектирование с эффективным процессом очистки исследуемой среды от различных органических загрязнений.

Для формирования мембран  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  в качестве исходного материала чаще всего используется алюминиевая фольга различной толщины. Процесс электрохимического травления проводится в гальвано- или потенциостатических режимах, в электролитах на основе органических и неорганических кислот. Варьируя различные технологические условия, можно контролировать и оптимизировать такие структурные параметры, как размер и плотность пор, структурное упорядочение и толщину пористого слоя. Технология создания матричного слоя позволяет получать мембраны  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$  с высоким аспектным отношением (до 500) и заданным диаметром (20–200 нм) упорядоченной пористой структуры.

При использовании пористых мембран в фильтрации газов важнейшую роль играют такие механизмы, как диффузия, адсорбция, десорбция и капиллярная конденсация [4]. В связи с этим, необходимо обращение к комбинированным моделям протекания газов через пористые мембраны с участием различных диффузионных механизмов.

Все активнее изучаются технологии синтеза мембран и различных функциональных материалов [5]. Полученные структуры получили название мембранных катализаторов. Нанесение на пористые мембраны металлических и полупроводниковых катализаторов позволит совмещать процессы газового транспорта, сепарации и катализа при прохождении молекул газа сквозь мембрану, в том числе и в газочувствительных сенсорах. Так, в работе [6] показывается улучшение селективности газовых сенсоров при использовании модифицированных Pt и Ru мембран  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ , созданных на поверхности датчиков на основе  $\text{SnO}_2$ .

При всем разнообразии возможных применений нанопористых мембран, в том числе и на основе  $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ , существует ряд проблем

(недостаточно высокое значение коэффициента разделения, загрязняемость, недостаточная прочность), над которыми исследователи продолжают усердно работать и искать пути их решения.

#### Литература

- [1] Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A.// Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. Т. 356. № 37-40. P. 2020.
- [2] Luchinin V.V., Moshnikov V.A., Muratova E.N. and Samigullin R.Sh. // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V 586. P. 012008
- [3] Муратова Е.Н., Лучинин В.В., Мошников В.А., Лифшиц В.А., Матюшкин Л.Б., Панов М.Ф., Потрахов Н.Н., Галунин С.А., Ишин В.В., Шемухин А.А.// Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 2. С. 207.
- [4] Maraeva E.V., Bobkov A.A., Maximov A.I., Moshnikov V.A., Nalimova S.S.// Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 643. P. 012116.
- [5] Liu H., Zhu L.L., Xu Ya. F., Jie X., Cheng B.W. // Journal of Nano Research. 2017. V. 45, P. 84
- [6] Ryzhikov A., Labeau M., Gaskov A. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2005. V. 109. № 1. P. 91.

### **РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АМОРФНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ, С ПОМОЩЬЮ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ**

***Мухамедьярова А.Н., Борецкий К.С., Скибина Ю.Д., Егорова С.Р.,  
Ламберов А.А.***

Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Россия, Казань, [anm03@list.ru](mailto:anm03@list.ru)

Широкое применение в нефтехимической промышленности находит гамма оксид алюминия, используемый в качестве катализатора, носителя катализаторов и адсорбента [1]. В промышленных масштабах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  синтезируют преимущественно путем прокаливания моногидроксидов алюминия псевдобемита (Пб) и бемита (Бм), способами получения которых являются методы осаждения гидроксида алюминия из Al-содержащих

кислых растворов основанием [2] и гидролиз алкоголятов алюминия [3]. Однако, в обоих случаях помимо целевого продукта происходит образование аморфных соединений: неполностью гидролизированных солей алюминия и остатков органических фрагментов [2, 3]. С одной стороны, аморфный компонент, входящий в состав псевдобемита, является нежелательным при производстве катализатора, так как представляет собой гель, который затрудняет отмывку Пб от примесных ионов (Na, Fe и др.), а также обладает невысокой удельной площадью поверхности [4], поэтому в результате синтеза количество аморфного компонента в составе Пб стараются снизить до минимума. С другой стороны, трансформируя аморфный компонент Пб с помощью гидротермальной обработки (ГТО), можно направлено регулировать свойства получаемого алюмооксидного катализатора нефтехимических процессов [5].

В научной литературе отсутствует систематическое изучение некристаллических соединений алюминия, но эти соединения влияют на характеристики получаемых из них катализаторов. Синтезируемые разными методами аморфные соединения алюминия отличаются фазовым составом и свойствами. Таким образом, целью этого исследования явился анализ различных способов получения аморфных соединений алюминия, таких как метод осаждения, термическое разложение солей и алкоголятов алюминия, физико-химических характеристик полученных из них продуктов (ГТО) при 110-150 °С в течение 3 ч, а также их каталитических характеристик в реакции парофазной дегидратации 1-фенилэтанола.

Получены аморфные соединения алюминия методами осаждения по нитратно-аммиачной технологии (pH=6,0; 25 °С), термической обработки нитрата алюминия (350 °С/1 ч) и прокаливанием продукта гидролиза алюмоорганических соединений (550 °С/2 ч), которые представляют собой следующие смеси: аморфный гидроксид алюминия (20,2 % масс) + основная соль (66,0 % масс) + Пб (13,8 % масс); аморфный гидроксид алюминия (16,3 % масс) + основная соль (83,7 % масс) и аморфный оксид алюминия (100 % масс) соответственно.

Алюмогидроксидный гель, полученный методом осаждения, также как и все продукты его ГТО, являются непористыми ( $S_{уд} < 5 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V < 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Однако, полученные из него при 550 °С оксиды алюминия, представляющие

собой смесь аморфного и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладают кислотностью поверхности до 200 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$  и развитой пористой системой ( $S_{\text{уд}}$  до 200  $\text{м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}}$  до 0,30  $\text{см}^3/\text{г}$ ). Аморфное соединение, полученное методом прокаливания нитрата алюминия, обладает пористой системой с  $S_{\text{уд}}=29 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V=0,04 \text{ см}^3/\text{г}$  и кислотностью полученного из него оксида – 116 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ . В результате ГТО при полном фазовом превращении в Бм наблюдается увеличение  $S_{\text{уд}}$  до 161  $\text{м}^2/\text{г}$ ,  $V$  до 0,17  $\text{см}^3/\text{г}$  и кислотности полученных из него оксидов до 291 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ . Аморфный оксид алюминия, полученный прокаливанием продукта гидролиза алкоксида алюминия, обладает развитой системой пор ( $S_{\text{уд}}=334 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V=0,9 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и высокой кислотностью поверхности (652 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ ). В результате ГТО отмечается полное фазовое превращение в Бм, которое сопровождается снижением  $S_{\text{уд}}$  до 127  $\text{м}^2/\text{г}$ ,  $V$  до 0,55  $\text{см}^3/\text{г}$ . Кислотность полученного из Бм  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 203 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$ .

В ходе каталитических испытаний в процессе парофазной дегидратации 1-фенилэтанола наблюдается постепенное фазовое превращение аморфного и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в псевдобемит до 27 % масс, в результате чего за 660 мин каталитических испытания активность, конверсия и выход стирола изменяются на 5-24 %, 4-28 % и 4-21 % соответственно. Самым нестабильным катализатором является монофазный аморфный оксид алюминия.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00559*

#### Литература

- [1] Ivanova A., Litvak G., Kryukova G., Tsybulya S., Paukshtis E. // Kinetics and Catalysis. 2000. V. 41. I. 1. P. 122-126
- [2] Oh C., Yi Y., Kim S., Tran T., Kim M. // Powder Technology. 2013. V. 235. P. 556-562
- [3] Yoldas B. // Journal of Applied Chemistry and Biotechnology. 1973. V. 23. P. 803-809
- [4] Lippens B., Boer J. // Catalysis. 1965. V. 4. P. 319-323
- [5] Mukhambetov I., Egorova S., Mukhamed'yarova A., Lamberov A. // Applied Catalysis A. 2018. V. 554. P. 64-70.

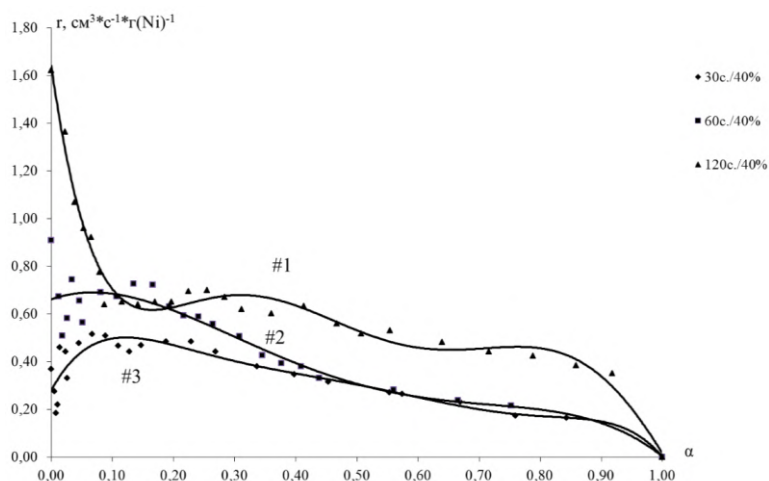
## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ СТИРОЛА

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

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[kirillnikitin09@gmail.com](mailto:kirillnikitin09@gmail.com)

Цель работы – показать возможность синтеза нанесённых никелевых катализаторов с помощью механохимической активации смеси оксидов никеля и кремния для жидкофазного восстановления стирола.

На рис. приведены обработанные кинетические данные для трёх образцов катализаторов, где #1 – гидрирование на образце катализатора, полученном при механоактивации в течение 120с и мощности 40% от максимальной, #2 – гидрирование на образце катализатора, полученном при механоактивации в течение 60с и мощности 40%, #3 – гидрирование на образце катализатора, полученном при механоактивации в течение 30с и мощности 40% ( $\alpha$  - степень завершённости реакции,  $r$  - скорость реакции), более подробно режимы получения образцов катализатора приведены в таблице.



**Рис.** Скорость поглощения водорода при гидрогенизации стирола на различных образцах катализатора.

**Основные параметры приготовления катализатора**

№	Носитель (Суд.)	Соотношение (Ni/SiO <sub>2</sub> )	Соотношение (kat/мелющие тела)	τ, с	W, кДж/г kat	Условия восстановления	
						T <sub>max</sub> , °C	°C/мин
#1	SiO <sub>2</sub> (310)	25%/75%	12,3%/87,7%	120	1,9700	475	4
#2	SiO <sub>2</sub> (310)	25%/75%	12,3%/87,7%	60	0,9850	475	4
#3	SiO <sub>2</sub> (310)	25%/75%	12,3%/87,7%	30	0,4925	475	4

Согласно полученным данным можно утверждать, что характер кинетических кривых для образцов, полученных в работе, остаётся постоянным, однако активность катализатора зависит от количества энергии затраченной на проведение механохимического синтеза, в том числе от времени помола. Для образца #3 характерно наличие индукционного периода вначале реакции. После индукционного периода характер кинетической кривой соответствует первому порядку реакции.

Хотя увеличение времени механической активации приводит к снижению размера частиц катализатора. Согласно данным низкотемпературной адсорбции при увеличении времени механохимической активации катализатора снижается удельный объём микропор, при этом перераспределение пор меняется незначительно. Кроме того, чем больше время помола, тем удельная площадь поверхности меньше. Но, несмотря на снижение удельного объёма пор и снижение удельной площади поверхности, каталитическая активность всё равно возрастает, а индукционный период уменьшается, что говорит об увеличении активной площади поверхности.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6.*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО "ИГХТУ"*

*Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2019 (№19-03-460-07).*

## **DFT-ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ СО НА ТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА**

*Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.*

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Россия, Москва,  
e-mail: [nnikitina1719@gmail.com](mailto:nnikitina1719@gmail.com)

Монооксид углерода является известным газом-загрязнителем. Разработка катализатора окисления СО в СО<sub>2</sub> является важной задачей. Также реакция окисления СО считается модельной для изучения механизма гетерогенно-каталитических процессов. Фундаментально новыми катализаторами являются кластеры золота, стабилизированные лигандами (фосфины, тиолаты). Окисление СО на наночастицах золота может протекать при низких температурах. Однако механизм реакции окисления СО не установлен до конца [1]. Цель данной работы – установить влияние органических лигандов на механизм окисления СО.

В данной работе были рассмотрены катализаторы на основе комплексов (AuSCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, (AuSCH<sub>2</sub>CHSCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, защищенных тиолатными и дитиолатными лигандами. Метод DFT/PBE/SBKJC использовался в программе PRIRODA на суперкомпьютере МГУ им. М.В. Ломоносова [2].

Согласно результатам, тиолатный комплекс (AuSCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> является инертным по отношению к О<sub>2</sub> и СО из-за прочной связи Au-S. О<sub>2</sub> и СО слабо активируются на (AuSCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Замена тиолатных на дитиолатные лиганды значительно изменила структуру. Дитиолатный комплекс не плоский, связь Au-S увеличилась на 0,08 Å. Отличается и характер распределения электронной плотности вдоль Au-S. ВЗМО локализована на атомах Au и S в дитиолатном комплексе, а в тиолатном комплексе - по связи Au-S. Это указывает на увеличение активности (AuSCH<sub>2</sub>CHSCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. О<sub>2</sub> и СО активируются в комплексе (AuSCH<sub>2</sub>CHSCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, окисление СО происходит с низкой энергией активации. Можно сделать вывод, что лиганды изменяют механизм окисления СО.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00962. Работа выполнена с использованием оборудования Центра*



*коллективного пользования сверхвысокопроизводительными  
вычислительными ресурсами МГУ имени М.В.Ломоносова*

Литература

- [1] Nie X., Qian H., Ge Q., Xu H., Jin R. ACS Nano, 2012, 6, 6014.  
[2] Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I., Opanasenko V. "Lomonosov":  
Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance  
Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational  
Science), Boca Raton, USA, CRC Press, 2013, 283.

**ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА НА АКТИВНОСТЬ И  
СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ**

***Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Kiwi-Minsker L.***

Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М. – Тверской государственный технический университет,  
Россия, Тверь, [nlinda@science.tver.ru](mailto:nlinda@science.tver.ru)

Kiwi-Minsker L. – Тверской государственный университет, Россия, Тверь, [lioubov.kiwi-minsker@epfl.ch](mailto:lioubov.kiwi-minsker@epfl.ch)

В последние годы актуальна разработка новых безлигандных палладиевых катализаторов кросс-сочетания Сузуки, так как их можно легко отделить от реакционной смеси и использовать повторно. Для повышения эффективности процессов кросс-сочетания могут быть использованы биметаллические безлигандные катализаторы, поскольку они позволяют: увеличить срок службы катализаторов за счет снижения вымывания палладия; проводить кросс-сочетание в более мягких условиях реакции; повысить активность и селективность по сравнению с монометаллическими аналогами. В этой связи решающее значение имеет стабилизация биметаллических наночастиц (НЧ), которая может быть достигнута за счет использования полимерных носителей, например, свёрнутого полистирола (СПС). В данной работе исследованы моно- (Pd, Au) и биметаллические (Pd-Au) безлигандные катализаторы кросс-сочетания Сузуки на основе СПС. Кросс-сочетание 4-броманизола и

фенилбороновой кислоты проводили при 60°C при атмосферном давлении в смеси этанол/вода (5:1) в присутствии NaOH. Кроме того, использовались два типа изотермических стеклянных реакторов: реактор типа качания, обеспечивающий энергичное перемешивание (более 800 двухсторонних качаний в минуту) и реактор с магнитной мешалкой (для исследования влияния излучения в видимой области спектра).

Монометаллические Pd-содержащие катализаторы на основе СПС оказались перспективными для кросс-сочетания Сузуки: выход 4-метоксибифенила составил более 94% менее чем за 1 ч в реакторе типа качания. Однако после трех последовательных циклов активность катализаторов Pd/СПС снизилась примерно на 20%. Установлено, что введение Au в состав катализатора позволяет в два раза повысить стабильность последнего, предположительно, за счет формирования НЧ со структурой ядро-оболочка. Кроме того, в случае биметаллических образцов резко возрастает каталитическая активность, а также обнаружено положительное влияние облучения видимым светом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 15-19-20023.*

## **СИНТЕЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

***Павлов М.Л., Басимова Р.А., Каримов Р.А.***

Павлов М.Л., Басимова Р.А. – Научно-технический центр «Газпром нефтехим Салават», Салават

Каримов Р.А. – ООО «Салаватнефтехимпроект», Салават

Синтезирован катализатор для процесса гидродепарафинизации масляных фракций. Цеолитсодержащий катализатор на основе высококремнеземного цеолита ZSM-5 готовят следующим образом. Для приготовления носителя смешивают гидроксид алюминия с борной кислотой. Затем добавляют расчетное количество цеолита, обладающего

степенью кристалличности близкой к 100%; размером кристаллитов 2-8 мкм и мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 180-200. Полученную смесь пептизируют расчетным количеством азотной кислоты, формуют, проявляют гранулы при температуре 20-25°C в течение 24 ч, сушат при температуре 100-120°C – 2 ч и прокаливают при 500-650°C – 4 ч.

После прокаливания носитель пропитывают по водопоглощению расчетным количеством фосфорнокислого раствора активных компонентов. Пропитанный катализатор сушат при температуре 100-120°C – 2 ч и прокаливают при 450-500°C – 4 ч. Подъем температуры осуществляют со скоростью 100°C в ч. Катализатор содержит, мас. %:

Цеолит	70,0-80,0
$\text{MoO}_3$	3,0-4,0
$\text{NiO}$	3,0-4,0
$\text{P}_2\text{O}_5$	1,0-2,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	0,5-2,0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	остальное до 100

Катализатор испытан в процессе гидродепарафинизации фракции гидрокрекинга, выкипающей в пределах 280-400°C и застывающей при +15°C. Процесс проводят при следующих условиях: давление – 4,0 МПа; температура – 280-320°C; объемная скорость подачи сырья – 1,2 ч<sup>-1</sup>; объемное соотношение водородсодержащий газ: сырье – 1500:1. Температурный режим процесса гидродепарафинизации и показатели, характеризующие катализатор, приведены в таблице.

Таблица. Температурный режим и показатели процесса гидродепарафинизации

Температура, °C	Выход целевой фракции 250 °C – КК, мас. %	Температура застывания целевой фракции, °C
320	86	минус 71
300	88	минус 70
290	92	минус 62
280	94	минус 61

Таким образом синтезированный катализатор обеспечивает получение базовой основы трансформаторного масла с температурой застывания минус 61-71°C и выходом целевой фракции – 86-94 мас.% в зависимости от температуры процесса гидродепарафинизации.

## **СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5, НЕ СОДЕРЖАЩЕГО СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

*Павлов М.Л., Шавалеев Д.А., Басимова Р.А.*

Павлов М.Л., Басимова Р.А. – Научно-технический центр «Газпром нефтехим Салават», Салават

Шавалеев Д.А. - ФБГУН Институт нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева Российской академии наук, Москва

Разработан способ получения гранулированного, не содержащего связующих веществ цеолита ZSM-5, который включает смешение порошкообразного цеолита ZSM-5 с каолином, молотым силикагелем и олигомерными эфирами ортокремниевой кислоты в таком количестве, чтобы общее содержание компонентов в смеси составляло: порошкообразный цеолит ZSM-5 – 24-37%, каолин – 7-11%, молотый силикагель – 53-60%, олигомерные эфиры ортокремниевой кислоты (марки ЭТС-40) – 3-5%. Полученную смесь увлажняют, формуют в гранулы методом экструзии, которые высушивают и прокаливают при 550-700°C в течение 2-5 часов. Прокаленные гранулы подвергают гидротермальной кристаллизации из реакционных смесей следующего состава:  $(3,0-4,0)\text{Na}_2\text{O} \cdot (0,5-2,3)\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (60-80)\text{SiO}_2 \cdot (450-900)\text{H}_2\text{O}$  при 110-120°C в течение 48-72 часов, полученные гранулы после двукратной промывки водой и сушки прокаливают при 550-600°C в течение 3-4 часов. В формуле состава реакционных смесей R это органический темплат выбранный из ряда: тетрабутиламмоний бромид, *n*-бутанол, моноэтаноламин.

Синтезированный гранулированный, не содержащий связующих веществ цеолит ZSM-5 обладает степенью кристалличности 98% отн., объемом пор 0,30 см<sup>3</sup>/г, объемом микропор 0,13 см<sup>3</sup>/г и может быть

использован при производстве катализаторов газофазного алкилирования бензола этиленом и гидродепарафинизации дизельных фракций.

## **СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ДИЭТИЛБЕНЗОЛАМИ**

*Павлов М.Л., Шавалеев Д.А., Басимова Р.А.*

Павлов М.Л., Басимова Р.А. – Научно-технический центр «Газпром нефтехим Салават», Салават

Шавалеев Д.А. - ФБГУН Институт нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева Российской академии наук, Москва

Синтезированы катализаторы для процесса трансалкилирования бензола диэтилбензолами. Катализаторы получают путем смешения в заданном соотношении каолина с порошкообразным цеолитом NaY и поливиниловым спиртом, последующим увлажнением смеси, формованием из нее методом экструзии гранул, их высушиванием и прокаливанием при температуре 550-600°C в течение 6 ч. Прокаленные гранулы подвергают гидротермальной кристаллизации в растворе силиката натрия, отмывают и высушивают. Полученный цеолит NaY, не содержащий связующих веществ, двукратно обрабатывают водным раствором соли аммония с концентрацией 25-30 г/дм<sup>3</sup> (в пересчете на NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) при соотношении масса гранул (г) /объем раствора (см<sup>3</sup>) от 1/8 до 1/9. Температура обработок 60-65°C, продолжительность 0,5-1,0 ч. От двух до четырех указанных стадий двукратных обработок чередуют с термообработками в среде 100% водяного пара, подаваемого в соотношении масса гранул (г)/ масса пара (г) от 1,0/0,5 до 1,0/1,0 при температурах 540-600°C в течение 2-3 ч. После последней стадии аммонийной обработки гранулы промывают, высушивают и прокаливают.

В результате получают гранулированный, не содержащий связующих веществ катализатор для процесса трансалкилирования бензола диэтилбензолами, состоящий из 100 мас.% цеолита Y в кислотной H<sup>+</sup>-форме

с модулем от 8,0 до 19,5 и содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  от 0,5 до 0,1 мас.% (степень замещения ионов  $\text{Na}^+$  от 0,95 до 0,99).

Реакцию трансалкилирования бензола диэтилбензолами с использованием полученных катализаторов осуществляют в жидкой фазе на установке проточного типа. В качестве сырья используют смесь бензола по ГОСТ 9572-93 и диэтилбензолов по ТУ 2414-135-05766575-2007.

Состав сырья (мас.%): бензол - 84,6; диэтилбензолов - 15,4; вода - 195 ppm.

Условия проведения испытаний катализаторов:

температура, °C	220
давление, МПа	3,0
объемная скорость по сырью, ч <sup>-1</sup>	1,0
массовое соотношение бензол/диэтилбензолы	5/1
продолжительность эксперимента, ч	56

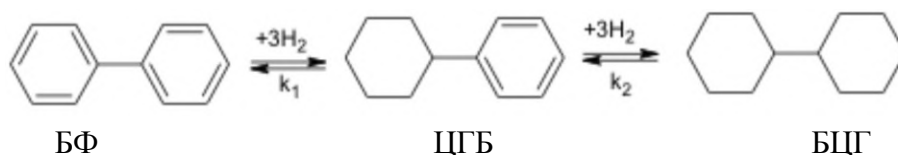
Таким образом, синтезированные катализаторы обеспечивают высокие: конверсию диэтилбензолов (82,5-83,0%) и выход целевого продукта этилбензола (21,0-21,5 мас.%).

## **ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ БИФЕНИЛА НА Pt-КАТАЛИЗАТОРАХ НАНЕСЕННЫХ НА МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ**

*Пимерзин Ал.А., Савинов А.А., Мартыненко Е.А., Веревкин С.П.,  
Пимерзин А.А.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», Россия, Самара,  
e-mail: [aleksey@pimerzin.com](mailto:aleksey@pimerzin.com)

Реакция гидрирования бифенила является последовательной с образованием циклогексилбензола в качестве промежуточного продукта и бициклогексила в качестве конечного продукта гидрирования.



В качестве катализаторов гидрирования традиционно применяют системы на основе благородных металлов нанесенных на мезопористые носители. Активность катализаторов определяется множеством факторов, в том числе методом синтеза, использованными прекурсорами и носителем.

В работе было выполнено сравнение активности Pt-катализаторов (Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SBA-15, Pt/MCM-41, Pt/MCM-48) полученных с использованием различных мезопористых носителей и отличающиеся свойствами активной фазы. Установлена взаимосвязь каталитических свойств и морфологии сформированной активной фазы Pt-катализаторов гидрирования.

Катализаторы, приготовленные на основе мезоструктурированных силикатов SBA-15, MCM-41, MCM-48, проявляют существенно более высокую активность в реакциях гидрирования/дегидрирования за счет повышения доступности сформированных активных центров.

Гидрирование бифенила при температурах ниже 200 °С сопровождается обратимой дезактивацией катализатора независимо от состава и структуры использованного носителя. Основной причиной потери активности является адсорбция субстрата в условиях эксперимента.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Решение № 220, соглашение № 14.Z50.31.0038)*

## ВРЕМЯ ЖИЗНИ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ КЛАУСА

*Платонов О.И.*

г. Санкт-Петербург, e-mail: [opla@yandex.ru](mailto:opla@yandex.ru)

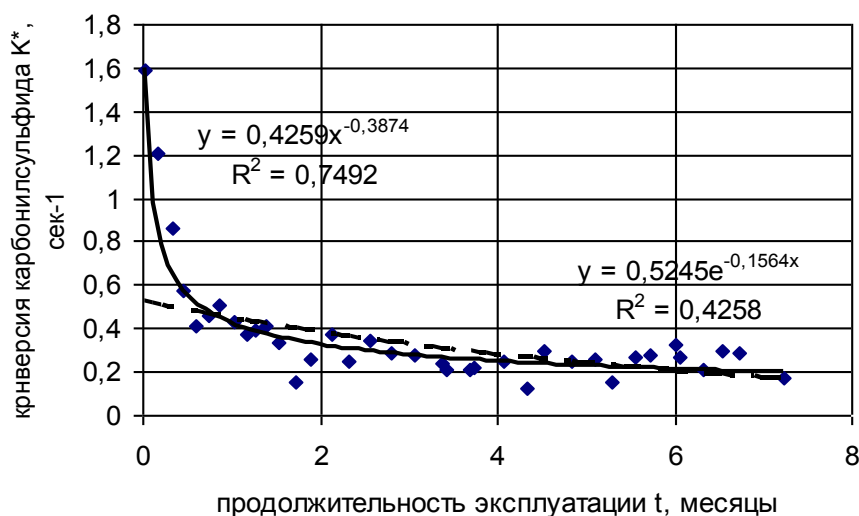
Эффективность переработки кислых газов по способу Клауса, широко применяемому на предприятиях газо- и нефтепереработки, в значительной степени определяется активностью используемых здесь катализаторов.

Характер и скорость снижения активности (деактивации) алюмооксидных катализаторов в процессе эксплуатации выявляли по данным мониторинга текущей активности катализаторов в промышленных реакторах Клауса при средней температуре  $t_{cat} \approx 251^{\circ}\text{C}$ ;  $281^{\circ}\text{C}$ , объёмной скорости  $W \sim 560 \text{ час}^{-1}$ ;  $800 \text{ час}^{-1}$ ;  $1100 \text{ час}^{-1}$  и значениях соотношения Клауса:  $CR \equiv [\text{H}_2\text{S}]/[\text{SO}_2] = 1,26$ ;  $10,7$  [1].

Статистический анализ значений константы скорости конверсии карбонилсульфида  $K_{COS}^*$  в течение 2-3 лет эксплуатации всех трёх исследованных катализаторов показал, что основной период, от месяца до двух лет, эксплуатации старение алюмооксидных катализаторов характеризуется экспоненциальным во времени  $t$ :  $K_{COS}^* \sim \exp(-\lambda t)$ , - необратимым снижением активности с неизменным значением параметра  $\lambda$ , характерным для гидротермического старения.

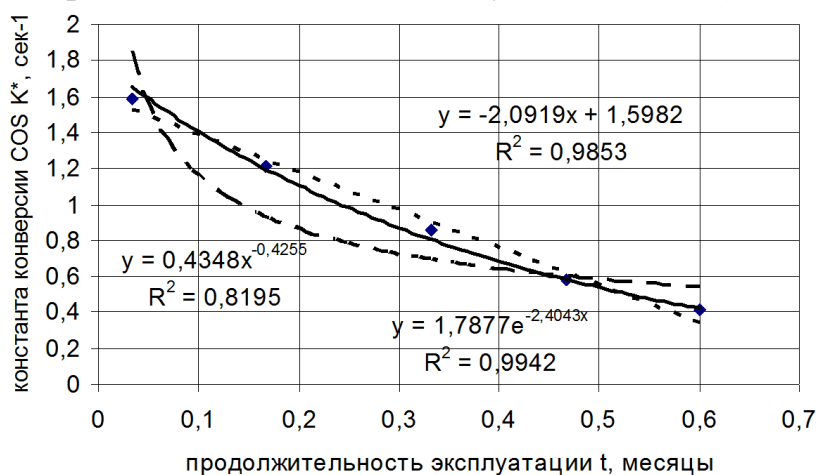
Экспоненциальный характер потери активности алюмооксидных катализаторов в реакторе Клауса с неизменным во времени параметром  $\lambda$  позволяет определить время жизни катализатора как период заданного снижения его активности, например на 25%. Определённое таким образом время жизни, являющееся собственной характеристикой катализатора при данных условиях (температуре), позволяет количественно прогнозировать его активность в основной период эксплуатации. Значения времени жизни алюмооксидных катализаторов CR-31, АО-НКЗ-2 и О-К в обычных условиях их эксплуатации составляют: 11; 18,7 и 17 месяцев.





**Рис. 1.** Значения константы скорости конверсии карбонилсульфида  $K_{cos}^*$  при средней температуре  $t_{cat} = (247,2 \pm 9,9)^0C$  и объёмной скорости  $W \sim 1100$  час<sup>-1</sup> на катализаторе АО-НКЗ-2.

Быстрая первоначальная потеря активности алюмооксидного катализатора в процессе гидролиза карбонилсульфида также характеризуется экспоненциальной зависимостью от времени, но большая величина параметра  $\lambda$  ограничивает этот период быстрой деактивации катализатора первыми 2-3 неделями эксплуатации (Рис.2).



**Рис. 2.** Изменение константы скорости конверсии карбонилсульфида  $K_{cos}^*$  при:  $t_{cat} = (239,5 \pm 16,7)^0$ ;  $W \sim 1100$  час<sup>-1</sup>, - на катализаторе АО-НКЗ-2.

Неоднозначный характер деактивации алюмооксидных катализаторов в реакторе Клауса обусловлен двойственным механизмом конверсии COS. После быстрой потери активности в реакции гидролиза:



в первые недели эксплуатации, конверсия карбонилсульфида определяется преимущественно реакцией восстановления диоксида серы:



потеря активности в которой происходит со скоростью гидротермического старения катализатора.

Результаты статистического анализа позволяют создать прогнозную модель деактивации алюмооксидных катализаторов в промышленных реакторах Клауса для основного периода их эксплуатации, представляющего наибольший практический интерес.

#### Литература

[1] Платонов О.И. // Кокс и химия. 2019. № 3. С. 23-27.

## К РАСЧЁТУ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ КЛАУСА

*Платонов О.И.*

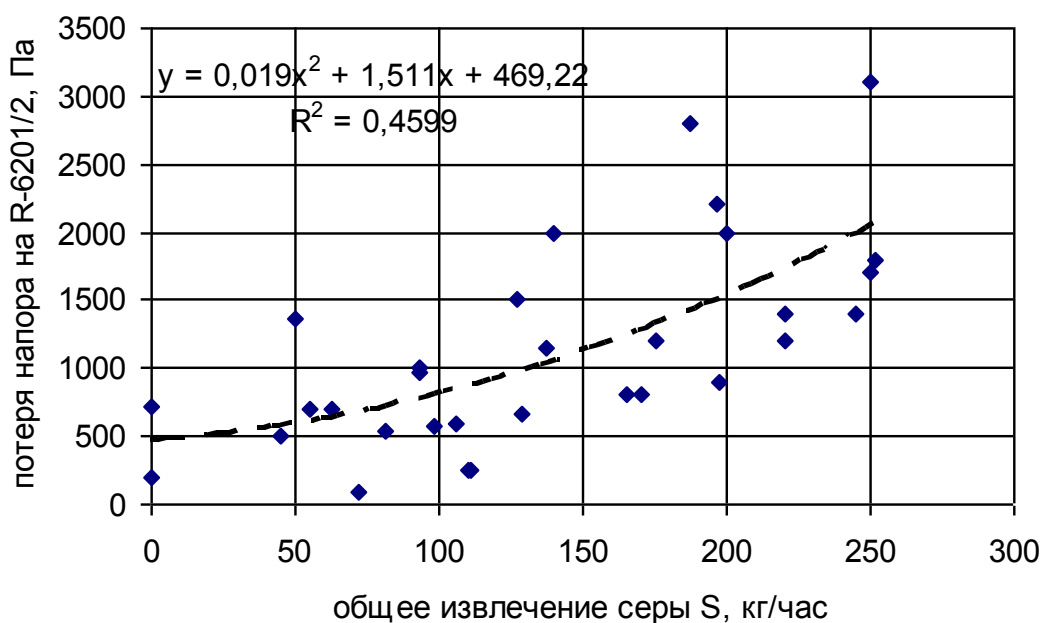
г. Санкт-Петербург, e-mail: [opla@yandex.ru](mailto:opla@yandex.ru)

Каталитические реакторы сотен действующих установок переработки кислых газов по способу Клауса, работают в условиях присутствия в газе элементной серы, чего имеющиеся расчётные модели [1] не учитывают.

Чтобы оценить реальную степень влияния элементной серы на газодинамическое сопротивление каталитического слоя проанализировали данные мониторинга двухступенчатого реактора Клауса R-6201 установки извлечения серы (SRU) линии десульфуризации коксового газа в цехе улавливания и переработки химических продуктов коксования (ЦУПХП-2) коксохимического производства (КХП) ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК). В 2000/07 гг. здесь использовался

алюмооксидный катализатор CR-31 фирмы *La Roche Chemicals* в форме сферических гранул диаметром 4,5-6,5 мм.

Фактические значения потери напора (перепада давления)  $\Delta p$  на второй ступени реактора Клауса R-6201/2 показаны на Рис.1 точками в зависимости от общего выхода серы на SRU, а прерывистой линией - интерполирующая зависимость  $\Delta p(S)$ , приведённая в поле рисунка.



**Рис. 1.** Взаимосвязь потери напора  $\Delta p$  технологического газа на реакторе R-6201/2 с общим выходом серы  $S$  в SRU КХП ММК за период с 01.09.2000 по 21.04.2001 при средней температуре  $t_{cat} = (201,7 \pm 4,9)^{\circ}\text{C}$ .

При обычных вариациях массопотока серы, извлекаемой в SRU ЦУПХП-2 КХП ММК, величина массовой скорости потока через реактор R-6201 изменяется незначительно, оставаясь в диапазоне:  $G = 0,182 \div 0,193$ , - которому по известной модели [1] соответствует расчётное сопротивление слоя шаров диаметром 5,5 мм:  $\Delta p^{cal}(G) \approx 500$  Па. Однако, как видно из Рис.1, при практически неизменном указанном значении  $G$  даже малые содержания серы в газе дают значительное превышение реального сопротивления слоя  $\Delta p(G)$  над его рассчитанными по методике [1] значениями  $\Delta p^{cal}(G)$ . Довольно высокая для промышленного эксперимента величина коэффициента корреляции:  $R(S; \Delta p) = 0,678$ , - даёт основание

считать зависимость сопротивления каталитического слоя от массопотока серы (и её содержания в газе) вполне достоверной.

Коэффициенты:  $\xi^* \equiv \Delta p(G) / \Delta p^{cal}(G)$ , - превышения эмпирических значений газодинамического сопротивления слоя катализатора над расчётными  $\Delta p^{cal}(G)$  при соответствующих концентрациях серы  $[S]$  в газе приведены в таблице (Табл. 1).

**Таблица 1.** Поправочные коэффициенты для расчёта сопротивления реактора Клауса при средней температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  и указанных концентрациях серы в газе по данным реактора R-6201/2 SRU КХП ММК.

Концентрация серы $[S]$ , г/м <sup>3</sup>	0,31	0,50	0,67	0,94	1,20
Поправочный коэффициент $\xi^*$ , отн. ед.	1,2	1,4	2,2	2,6	3,0

Таким образом, даже небольшие содержания элементной серы в технологическом газе, характерные для установки извлечения серы ЦУПХП-2 КХП ММК из-за низкой исходной концентрации сероводорода на входе SRU ( $[\text{H}_2\text{S}] \leq 8\%$  объём.), вызывают значительный рост величины сопротивления каталитического слоя (и всего реактора Клауса), заметно превышающий его значение, рассчитанное для чистого газа. Итак, наличие элементной серы является существенным фактором формирования газодинамического сопротивления слоя катализатора в реакторе Клауса.

В целом количественный анализ эмпирических данных R-6201 SRU ЦУПХП-2 КХП ММК показывает необходимость доработки имеющихся методик расчёта газодинамического сопротивления фильтрующего слоя применительно к каталитическим слоям реакторов Клауса, работающих в присутствии элементной серы в газовом потоке. Неким приближением к такой расчётной модели для последних каталитических ступеней SRU, работающих при минимальных концентрациях серы и температурах, можно считать эмпирические коэффициенты  $\xi^*$ .

#### Литература

[1] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 246 с.

## **ВЛИЯНИЕ pH НА ПРОТЕОЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ХИМОТРИПСИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА**

***Плющенко А.В., Митусова К.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А.***

Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. – Институт высокомолекулярных соединений РАН, Россия, Санкт-Петербург, [anutta999@mail.ru](mailto:anutta999@mail.ru)

Митусова К.А. – Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия, Санкт-Петербург.

Разработка новых методов иммобилизации ферментов, позволяющих сохранить активность фермента при неоптимальных условиях среды, относится к одной из важнейших задач современной биотехнологии. Использование наночастиц биогенных элементов, в частности серебра (Ag), в качестве носителей для иммобилизации ферментов позволит создать комплексные полифункциональные препараты, сочетающие в себе различные биологические свойства [1].

Цель работы – исследование влияния pH среды на ферментативную активность химотрипсина (ХТ), иммобилизованного на наночастицах Ag.

Иммобилизация ХТ на наночастицах Ag осуществлялась в ходе реакции восстановления нитрата серебра боргидридом натрия в водной среде при атмосферном давлении и температуре 4°C при 24-кратном избытке количества восстановителя. ХТ добавляли в реакционную среду как одновременно с другими реагентами (метод I, Ag-ХТ-I), так и через 1 час после начала реакции синтеза (метод II, Ag-ХТ-II). В этой реакции ХТ одновременно стабилизировал наночастицы Ag в растворе. Концентрации ХТ составляла 2 мг/мл, концентрации Ag – 0.1 мг/мл. Протеолитическую активность ХТ определяли при 37°C по гидролизу казеината натрия при pH 6.0, 8.0 и 11.0. За единицу активности (Ед.) было принято количество фермента, необходимое для высвобождения 1 мкмоль тирозина в минуту в условиях эксперимента. Удельная активность рассчитывалась как число единиц активности в расчёте на 1 мг фермента (табл.).

Таблица. Влияние pH на удельную активность нативного ХТ и наноконплексов Ag-ХТ

Образец	$A_{\text{удел.}}, \text{Ед.} \times \text{мг}^{-1}$		
	pH 6.0	pH 8.0	pH 11.0
ХТ	2.40	3.45	1.62
Ag-ХТ-I	2.22	2.87	1.43
Ag-ХТ-II	2.87	2.73	2.42

Как видно из табл., при pH 8.0 наибольшую активность проявлял нативный ХТ, превышая удельную активность наноконплексов Ag-ХТ-I и Ag-ХТ-II на ~17 и ~21%, соответственно. Однако, при pH 6.0 и 11.0 наибольшей активностью обладал наноконплекс Ag-ХТ-II. Так, его удельная активность превышала соответствующую величину для ХТ и наноконплекса Ag-ХТ-I при pH 6.0 на ~17% и ~25% соответственно, а при pH 11.0 – на ~33% и ~41% соответственно.

Эффект повышения протеолитической активности иммобилизованного ХТ по сравнению с нативным в щелочной среде наблюдался нами и при иммобилизации ХТ на наночастицах селена [2].

Таким образом, иммобилизация ХТ на наночастицах Ag по методу II (Ag-ХТ-II) приводила к повышению его протеолитической активности в кислой и сильно щелочной средах, т.е. в неоптимальных условиях для функционирования нативного фермента.

#### Литература

- [1] Писарев О.А., Титова А.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Ворошилова Т.М., Панарин Е.Ф. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 3. С. 790-793.
- [2] Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2018. Т. 54. № 4. С. 362-365.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА**

*Попов Д.С., Батанов А. А., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Сапогова Д.В.,  
Чуясова А.А.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[p\\_danil@mail.ru](mailto:p_danil@mail.ru)

Метанол – один из наиболее важных и крупнотоннажных продуктов, выпускаемых химической промышленностью. Быстро растет его потребление и появляются новые направления его переработки. На его основе производят различные продукты органического синтеза, таких как формальдегид, уксусная кислота, этиленгликоль, и ряд других. Также он применяется для получения высокооктановых добавок к бензину, в газовой промышленности, в лакокрасочной промышленности, в производстве биодизельного горючего.

Выбор направления тематики исследовательской работы обусловлен тем, что к 2027 году мировой спрос на метанол может достигнуть 135 млн тонн, а ежегодный рост составит около 5.5%. Рынок катализаторов синтеза метанола занят тремя основными фирмами - производителями: «Haldor Topsoe» (Дания), «Perstorp» (Швеция), «Clariant» (Швейцария). Активная политика по импортозамещению ставит новые задачи, как для фундаментальных, так и для прикладных исследований в области катализа. Следует обратить внимание, что на данный момент в России отсутствуют технологии получения Cu-Zn-Al катализаторов синтеза метанола.

Целью данной работы являлось синтез и исследование физико-химических свойств Cu-Zn-Al катализаторов для процесса получения метанола механохимическим методом, а также сравнение их физико-химических свойств со свойствами промышленного образца.

Для получения Cu-Zn-Al катализаторов использовались малахит ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ), гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) и аммиачно-карбонатный раствор. Механическую активацию проводили в

ролико-кольцевой вибрационной мельнице, которая имеет частоту колебаний  $930 \text{ мин}^{-1}$  и массу мелющих тел 1194 г.

Для исследования полученных образцов в работе применялся широкий набор методов анализа: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, синхронный термический анализ, метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (БЭТ), метод адсорбции кислотно-основных индикаторов.

Для определения оптимальных условий получения образцов механохимическим методом, производили варьирование времени механической активации (10, 20, 30 минут) и соотношения твердой фазы к жидкой фазе (1,2;1,0;0,8;0,6) в смеси исходных веществ.

Методом низкотемпературной десорбции азота (БЭТ) была определена удельная поверхность полученных образцов. Полученные результаты, показали, что образцы с соотношением твердой и жидкой фаз в исходной смеси 1:1,2 и 1:1 имеет более развитую удельную поверхность по сравнению с промышленным аналогом:  $152,3 \pm 0,5$  и  $84,0 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно. Также динамическим методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота были получены изотермы адсорбции-десорбции азота полученных катализаторов. Согласно классификации ИЮПАК, полученные изотермы можно отнести к IV типу, к которому относятся тела, имеющие переходные поры (мезопоры).

На электронном микроскопе Vega 3 TESCAN были получены микрофотографии приготовленных образцов, проведено сравнение их морфологии с друг с другом и с морфологией промышленного образца.

Таким образом, установлена зависимость физико-химических свойств образцов от соотношения твердой фазы к жидкой в исходной смеси.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект 3.1371.2017/4.6. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»*



## СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА КАТИОННЫМИ ЯДАМИ

*Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Сухачев Я.П.,  
Никитин К.А., Сухачева М.Д.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
e-mail: [prozorovda@mail.ru](mailto:prozorovda@mail.ru)

Современная промышленность требует постоянной модернизации технологии и создания каталитических систем, обладающих высокой активностью и селективностью по отношению к выбранной реакции и стабильностью работы. Активность и устойчивость работы любого катализатора в первую очередь обусловлена наличием в молекуле или на поверхности специфических функциональных групп, которые называются активными центрами. Модификацию количества и свойств активных центров можно проводить различными методами. Одним из наиболее эффективных методов модификации каталитической активности и селективности следует признать селективное отравление активных центров каталитическими ядами. Однако, сведения по результатам систематических исследований влияния целенаправленной, в том числе и обратимой, дезактивации гетерогенных катализаторов на изменение концентрации поверхностных активных центров в литературе практически отсутствуют.

Цель данной работы заключалась в исследовании характера дезактивации скелетного никелевого катализатора катионными каталитическими ядами и установлении возможной обратимости данного процесса.

В качестве катализатора использовали массивные никелевые катализаторы (никель Ренея), полученный по известной технологии [1].

В качестве каталитического яда были использованы катионы ртути и свинца, а именно растворы нитрата ртути и свинца, с различной концентрацией (см. табл. 1). Растворитель – гидроксид натрия, с концентрацией 0.01 М и 0.1 М.

Таблица 1. Концентрация ионов ртути и свинца в воде различной концентрации в начале и конце процесса дезактивации скелетного никелевого катализатора

Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 0.01 M NaOH								
Удельная концентрация, (ммоль/г.kat)		0	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Объемная концентрация (ммоль/л)	p(Hg)	0	3.9	3.55	3.23	3.11	2.94	2.86
	C	0	0.13	0.28	0.59	0.79	1.16	1.38
После проведения дезактивации, ммоль/л	p(Hg)	0	>7	>7	>7	>7	>7	>7
	C	0	–	–	–	–	–	–
После проведения регенерации, ммоль/л	p(Hg)	0	>7	>7	>7	>7	>7	>7
	C	0	–	–	–	–	–	–
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 0.1 M NaOH								
Удельная концентрация, (ммоль/г.kat)		0	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Объемная концентрация (ммоль/л)	p(Hg)	0	3.88	3.59	3.27	3.11	2.96	2.98
	C	0	0.13	0.26	0.53	0.78	1.10	1.29
После проведения дезактивации, ммоль/л	p(Hg)	0	>7	>7	>7	>7	>7	>7
	C	0	–	–	–	–	–	–
После проведения регенерации, ммоль/л	p(Hg)	0	>7	>7	>7	>7	>7	>7
	C	0	–	–	–	–	–	–
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 0.01 M NaOH								
Удельная концентрация, (ммоль/г.kat)		0	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Объемная концентрация (моль/л)	Vэдта	0	–	–	–	–	–	–
	C	0	–	–	–	–	–	–
После проведения дезактивации, ммоль/л	Vэдта	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	–	–	–	–	–	–
После проведения регенерации, ммоль/л	Vэдта	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	–	–	–	–	–	–
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 0.1 M NaOH								
Удельная концентрация, (ммоль/г.kat)		0	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Объемная концентрация (ммоль/л)	Vэдта	0	–	–	–	–	–	–
	C	0	–	–	–	–	–	–
После проведения дезактивации, ммоль/л	Vэдта	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	–	–	–	–	–	–
После проведения регенерации, ммоль/л	Vэдта	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	–	–	–	–	–	–

Для доказательства факта взаимодействия катионных каталитических ядов с поверхностью катализаторов жидкофазной гидрогенизации и установлению характера распределения ядов между катализатором и объемной фазой было проведено определение концентрации ионов свинца и ртути в растворе непосредственно после процесса дезактивации. В табл. 1 приведены начальные концентрации исследуемых добавок после проведения отдельных циклов процесса дезактивации.

Полученные данные подобного контроля дезактивации катализатора, свидетельствуют о том, что при исследуемых концентрациях ионов ртути и свинца данные каталитические яды необратимо взаимодействуют с активными центрами поверхности таким образом, что остаточные количества ионов данных металлов не могут быть определены аналитически.

Подобным действием обладают прогрессирующие яды, кумулятивно взаимодействующие с поверхностью катализатора. Прогрессирующие яды проявляют свое специфическое действие в виде ступенчатого замедления аналогичных превращений различных исходных веществ на одном и том же катализаторе по мере увеличения концентрации яда [2].

Таким образом, исследуемые ионы необратимо взаимодействуют с активными центрами поверхности никелевого катализатора, что дает возможность в будущем использовать выбранные катионы в качестве средств регулирования каталитической активности скелетного никеля для определения реакционной способности адсорбированного водорода.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6.*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО "ИГХТУ"*

*Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2019 (№19-03-460-07).*

Литература

- [1] Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Сухачев Я.П., Челышева М.Д., Никитин К.А. Способ получения скелетного никелевого катализатора для гидрирования непредельных органических соединений/ патент RU 2 669 201, опубликовано: 09.10.2018 Бюл. № 28
- [2] Технология катализаторов /под ред. И.П. Мухленова. Ленинград: Химия 1979.-328 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ НА ДИОКСИДЕ РУТЕНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОМ  
АРОМАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ**

*Проценко И.И., Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г.,  
Манаенков О.В., Сульман Э.М.*

Тверской государственный технический университет, Россия, Тверь,  
[nlinda@science.tver.ru](mailto:nlinda@science.tver.ru)

Левулиновая кислота (ЛК) – одно из веществ, которое может быть получено из целлюлозной биомассы в процессе кислотного гидролиза [1]. Гидрирование ЛК до гамма-валеролактона (ГВЛ) является одной из наиболее перспективных реакций в области валоризации биомассы до продуктов тонкого органического синтеза и жидких топлив [2]. Данная работа посвящена применению рутений содержащих катализаторов на основе свёрнутого полистирола (СПС) в гидрировании ЛК до ГВЛ. Имобилизованные в СПС Ru-содержащие наночастицы (НЧ) были синтезированы при варьировании содержания Ru и типа СПС (функционализированный или без функциональных групп). Гидрирование ЛК проводили в реакторной системе серии 5000 Parr в водной среде при варьировании температуры реакции и парциального давления водорода. Пробы реакционной смеси анализировали методом ВЭЖХ.

Было обнаружено, что синтезированные катализаторы проявляют высокую активность и селективность в гидрировании ЛК до ГВЛ. Например, использование СПС марки MN100 (функционализированного аминогруппами) в качестве носителя для разработки катализаторов позволило достичь выхода ГВЛ более 99% за 120 мин реакции в мягких

условиях (90°C, парциальное давление водорода 2 МПа) в водной среде. Примечательно, что в качестве активной фазы катализаторов Ru/СПС выступали НЧ RuO<sub>2</sub>, которые располагались на поверхности полимерной матрицы и в ее порах в виде агрегатов. Кроме того, для наиболее активного катализатора на основе СПС были рассчитаны основные кинетические параметры (кажущаяся энергия активации, порядки реакции) и проведено формальное кинетическое моделирование для более глубокого понимания наблюдаемого кинетического поведения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-58-80008.*

#### Литература

- [1] Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1493-1513.  
[2] De Souza R.O.M.A., Miranda L.S.M., Rafael L. // Green Chem. 2014. V. 16. P. 2386-2405.

### **Pt-КАТАЛИЗАТОРЫ НАНЕСЕННЫЕ НА МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА АКТИВНОЙ ФАЗЫ**

***Савинов А.А., Мартыненко Е.А., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О.,  
Пимерзин А.А.***

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», Россия, Самара, e-mail: [aleksey@pimerzin.com](mailto:aleksey@pimerzin.com)

Нанесенные Pt-катализаторы широко применяются в реакциях гидрирования-дегидрирования. Использование различных алюмосиликатных носителей меняет природу взаимодействия активной фазы с носителем и позволяет воздействовать на свойства формируемых на поверхности катализаторов нанокластеров металлов и результирующую каталитическую активность.

В настоящей работе исследован процесс формирования активной фазы Pt-катализаторов (0.6 мас.%), нанесенных на различные носители: Pt/Sup, где Sup – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SBA-15, MCM-41 и MCM-48. Установлено влияние состава и природы носителя на физико-химические характеристики формируемой на поверхности активной фазы катализаторов гидрирования-дегидрирования.

Катализаторы синтезировали методом пропитки по влагоемкости алюмосиликатных носителей. Сушили, прокаливали и восстанавливали в атмосфере водорода. Состав катализаторов и линейные размеры частиц сформированной активной фазы измеренной методом ПЭМ ВР представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав синтезированных катализаторов и морфология активной фазы

Состав	Содержание Pt, %мас.	Средний размер частиц Pt, нм
Pt/SiO <sub>2</sub>	6.0	3.1
Pt/SiO <sub>2</sub>	2.1	2.5
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	5.4
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	2.8
Pt/MCM-48	2.0	2.1
Pt/SBA-15	2.1	2.3
Pt/MCM-41	2.1	2.9

## ДЕЗАКТИВАЦИЯ Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

*Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Зубков И.Н.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Россия, Новочеркасск, [savostap@mail.ru](mailto:savostap@mail.ru)

Кобальтовые катализаторы, используемые для синтеза Фишера-Тропша (СФТ), сохраняют достаточно высокую активность и селективность по конденсированным углеводородам (C<sub>5+</sub>) и церезину (C<sub>35+</sub>) в течение

нескольких месяцев эксплуатации. Нами разработан эффективный [1, 2] нанесенный кобальтсиликагелевый катализатор для получения церезина, допированный оксидом алюминия, который позволяет при давлениях до 1,5 МПа достигнуть производительности по  $C_{35+}$  3,6 кг/(м<sup>3</sup><sub>кат</sub>·ч). Увеличение селективности и производительности СФТ по церезину возможно при использовании повышенного давления в реакторе (до 6,0 МПа), расхода синтез газа (до 1000 ч<sup>-1</sup>) и рециркуляции части не прореагировавшего синтез-газа. Интенсивность синтеза по  $C_{35+}$  удалось повысить почти в 13 раз [3].

Цель работы – исследование процесса дезактивации  $Co-Al_2O_3/SiO_2$  катализатора в условиях интенсивных режимов эксплуатации.

Катализатор предварительно восстанавливали водородом и активировали синтез – газом ( $H_2/CO = 1,85$ ) при атмосферном давлении, ОСГ = 100 ч<sup>-1</sup> с постепенным подъёмом температуры до достижения степени конверсии СО ( $X_{CO}$ ), близкой к 50 %. Каталитические свойства (таблица 1) изучены в проточно-циркуляционной установке при 6,0 МПа, кратности циркуляции ( $K_{ц}$ ) 2,2-6,0, температурах 198 – 250 °С. Повышение температуры производили ступенчато, после падения степени конверсии СО ниже значения 80 %.

Таблица 1 – Характеристики катализатора при различных условиях работы

Технологический режим эксплуатации	ОСГ, ч <sup>-1</sup>	$X_{CO}^{ср.}$ , %	Отношение $H_2/CO$ в реакционной смеси		$K_{ц}$	$\tau$ , (ч)	Селективность, %				Производительность по $C_{5+}$ , кг/(м <sup>3</sup> <sub>кат</sub> ·ч)
			исходной	циркулирующей			$CH_4$	$C_2-C_4$	$C_{5+}$	$CO_2$	
I	1000	81,7	1,85	1,2	2,2	500	12,1	7,0	79,7	1,2	147,0
II	600	82,4	1,85	1,2	2,2	300	5,6	4,0	90,2	0,1	100,0
III	1000	81,7	1,85	0,84	6,0	200	10,0	5,7	81,7	2,6	154,0

Скорость дезактивации катализатора оценивали по величине угла наклона ( $\alpha$ ) линии аппроксимации температуры к оси, отображающей время работы катализатора ( $\tau$ ). Используя уравнение  $T_{кон.} = T_{нач.} + a \cdot \tau$  ( $a$  – угловой

коэффициент, равный  $\operatorname{tg} \alpha$ ) можно определить время работы катализатора. Зная начальную температуру ( $T_{\text{нач.}}$ ) процесса и задаваясь предельной конечной температурой ( $T_{\text{кон.}}=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), можно рассчитать для выбранного технологического режима время жизненного цикла катализатора при условии постоянства степени конверсии (таблица 2).

Таблица 2 – Расчетные значения рабочего времени катализатора

Технологический режим эксплуатации	Интервал температур, $^{\circ}\text{C}$	Величина $a = \operatorname{tg} \alpha$	Ожидаемое время работы катализатора, ч
I	23	0,02136	1077
II	52	0,06364	817
III	13	0,00598	2174

Активированные (100 час) и отработавшие в синтезе катализаторы исследованы методами РФА, БЭТ, СЭМ-ЭДС, ПЭМ, РФЭС. С увеличением длительности работы от 100 до 1000 часов площадь поверхности по БЭТ уменьшается от 230 до 89 м<sup>2</sup>/г, размер кристаллитов кобальта увеличился с 13±4 до 16±5 нм; степень восстановления кобальта составила 26 и 24 %. Окисление кобальта водой минимально, поскольку после реактора продукты СФТ охлаждали, большая часть паров воды удалялась из циркуляционного газа. Углерод после активации начинает накапливаться на поверхности кобальта и после 1000 часов работы катализатора его локализация на частицах кобальта становится весьма заметной.

Деактивация  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  катализатора обусловлена: снижением удельной поверхности, вследствие закупоривания пор восками, агломерацией кристаллитов кобальта, частичным зауглероживанием кобальта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №10.2980.2017/4.6.*

#### Литература

[1] Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Bakun V.G. // Catalysis in Industry. 2014. V. 6. P. 292-297



- [2] Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. // Catalysis Today. 2017. V. 279. P. 107-114
- [3] Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N. // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. P. 76-84

## **ПЕРСПЕКТИВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

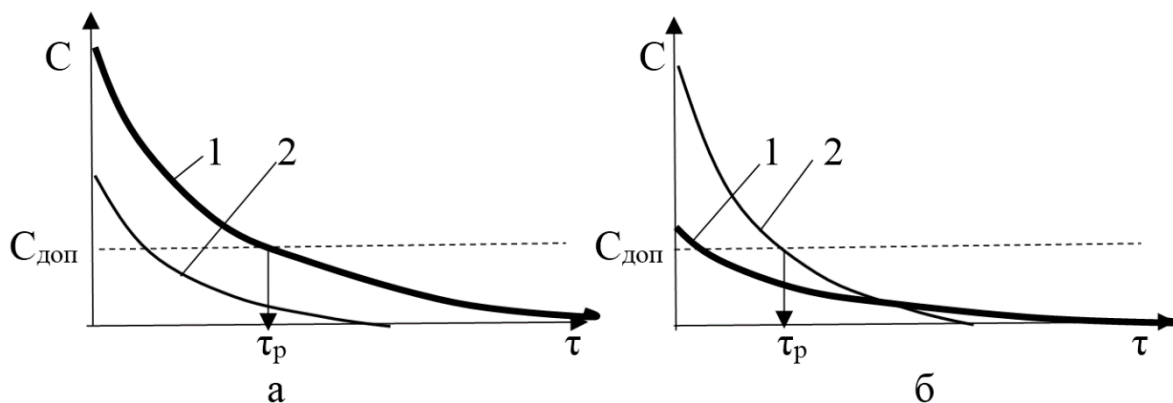
*Самойлов Н.А.*

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, Уфа, e-mail [naum.samoilow@yandex.ru](mailto:naum.samoilow@yandex.ru)

Прямогонные дизельные топлива содержат большое число сераорганических веществ разных классов, которые отличаются температурой кипения, строением, реакционной способностью в реакциях каталитического гидродобессеривания, причем по мере увеличения температуры кипения их реакционная способность уменьшается, поэтому обычно используемое моделирование гидроочистки по изменению концентрации общей серы не соответствует истинному химизму процесса. В зависимости от наличия и концентрации в дизельном топливе конкретных видов сераорганических веществ, характер лимитирующего сопротивления при реализации глубокой гидроочистки дизельного топлива определяется не одним конкретным сераорганическим компонентом, а может переходить от одного компонента к другому (рис.1).

При разделении сырья гидроочистки – прямогонной дизельной фракции – на легкую и тяжелую фракции в легкой фракции концентрируются, в основном, моноциклические сульфиды и тиофены, а также меркаптаны, в тяжелой – бициклические сераорганические вещества. Кроме того, лимитирующее сопротивление процесса определяется антибатностью роли концентрации и скорости реакции гидрогенизации, поскольку увеличение концентрации гидрируемого компонента в сырье увеличивает загрузку катализатора в реактор, а константы скорости реакции – уменьшает загрузку. Математическое моделирование процесса

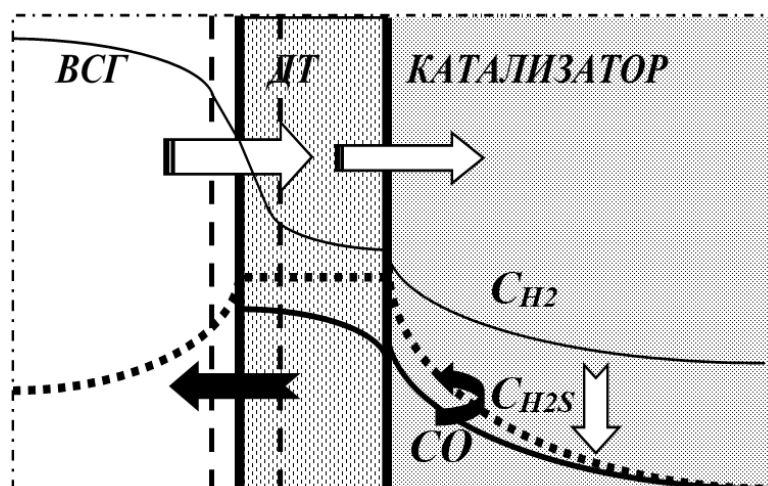
гидроочистки с разделением исходного сырья на две фракции показало, что температурная граница деления сырья на легкую и тяжелую фракцию может смещаться как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения в зависимости от состава сераорганических примесей в сырье, обеспечивая при этом минимизацию критерия оптимальности процесса гидроочистки, в качестве которого может быть принята минимальная суммарная загрузка катализатора в два реактора, характеризующая экономичность процесса.



**Рис.1.** Изменение концентрации  $C$  трудно-(1) и легкогидрируемых (2) сераорганических компонентов во времени  $\tau$  в слое катализатора.  $\tau_p$  - продолжительность гидродесульфуризации топлива до достижения допустимой концентрации лимитирующего компонента  $C_{доп}$ .

При переходе от лабораторного реактора с загрузкой катализатора всего в несколько граммов к промышленному аппарату возникает проблема масштабирования плохо согласующихся между собой геометрических, гидродинамических, тепловых и массообменных характеристик процесса гидроочистки. В связи с трехфазностью и другими специфическими особенностями системы (рис.2), необходима разработка полной математической модели процесса гидроочистки. При этом неизбежно решение сложной задачи экспериментального исследования кинетики гидродесульфуризации индивидуальных сераорганических веществ, содержащихся в дизельных фракциях различных нефтей.

Более строгое решение задачи можно будет получить только в результате детального исследования кинетики реакций конкретных сераорганических веществ и формирования адекватных математических моделей гидроочистки.



**Рис. 2.** Графическая анаморфоза математической модели процесса гидроочистки в системе водородсодержащий газ (ВСГ) – дизельное топливо (ДТ) – катализатор с распределением концентраций водорода ( $CH_2$ ), сероводорода ( $CH_2S$ ) и сераорганических веществ ( $CO$ ).

Полная модель наряду с моделью кинетики должна включать:

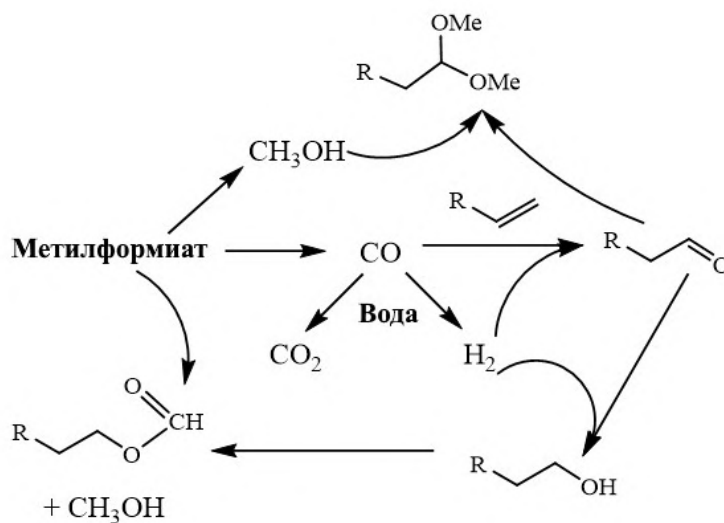
- уравнения гидродинамики для описания: движения водородсодержащего газа в пространстве между жидкими пленками, стекающими по поверхности частиц катализатора, движения жидкой пленки углеводородов между газовой средой и поверхностью частицы катализатора, диффузионного переноса реагентов в порах гранул катализатора;
- уравнения массопереноса водорода в объем движущейся жидкой пленки и обратного переноса сероводорода и массопереноса реагентов в порах гранул;
- тепловую модель, учитывающую тепловые эффекты реакций;
- энергетическую модель;
- модель дезактивации катализатора во времени при его эксплуатации.

## ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА Rh и Rh/Ru ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТИЛФОРМИАТА В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ИСТОЧНИКА СИНТЕЗ-ГАЗА

*Саушкин Н.Ю., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.*

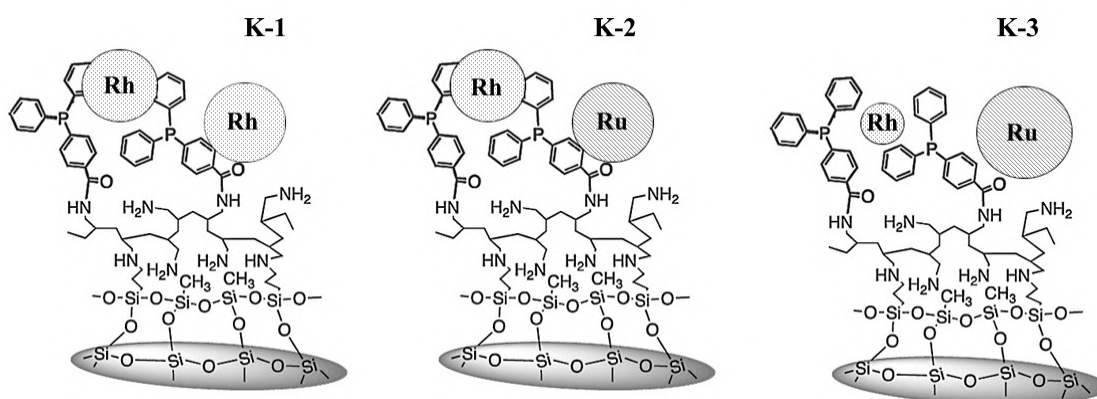
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, Москва, [suskab\\_91@mail.ru](mailto:suskab_91@mail.ru)

Наша научная группа выполняет исследования по возможности получения кислородсодержащих соединений (альдегиды, спирты и ацетали) способом гидроформилирования, используя в качестве альтернативного источника синтез-газа метилформиат. В условиях гомогенного катализа наилучшие результаты достигнуты с использованием родиевых комплексов. Они эффективно катализируют разложение метилформиата, реакции водяного газа и гидроформилирования:



Выделение растворимых родиевых комплексов из реакционных сред представляет собой важную и сложную задачу. Одним из способов ее решения может стать гетерогенизация металлокомплексов. Ранее нами сообщалось о создании гетерогенных родийсодержащих катализаторов на основе гибридного материала ВР-1, который представляет собой силикагель с закрепленным на поверхности полиаллиламином [1]. Данный катализатор оказался эффективным в реакции гидроформилирования ряда

непредельных соединений, и он может быть выделен из реакционной среды фильтрованием или центрифугированием с последующей декантацией раствора. С использованием аналогичных подходов нами были синтезированы биметаллические катализаторы, содержащие родий (**K-1**), а также родий и рутений в соотношениях 1:1 (**K-2**) и 1:5 (**K-3**). Модификацию гибридного материала проводили путем закрепления 4-дифенилфосфинбензойной кислоты за счет создания амидной связи между аминогруппами материала и карбоксильными группами кислоты. Далее модифицированные носители подвергали взаимодействию с комплексами  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  и  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ , взятыми в различных соотношениях. Строение катализаторов установлено методами твердотельного спектроскопии ЯМР и ИК-спектроскопии; соотношение Rh/Ru в образцах установлено методом РФА.



**Рис. 1.** Строение гетерогенных катализаторов **K-1** – **K-3**

Предварительные экспериментальные данные показали, что предложенные катализаторы проявляют активность в реакции разложения метилформиата, а также гидроформилировании модельного субстрата – октена-1. За 2 часа проведения эксперимента выход кислородсодержащих продуктов оказался невысоким: около 10%. Вероятного, это связано с тем, что в лигандном окружении родия и рутения концентрация атомов фосфора довольно низкая ( $\text{P:Me}$ , мольн. = 1:1). Для сравнения, в условиях гомогенного катализа наилучшие результаты получены при мольных соотношениях  $\text{P:Me}$  от 50 до 600 (большой избыток лиганда). Кроме того, наличие в системе воды может приводить к набуханию полимера и диффузионным затруднениям, что отрицательно сказывается на протекании

каталитических циклов. Планируется дальнейшая оптимизация условий проведения реакции, а также тестирование образцов катализаторов в родственных гидроформилированию процессах – карбоалкосолировании, карбонилировании и гидроаминометилировании.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01227*

#### Литература

[1] Gorbunov D.N., Safronova D.S., Kardasheva Y.S., Maximov A.L., Rosenberg E., Karakhanov E.A. // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2018. — Vol. 10, no. 31. — P. 26566–26575.

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТ-1-ЕНА НА ИЕРАРХИЧЕСКОМ ЦЕОЛИТЕ Y

***Серебренников Д.В., Бубеннов С.В., Зайнуллин И.И., Байтеряков В.С.,  
Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.***

Серебренников Д.В., Бубеннов С.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. – Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Россия, Уфа, [d25c25@yandex.ru](mailto:d25c25@yandex.ru)  
Зайнуллин И.И., Байтеряков В.С., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. – Уфимский государственный нефтяной технический университет

Олигомеры пентена - это высокооктановые компоненты моторных топлив. димеры изопентенов находят применение в качестве присадок, растворителей, пластификаторов, фармацевтических препаратов, парфюмерных основ, красителей, смол, детергентов, депрессантов.

В промышленности олигомеризацию низших олефинов проводят в присутствии силикафосфатных катализаторов (процесс фирмы UOP), или катализаторов на основе цеолита ZSM-5 (процесс MOGD фирмы Mobil Oil).

Цель данной работы – разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации пент-1-ена под действием новых каталитических систем на основе цеолитов с иерархической пористой структурой.

В работе исследованы каталитические свойства гранулированного цеолита Н-У-ммм с микро-мезо-макропористой структурой и, для сравнения, микро-пористого цеолита Н-У в олигомеризации пент-1-ена (автоклав, 110-200°C, 10-30% катализатора).

Установлено, что под действием цеолитных катализаторов протекает изомеризация и олигомеризация пент-1-ена. Изопентены превращаются в олигомеры с числом мономерных звеньев  $n=2-6$ . Сравнение каталитического действия цеолитов Н-У-ммм и Н-У показывает, что по активности последний уступает иерархическому образцу. В составе олигомеров, полученных на цеолите Н-Уммм, 33-52% приходится на долю олигомеров пентена с  $n \geq 3$ .

С повышением температуры и концентрации катализатора конверсия мономера увеличивается. При этом в олигомерной фракции уменьшается количество димеров и возрастает содержание три- и тетрамеров.

*Работа выполнена в рамках гос. задания № АААА-А19-119022290006-2 и при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, проект №СП-2137.2018.1.*

## **ЦЕОЛИТЫ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ МАССООБМЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША**

***Синева Л.В., Горохова Е.О., Грязнов К.О., Мордкович В.З.***

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
Россия, г. Москва, г. Троицк, [sinevalv@tisnum.ru](mailto:sinevalv@tisnum.ru)

Низкотемпературный синтез Фишера–Тропша (СФТ) на кобальтовых катализаторах является альтернативным источником экологически чистых компонентов моторных топлив. Реализованные в промышленности технологии направлены на получение высокомолекулярных углеводородов для их последующего гидрокрекинга. При этом СФТ проводят при низких нагрузках на катализатор и низких конверсиях, чтобы избежать перегревов, поскольку реакция СО и  $H_2$  является сильно экзотермической. Проблема

теплоотвода может быть решена введением в катализатор теплопроводящей добавки [1], однако останется проблема массопереноса: высокомолекулярные продукты СФТ заполняют поверхность катализатора, что приводит к снижению активности процесса. В промышленных технологиях эту проблему решают периодической обработкой в токе водорода. Однако возможно и другое решение: интенсификация массообмена *in situ* с помощью крекирующей способности цеолитов [2]. Цеолиты широко применяются в промышленных процессах, связанных в основном с их активностью в реакциях крекинга и изомеризация. Такие процессы, как правило, проводят при высоких давлениях и температурах в большом избытке водорода [3].

Цель настоящей работы — исследование возможных превращений углеводородов на цеолитах и цеолит-содержащих Со катализаторах в типичном для низкотемпературного СФТ интервале 170–260°C.

В работе было изучено превращение смеси жидких углеводородов (УВ), полученных из СО и Н<sub>2</sub>, на порошках цеолитов НУ, НВ и HZSM-5 и катализаторах на их основе ([Со] = 20 мас.%). В качестве образцов сравнения использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 20%Со/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Все каталитические системы были активированы в токе водорода при 400°C. Реакцию проводили в токе инертного газа при 0,1 МПа и 170–260°C. УВ или УВ+Н<sub>2</sub>O подавали со скоростью 1 или (1+1) мл/час.

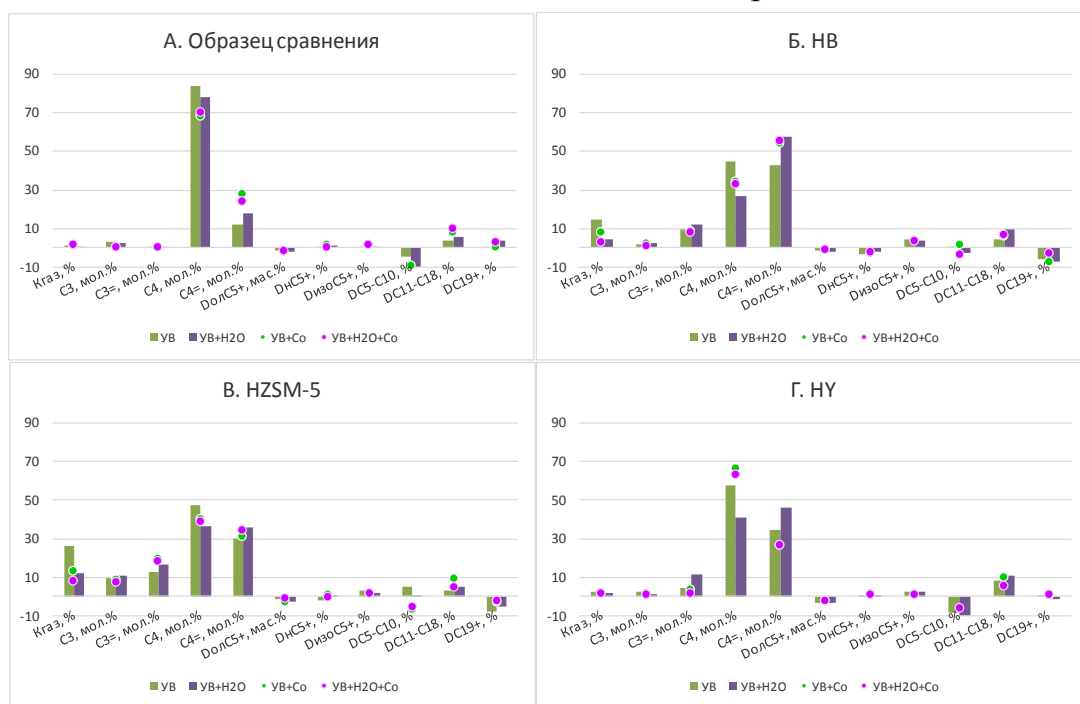
Введение цеолитов в состав катализатора приводило к повышению конверсии УВ в газообразные продукты (Рис. 1). Добавление воды приводило к снижению конверсии в газы в присутствии НВ и HZSM-5, и влияло незначительно — НУ и образцов сравнения. Выявлены интересные закономерности состава газообразных продуктов в зависимости от типа цеолита, наличия Со и воды.

Основными компонентами УВ, вступившими в какие-либо реакции в присутствии всех контактов, были олефины C<sub>5+</sub> и углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> (Рис. 1). На первый взгляд цеолит НУ был наиболее активным в превращениях УВ, однако низкая степень превращения олефинов C<sub>5+</sub> и фракции C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>, наблюдаемые в присутствии контактов, содержащих цеолиты НВ и HZSM-5, объясняется их активностью в крекинге углеводородов C<sub>19+</sub>, продуктами которого являются олефины и углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>.



Основными жидкими продуктами превращения олефинов  $C_{5+}$  и углеводородов  $C_5-C_{10}$  в присутствии всех контактов были углеводороды  $C_{11}-C_{18}$ , при этом в присутствии цеолитов увеличивалась и доля изопродуктов  $C_{5+}$  (Рис. 1). Введение  $Co$  приводило к увеличению выхода  $C_{11}-C_{18}$  и не влияло на долю изопарафинов. Добавление воды оказывало незначительное влияние на групповой состав УВ, а доля прореагировавших  $C_5-C_{10}$  увеличивалась. При этом в присутствии всех контактов увеличивалась доля углеводородов  $C_{11}-C_{18}$ , а в присутствии  $Co/HV$  и  $Co/HZSM-5$  снижалась вероятность крекирования углеводородов  $C_{19+}$ .

Таким образом, в инертной атмосфере степень превращения смеси жидких углеводородов и состав продуктов реакции зависят в первую очередь от типа цеолита в составе каталитической системы, а введение  $Co$  снижает негативное влияние воды на показатели процесса.



**Рис. 1.** Влияние состава контакта на превращения смеси УВ.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и образования РФ*

#### Литература

- [1] Wang D., Chen C., Wang J. и др. // Appl Cat A: Gen. 2016. V. 527. P. 60–71.
- [2] Brosius R., Fletcher J.C.Q. // J. Catal. 2014. V. 317. P. 318–325.
- [3] Busca G. // In book: *Heterogeneous Catalytic Materials*. Elsevier. 2014. V. 197.

## ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ – АКТИВНЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

*Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Гвоздовская К.Л.,  
Шмидт Ф.К.*

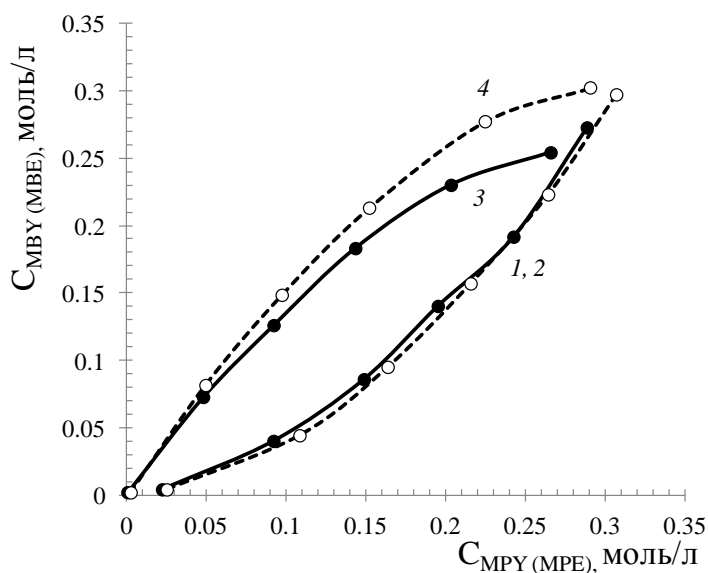
Иркутский государственный университет, Россия, Иркутск, [belykh@chem.isu.ru](mailto:belykh@chem.isu.ru)

Реакции гидрирования относятся к одним из наиболее широко изучаемых каталитических процессов, имеющих не только фундаментальное, но и большое практическое значение. Около 25% от общего количества химических процессов включают в себя как минимум одну стадию каталитического гидрирования. Важной задачей гидрогенизационного катализа является селективное гидрирование кратных связей, в частности, полугидрирование ацетиленовых углеводородов до алкенов, ацетиленовых спиртов или ненасыщенных карбонильных соединений до аллиловых спиртов, избегая полного гидрирования до алканов или алканолов соответственно. Присутствие токсичных элементов в составе катализаторов Линдлара, разработанных более 60 лет, накладывают серьезные ограничения на использование таких материалов в будущем.

В докладе представлены результаты исследований свойств Pd-P частиц, характеризующихся оптимальным соотношением активности и селективности в гидрировании ацетиленовых спиртов: 2-метил-3-бутин-2-ола (МВУ) и 3-метил-1-пентин-3-ола (МРУ). Установлены основные закономерности влияния состава каталитической системы и условий проведения процесса на свойства палладиевых катализаторов, модифицированных элементарным фосфором. Обнаружен промотирующий эффект фосфора на активность и производительность палладиевых катализаторов в гидрировании МВУ. При оптимальном отношении P:Pd и концентрации палладиевого прекурсора частота оборотов (TOF) в гидрировании МВУ достигает  $1100 \text{ мин}^{-1}$  при  $30^\circ\text{C}$  и давлении водорода 2 атм без снижения селективности по целевому продукту (2-метил-3-бутен-2-олу, МВЕ) (95-96%); число оборотов -  $10650 \text{ моль МВУ (моль Pd)}^{-1}$ .

Установлено, что модифицирующее действие фосфора на свойства палладиевых катализаторов в гидрировании ацетиленовых соединений обусловлено не только повышением дисперсности, но и изменением электронного состояния активного компонента.

Формально-кинетическое изучение реакции гидрирования МВУ под действием Pd-P катализаторов показало, что реакция протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Из шести предложенных моделей экспериментальным данным удовлетворяет модель, в которой происходит конкурентная адсорбция субстрата и водорода, а лимитирующей стадией является поверхностная реакция. Методом фазовых траекторий конкурентного гидрирования ацетиленовых спиртов под действием различных палладиевых катализаторов доказано, что из двух потенциально активных форм, содержащихся в Pd-P наночастицах, в гидрировании ацетиленовых спиртов участвует только одна – кластеры Pd(0). Согласно анализу фазовых траекторий, размер частиц кластеров Pd(0) в диапазоне 1,5–2,5 нм не влияет на дифференциальную селективность палладиевых катализаторов в гидрировании ацетиленовых спиртов. В гидрировании образующихся аллиловых спиртов, вероятно, участвуют два типа активных центров в Pd-P наночастицах: кластеры Pd(0) и фосфиды палладия (рис. 1).



**Рис. 1** Фазовые траектории конкурентного гидрирования ацетиленовых спиртов (МВУ, МРУ) (1, 2) и образования аллиловых спиртов (МВЕ, МРЕ) (3, 4) в присутствии системы  $Pd(acac)_2-10AlEt_3$  (2, 4) и Pd-P наночастиц ( $P:Pd = 0,3$ ) (1, 3):  $C_{Pd} = 0.5$  ммоль/л,  $T = 30$  °C,  $P(H_2) = 2$  атм.

Адсорбция аллиловых спиртов происходит как на кластерах Pd(0), так и фосфидах палладия; активация молекулярного водорода – преимущественно на кластерах Pd(0). Причиной проявления активности фосфидов палладия в присутствии более активной формы – кластеров Pd(0) может быть перенос водорода по спилловер механизму от кластеров Pd(0) к аллиловому спирту, адсорбированному на фосфиде палладия и последующему его насыщению.

*Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (№4.9489.2017/8.9)*

## **ОБЖИГ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ГИДРООЧИСТКИ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК**

***Соколова Ю.В., Белкина И.С.***

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ МИСиС), Россия, г. Москва, e-mail: [sokolova.yv@isis.ru](mailto:sokolova.yv@isis.ru)

Отработанные катализаторы (ОК), образующиеся при переработке нефти, по классификации агентства по окружающей среде (ЕРА), являются опасными отходами [1]. Значительную долю среди них занимают Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы гидроочистки, представляющие собой гранулы или экструдаты, как правило, черного цвета, основой которых является фаза  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (возможно присутствие  $\alpha$ -фазы), с размером частиц 2 - 20 нм. Активные компоненты в ОК преимущественно находятся в виде каталитического комплекса Co-Mo-S [2]; также, в зависимости от условий эксплуатации, могут присутствовать Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и соединения типа шпинели [3-5]). Токсичность ОК связана с присутствием в их составе органических соединений (так называемого кокса), сульфидной серы, а также ряда примесей (соединения Fe, Na, V, Sb для ОК гидроочистки). Содержание S в ОК колеблется от 8 до более 20%, S - 8-10%, примесей металлов – до

нескольких процентов в зависимости от состава топлива, подвергаемого очистке, а также условий использования ОК [4, 5].

Научные разработки технологии утилизации ОК гидроочистки обычно на первом этапе включают окислительный обжиг [4], в результате которого образуется выброс оксидов серы и углерода в количестве ~200 и ~350 кг/т (в пересчете на  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ ) соответственно. Дальнейшая утилизация ОК может осуществляться по ряду направлений. Например, в работе [3] показана целесообразность изготовления на основе ОК HDS, содержащего С, V, Mo, Ni и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , с добавкой 60% бемита активного катализатора HDM, который может быть эффективно использован для удаления примесей металлов. Другими примерами успешной утилизации ОК может служить их использование в качестве компонентов огнеупоров, а также в роли сырья для получения соединений Mo, Co или Ni [4].

Целью настоящей работы являлась разработка метода удаления кокса и серы из ОК Mo-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  гидроочистки на примере ОК глубокой гидроочистки дизельного топлива. Использовали образцы импортного ОК после его эксплуатации в течение 4 лет (отобраны из нижней части реактора в 2017 г. на одном из НПЗ НК Роснефть).

ОК имел состав, масс. %: Mo 9.3 – 9.7, Co 3.04 – 3.13, С 7.2, S 9.3, Fe 0.12 – 0.15, Na 0.13 – 0.25, V 0.04 – 0.09, остальное -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ -модификация). Образцы ОК после измельчения спекали с предварительно прокаленным СаО квалификации «ч» на воздухе в муфельной печи. Навески ОК и СаО после перемешивания переносили в фарфоровый тигель, помещали в печь, нагретую до заданной температуры, и выдерживали при периодическом перемешивании требуемое время.

При спекании ОК с кальцийсодержащими добавками в составе спека образуются, по данным РФА,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , и дельта -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис.), что указывает на связывание образующихся при спекании на воздухе  $\text{SO}_x$  и  $\text{CO}_x$  в  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  соответственно.

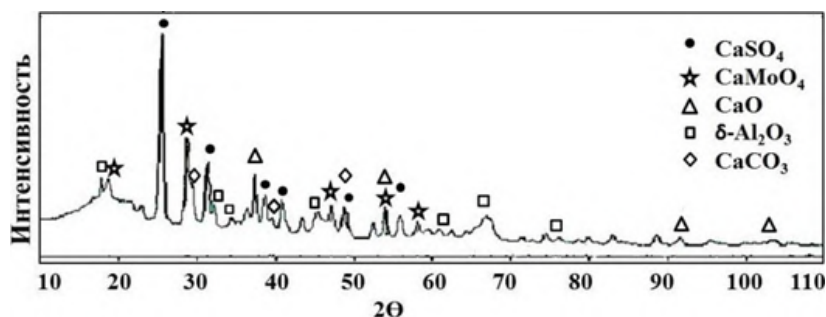


Рис. Дифрактограмма продуктов спекания ОК с CaO (0.26 г CaO/1 г ОК, температура 600°C, время спекания 2 час.)

По данным элементного анализа (использовали инфракрасно-абсорбционный метод и анализатор CS-230И), содержание S и C при расходе 0,52 г CaO/г ОК ( $t = 575^\circ\text{C}$ , время спекания 2 час) составляет 92 и 51% соотв. от исходного в ОК. Для количественного улавливания  $\text{CO}_2$  ( $\geq 95\%$ ) требуется 4-кратный избыток добавки. Для оптимизации расхода Ca-содержащей добавки необходимо изучение спекания в динамических условиях. Из спека Mo и Co легко могут быть извлечены известными методами.

Разработанный метод спекания ОК Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  гидроочистки позволит без значительных затрат на очистку проводить переработку ОК на предприятиях, специализирующихся на переработке ОК, а также сырья редких и цветных металлов.

#### Литература

- [1] Chiranjeevi T., Pragma R., Gupta S. et al. // *Procedia Environmental Science*. 2016. № 35. P. 610 – 617.
- [2] Dufresne P. // *Appl. Catal. A: General*. 2007. Vol. 322. P. 67 - 75.
- [3] Marafi M., Stanislaus A. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2007. Vol. 71. № 3-4. P. 199 – 206.
- [4] Marafi M., Stanislaus A. // *Resources, Conservation and Recycling*. 2008. V. 52. P. 859 – 873.
- [5] Соколова Ю.В., Белкина И.С., Муратов Д.С. /Мат. 3 Всеросс. науч. конф. «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». ФБГОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. Ун-т. Иваново. 2018. Т. 2. с. 261 – 262.

## **АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

*Сухачев Я.П., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Сухачева М.Д.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
e-mail: [yaroslav.sukhachev.96@gmail.com](mailto:yaroslav.sukhachev.96@gmail.com)

Предвидение каталитического действия является основной задачей науки о катализе. В свою очередь всё чаще перед коллективами научных лабораторий более остро встаёт вопрос о создании катализаторов для современной промышленности, обладающих высокой активностью и селективностью по отношению к выбранной реакции, однако провести промышленные испытания катализаторов часто бывает не возможно.

Известно, что закономерности адсорбции определяют активность, время жизни и селективность гетерогенных катализаторов, их знание необходимо для разработки научно-обоснованных методов подбора оптимальных каталитических систем, для создания кинетических моделей каталитических процессов. Расширение областей применения теории адсорбции в объяснении наблюдаемых кинетических закономерностей и механизмов гетерогенно-каталитических процессов считается приоритетным направлением развития теории катализа, сформулированным Европейской федерацией каталитических обществ EFCATS.

Целью настоящей работы являлось выявление закономерностей влияния состава каталитических систем на параметры активности и селективности по данным адсорбционного эксперимента.

В качестве исследуемого катализатора был выбран нанесенный на силикагель (марки 5/40 $\mu$ ) никелевый катализатор, с различным процентом нанесения активного металла на поверхность [1].

Проводя ряд кинетических исследований реакции гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты и пропен-2-ол-1, было выявлено, что использование диметилформамида, толуола или изопропилового

спирта, в качестве растворителя системы, не дало положительных результатов. Реакция, проводимая в водной среде с использованием данных катализаторов, характеризовалась скоростями сопоставимыми со скоростью гидрирования с использованием катализаторов промышленного типа (никель Ренея), а при соблюдении идентичных параметров системы с использованием иных растворителей наблюдаемая скорость была равна нулю. Данные результаты объясняются отсутствием активного водорода на поверхности катализатора в данном растворителе, что подтверждается данными термического анализа (дифференциальной сканирующей калориметрии).

*Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6.*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО "ИГХТУ"*

*Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2019 (№19-03-460-07).*

Литература:

[1] Пат. 2604093 Российская Федерация, МПК В01J37/02, В01J23/755. Способ получения катализатора реакций гидрогенизации/ Афинеевский А. В., Прозоров Д. А., Осадчая Т. Ю.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО ИГХТУ; опубл. 2012. – Бюл. № 8.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ  $>C=C<$  СВЯЗЬ НА НАНЕСЁННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

***Сухачева М.Д., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Князев А.В.,  
Сухачев Я.П.***

Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия, Иваново,  
[marina.chelysheva.95@mail.ru](mailto:marina.chelysheva.95@mail.ru)

В технологиях тонкого органического синтеза большое внимание уделено восстановлению кратных связей. Интерес к проблеме



присоединения водорода к кратным связям углерод-углерод определяется актуальностью задачи при получении насыщенных жиров, фармацевтических субстанций, альтернативных источников топлива, например, синтеза биотоплива (эфиров карбоновых кислот) из растительных масел. Действенным способом регулирования каталитической активности, селективности и устойчивости работы каталитической системы является применение добавок, обладающих промотирующим или дезактивирующим действием на катализатор, то есть модифицирующих основное действие катализатора.

Каталитические яды способны избирательно блокировать активные центры поверхности катализатора с определенной энергией, выводя их из зоны реакции. В большинстве случаев адсорбция частиц реагирующих веществ и каталитических ядов проходит на одних и тех же центрах поверхности. Наиболее изученными каталитическими ядами, значительно понижающими активность катализаторов реакций гидрогенизации, являются различные соединения серы. Атомы серы равномерно блокируют все активные центры поверхности катализатора, меняя, таким образом, адсорбционные свойства поверхности как по отношению к водороду, так и к гидрируемому соединению. При этом обработка активных центров поверхности различными модифицирующими агентами может привести к промотирующему эффекту действия катализатора, и увеличению устойчивости катализатора к неблагоприятным воздействиям внешней среды [1].

Цель данной работы – исследовать чувствительность нанесённого никелевого катализатора к процессу дезактивации поверхности сульфидом натрия в условиях протекания реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих двойную связь «углерод-углерод».

В работе были использованы катализаторы с разным процентом нанесения никеля на подложку. Основные структурно-механические свойства исследованных образцов нанесенных никелевых катализаторов приведены в таблице 1.

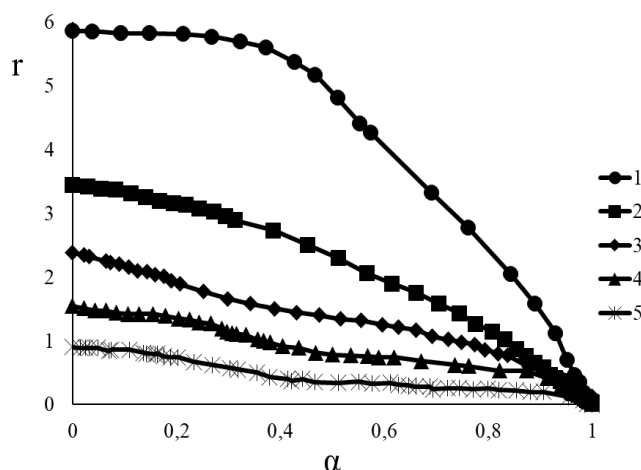
Таблица 1. Структурно-механические свойства катализаторов

№, п/п	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>
Масса $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ на 1г $\text{SiO}_2$ в растворе	6,7	5,3	4,2	5,5	1,8	1,0
Количество нанесённого $\text{NiO}$ , мас. %	23,2	16,4	15,8	8,0	6,9	4,7
$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^3$	264,0±0,7	296,3±0,9	317,6±0,5	338,4±0,5	362,0±0,9	364,0±0,8
$w^{0a}$ , %	11,0	9,0	7,0	5,0	4	0,6
$r^b$ , мкм	5	5	5	5	5	5
$d^c$ , нм	0,297	0,287	0,293	0,288	0,275	0,255
Размер кристаллитов, нм	17,7	15,5	10,0	9,8	9,5	9,1

<sup>a</sup> Количество активного металла<sup>b</sup> Радиус частиц<sup>c</sup> Межплоскостные расстояния

В качестве модельного гидрируемого соединения использовали диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК), пропен-2-ол-1, акрилат натрия и стирол. В качестве дезактивирующего агента был выбран сульфид натрия, так как соединения серы способны блокировать активные центры поверхности катализатора, а также могут служить инструментом смещения адсорбционного равновесия между индивидуальными формами адсорбированного водорода на поверхности катализатора.

Примеры полученных в работе кинетических закономерностей реакций гидрирования на частично дезактивированном нанесённом никелевом катализаторе в реакции восстановления стирола в водной среде при атмосферном давлении водорода представлены на рисунке 1.



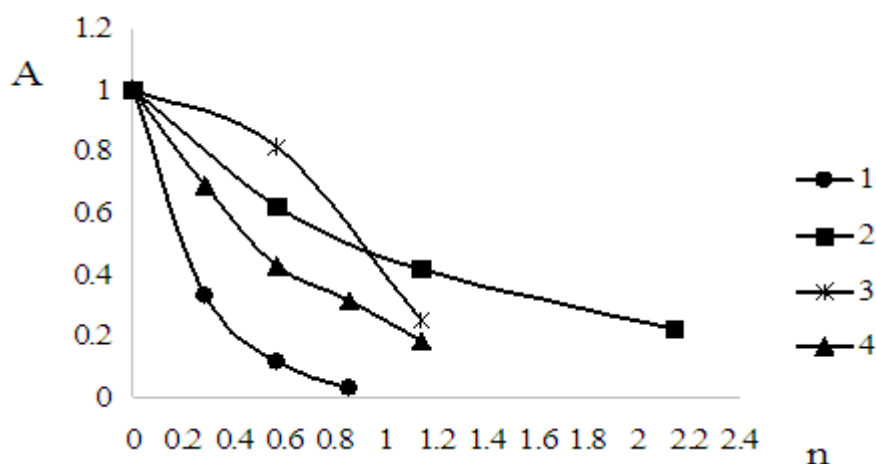
**Рис. 1.** Скорость поглощения водорода ( $r$ ,  $\text{см}^3(\text{H}_2) \cdot (\text{с} \cdot \text{г}(\text{Ni}))^{-1}$ ) в ходе реакции жидкофазной гидрогенизации стирола в воде на образцах катализатора с концентрацией каталитического яда: 1 – 0; 2 – 0,29; 3 – 0,57; 4 – 0,86; 5 – 1,14 ммоль( $\text{Na}_2\text{S}$ )/г( $\text{Ni}$ ), где степень конверсии обозначена как  $\alpha$ . Условия проведения гидрирования:  $T$  – 30 °C;  $m_{\text{кат}}$  – 2,5 г; количество восстановленного металла ( $\text{Ni}$ ) – 7%.

Во всех исследуемых системах характер кинетических закономерностей оставался постоянным. Согласно полученным данным, реакция протекает по гидрогенизационному механизму, идёт присоединение водорода на поверхности катализатора к реакционной группе без накопления промежуточных продуктов, как на поверхности катализатора, так и в объёме раствора.

Анализ процесса селективности дезактивации катализатора был проведён по методике Бартоломью [2]. Пример полученных закономерностей представлен на рисунке 2.

Определено, что сульфидирование поверхности катализатора увеличивает степень использования поверхности, что приводит к падению наблюдаемого порядка реакции по реагенту.

Можно утверждать, что сульфид натрия позволяет модифицировать поверхность катализатора. Это приводит не только к дифференцированию скоростей, что имеет фундаментальное значение для выяснения реакционной способности водорода различного по энергиям адсорбции к никелю, но и позволяет варьировать восприимчивость катализатора в зависимости от стерических факторов, тем самым позволяя повысить селективность катализатора.



**Рис. 2.** Влияние количества введенного сульфида натрия ( $n$ , ммоль( $\text{Na}_2\text{S}$ )/г( $\text{Ni}$ )) на нормированную активность  $A$  для реакций гидрогенизации: 1 – ДЭМК, 2 – пропен-2-ол-1, 3 – акрилат натрия, 4 – стирол в водной среде. Количество восстановленного металла ( $\text{Ni}$ ) – 7%.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть) № 3.1371.2017/4.6.*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО "ИГХТУ"*

*Теоретическая часть согласована с планом работ Научного совета РАН по физической химии на 2019 (№19-03-460-07).*

#### Литература

- [1] Осадчая Т.Ю., Афинеевский, А.В., Прозоров, Д.А., Лукин, М.В. Каталитические свойства модифицированного скелетного никеля в реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – №. 3. – С. 26-31.
- [2] Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation / C. H. Bartholomew // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Т. 212. – №. 1. – С. 17-60.

## **ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ Mg-Zn-O КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В АЦЕТОН ОТ ИХ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ**

*Тагиева Т.Ч., Багиев В.Л.*

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,  
Азербайджан, Баку, [tahmina\\_465@mail.ru](mailto:tahmina_465@mail.ru)

Известно, что фазовый состав сложного катализатора может сильно влиять на его каталитическую активность. Одним из свойств катализатора определяемым его фазовым составом является кристалличность, которая в свою очередь зависит как от условий приготовления, так и от исходных соединений, взятых для приготовления катализатора. Поэтому в данной работе нами было изучено влияние степени кристалличности синтезированных нами Mg-Zn-O катализаторов на их активности в реакции превращения этанола в ацетон.

Магний-цинк оксидные катализаторы готовили совместным осаждением водных суспензий карбоната магния и карбоната цинка. Смесь выпаривали при 95-100°C, высушивали при 100-120°C и прокаливали в течение 10 часов при 700°C. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с кварцевым реактором в интервале температур 250-700°C. В реактор загружали 5 мл исследуемого катализатора с зернением 1.0-2.0 мм и изучали его активность в реакции паровой конверсии этанола. Выходы продуктов превращения этанола, а также конверсия этанола определяли на хроматографе ЛХМ-8 с пламенно ионизационным детектором на колонке длиной 3м, заполненной специально обработанным сорбентом полисорб-1. Количество образовавшегося углекислого газа определяли на хроматографе Газохром с колонкой длиной 6м заполненной сорбентом ИНЗ с нанесенным на него вазелиновым маслом. Рентгенографические исследования были проведены на автоматическом порошковом дифрактометре «D2 Phaser» фирмы «Bruker» (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр,  $5 \leq 2\theta \leq 75^\circ$ ).

На основании проведенных рентгенографических исследований установлено, что в каталитической системе Mg-Zn-O образуются две фазы

оксиды MgO и ZnO, и их пропорции меняются в зависимости от состава образца. Мы также рассчитали степень кристалличности всех изученных образцов. Установлено, что степень кристалличности оксида магния равна 64.1%, а оксида цинка равна 84.4%. Степень же кристалличности бинарных Mg-Zn-O практически не зависит от атомного отношения магния к цинку и меняется в пределах 83 и 86%.

Основным продуктом реакции превращения этанола является ацетон. В качестве побочных продуктов наблюдается образование и других продуктов, таких как уксусный альдегид, этилен и углекислый газ.

На рисунке 1 показано влияние степени кристалличности Mg-Zn-O катализаторов на их активности в реакциях образования ацетона, уксусного альдегида и углекислого газа.

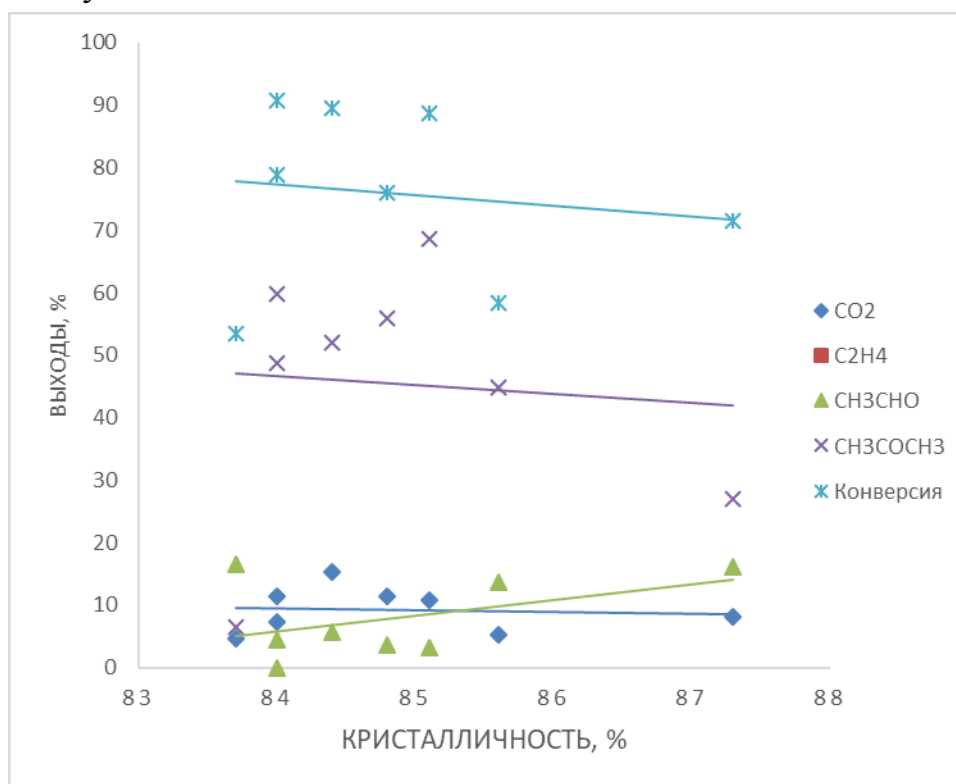


Рис.1 Зависимость выходов продуктов реакции превращения этанола от степени кристалличности Mg-Zn-O катализаторов.

Как видно из рисунка 1 выход уксусного альдегида возрастает с ростом кристалличности образцов, в то время как выходы ацетона, углекислого газа и конверсия этанола снижаются.

Таким образом на основании полученных результатов можно сказать, что увеличение степени кристалличности бинарных Mg-Zn-O катализаторов приводит к снижению как выхода ацетона, так и конверсии этанола.

*Данное исследование было проведено при финансовой поддержке Фонда Развития Науки Азербайджанской Республики, номер гранта EIF/GAM-4-BGM-GIN-2017-3(29)-19/07/4-M-10.*

## **АКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ Mg-Zn-O КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В АЦЕТОН**

*Тагиева Т.Ч., Гасанова Ф.Ч.*

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Азербайджан, Баку, [tahmina\\_465@mail.ru](mailto:tahmina_465@mail.ru)

Одним из важнейших мономеров, широко применяемым в нефтехимической промышленности, является ацетон. Реакция парового превращения этанола является интересным методом получения ацетона. Из периодической литературы известно, что на цинк содержащих катализаторах этанол с высоким выходом превращается в ацетон [1, 2]. Настоящая работа посвящена изучению реакции превращения этанола в ацетон на бинарных магний-цинк оксидных катализаторах.

Магний-цинк оксидные катализаторы готовили совместным осаждением водных суспензий карбоната магния и карбоната цинка. Смесь выпаривали при 95-100°C, высушивали при 100-120°C и прокаливали в течение 10 часов при 700°C. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с кварцевым реактором в интервале температур 250-700°C. В реактор загружали 5 мл исследуемого катализатора с зернением 1.0-2.0 мм и изучали его активность в реакции паровой конверсии этанола. Выходы продуктов превращения этанола, а также конверсия этанола определяли на хроматографе ЛХМ-8 с пламенно ионизационным детектором на колонке длиной 3м, заполненной специально обработанным сорбентом полисорб-1. Количество

образовавшегося углекислого газа определяли на хроматографе Газохром с колонкой длиной 6м заполненной сорбентом ИНЗ с нанесенным на него вазелиновым маслом.

Проведенные исследования показали, что основным продуктом реакции является ацетон и уксусный альдегид. Также наблюдается образование и других продуктов, такие как метан, этилен и углекислый газ.

Исследование влияния температуры на реакцию превращения этанола на бинарных магний-цинк оксидных катализаторах показало, что реакция превращения этанола начинается при 250°C. При этой температуре получается небольшое количество ацетальдегида (1,2%). Дальнейшее повышение температуры реакции к росту уксусного альдегида и образованию других продуктов реакции. Наибольший выход ацетальдегида достигается при 350°C и составляет 16,4%. С ростом температуры выход ацетона также проходит через максимум. Максимальный выход ацетона наблюдается при 450°C и составляет 68,7%. Также установлено, что конверсия этанола резко возрастает после 350°C и при 450°C практически достигает 100%. Такие зависимости были получены на всех бинарных магний-цинк оксидных катализаторах.

Нами установлено, что активность Mg-Zn-O катализаторов в реакции превращения этанола в ацетон также зависит от атомного отношения магния к цинку в составе бинарного катализатора. Ниже в таблице 1 показано влияние атомного отношения магния к цинку на активность образцов. Как видно из таблицы выход ацетона с увеличением содержания оксида магния в составе катализатора проходит через два максимума на образцах Mg-Zn=4-6 и Mg-Zn=7-3. Выход уксусного альдегида возрастает с ростом содержания магния в составе катализатора и на образце Mg-Zn=9-1 составляет 16.6%.

Из таблицы также видно, что с увеличением содержания оксида магния в составе катализатора выход этилена проходит через максимум, в то время как выход диоксида углерода слегка снижается практически не изменяется.



Таблица 1. Превращение этанола на бинарных магний-цинк оксидных катализаторах при температуре 400°C.

Продукты реакции	Выходы продуктов реакции в % на образцах с различным атомным отношением магния к цинку								
	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
CO <sub>2</sub>	10,7	15,3	11,3	11,3	7,2	8,1	7,9	5,3	4,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,3	2,3	15,1	1,6	9,4	13,4	15,3	12,7	9,4
CH <sub>3</sub> CHO	3,1	5,7	0	3,6	4,5	16,2	9,8	13,7	16,6
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	68,7	52	59,8	55,8	48,7	26,9	33,7	44,8	6,4
Конверсия этанола	88,8	89,5	90,8	75,9	78,9	71,5	74,3	58,3	53,5

Таким образом на основании полученных результатов можно сказать, что бинарные катализаторы на основе оксида магния и цинка обладают высокой активностью в реакции превращения этанола в ацетон. Установлено, что наибольшую активность в реакции образования ацетона проявляет катализатор состава Mg-Zn=4-6. На этом катализаторе выход ацетона составляет 67,8%.

*Данное исследование было проведено при финансовой поддержке Фонда Развития Науки Азербайджанской Республики, номер гранта EIF/GAM-4-BGM-GIN-2017-3(29)-19/07/4-M-10.*

#### Литература

- [1]. Murthy R., Patnaik P., Sidheswaran P., Jayamani M.// Journal of Catalysis. 1988. 109. pp.298–302.
- [2] Nakajima T., Nameta H., Mishima S., Matsuzaki I., Tanabe K.// Journal of Material Chemistry. 1994. 4(6). pp. 853–858.

## **ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МАГНИТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Fe,Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

***Тагиева Ш.Ф., Гасимова Ф.И., Алиева Н.М., Исмаилов Э.Г.***

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана,  
Az1025, г.Баку, пр. Ходжалы 30, E-mail: [tshaxla@mail.ru](mailto:tshaxla@mail.ru)

За последние десятилетия антропогенное воздействие на окружающую среду привело к нежелательному росту содержания углекислого газа в атмосфере [1]. В настоящее время для решения этой проблемы предлагаются различные пути. Одним из способов снижения содержания диоксида углерода в атмосфере является вовлечения его в химические реакции, а именно в реакции гидрирования [2,3]. Несмотря на заметные успехи в этой области, поиск эффективных катализаторов по сей день остается одним из главных направлений каталитической химии гидрирования диоксида углерода [4,5].

В настоящей работе представлены результаты исследования фазового состава, магнитных и каталитических свойств моно-(Fe,Ni) и биметаллических (Fe-Ni) катализаторов на основе  $\gamma$ -оксида алюминия в зависимости от температуры предварительной обработки. Образцы катализаторов синтезировались методом пропитки  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водными растворами солей железа и никеля с последующей сушкой и прокалкой. Рентгеновские дифрактограммы и спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) синтезированных катализаторов регистрировались при комнатной температуре с использованием, соответственно, рентгеновского дифрактометра XRD TD 3500, Китай и радиоспектрометра EMXmicro, Bruker, Германия. Каталитические испытания образцов в реакции гидрирования CO<sub>2</sub> проводились при молярном отношении CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1:3 в проточном реакторе при атмосферном давлении в диапазоне 473-773K с хроматографическим анализом газофазных продуктов реакции в режиме он-лайн. Испытывались катализаторы, как предварительно окисленные в токе воздуха при 777K в течение 4-х часов, так и восстановленные в токе водорода при 573,673 и 773K в течение одного часа.

На рис. 1 приведены кривые зависимости выхода метана от температуры реакции метанирования  $\text{CO}_2$  для моно-(5%Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и биметаллических (5% Fe-15%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) образцов. Как видно из рис.1 кривые выхода метана для монометаллического 15%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и биметаллического (5% Fe-15%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) образцов слегка отличаются друг от друга и проявляют достаточно высокую активность в интервале 573-673K. При этом наличие железа в биметаллических образцах заметно увеличивает выход метана, начиная с 473K и в интервале 473-573K по активности заметно превосходят монометаллический никельсодержащий образец. Как видно из этого же рисунка монометаллический железосодержащий образец проявляет слабую активность в реакции метанирования диоксида углерода.

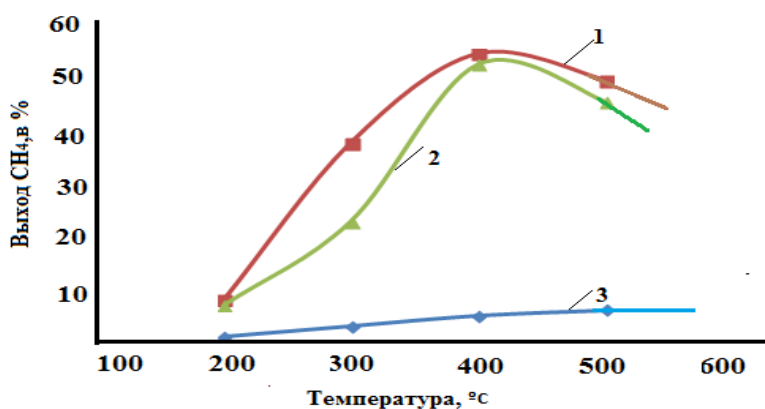


Рис. 1. Кривые зависимости выхода метана от температуры на катализаторах: 1 - 5%Fe,15%Ni /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 2 - 15%Ni /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 – 5%Fe /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  , предварительно восстановленных при 673K в токе водорода (1 час.)

Исследования показывают, что Fe,Ni/Al оксидная система является наиболее активным катализатором гидрирования  $\text{CO}_2$  в метан и активность этого катализатора зависит от степени его восстановленности в токе водорода. Максимальный выход метана наблюдается на 5%Fe,15Ni/Al оксидном катализаторе, восстановленном в токе водорода, в течение 1 часа при 673K. Выход метана при этом составляет 55% масс. Для установления причин влияния условий предварительного восстановления катализатора в токе водорода на его активность в реакции гидрирования диоксида углерода

наряду с измерениями каталитической активности была исследована зависимость фазового состава и магнитных свойств образцов катализатора от условий их предварительной термообработки. Для окисленных образцов были обнаружены фазы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , оксида и алюмината никеля ( $\text{NiO}$  и  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , соответственно). Восстановление этого образца в токе водорода при температуре 573K в течение часа приводит к образованию в составе образца фазы магнетита -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и проявлению фазы «металлического» никеля. С ростом температуры восстановления содержание в магнетита в образцах уменьшается, «металлического» никеля растет и для образцов, восстановленных в токе водорода при 773K, магнетита практически отсутствует и на дифрактограммах наблюдается характерный для сплава  $\text{FeNi}_3$  пик. Размеры кристаллитов оценивались из рентгенограмм по формуле Дебая-Шеррера. Расчеты показали, что средний размер кристаллитов в исследуемых образцах изменяется в интервале от 20 до 60 нм.

В таблице 1 приведены значения магнитно-резонансных параметров (МРП) при комнатной температуре образцов 5%Fe,15%Ni/  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , окисленного в токе воздуха при 773K в течение 4-х часов (а) и восстановленных в токе водорода в течение 1 часа при: б) 573, в)673 и г)773K.

Таблица 1. Значения МРП при комнатной температуре образцов 5%Fe,15%Ni/  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , окисленного в токе воздуха при 773K в течение 4-х часов (1) и восстановленных в токе водорода в течение 1 часа при: б) 573, в)673 и г)773K.

Образцы	$\Delta H$ , G	g-фактор	$I_{\text{отн.}} \times 10^{-3}$	$Y = (\Delta H)^2 I \times 10^{-12}$
а	1026	2,341	12,5	0,013
б	1509	2,243	1850	4,16
в	1705	2,228	327	1,05
г	1418	2,238	5500	11,05

Как видно из табл.1, прежде всего, наблюдается заметное увеличение концентрации ферромагнитных частиц при восстановлении образцов водородом. Сравнение рентгенофазных и магнитно-резонансных данных показывает, что спектры ЭМР окисленных образцов обусловлены

суперпара/ферромагнитными частицами оксидных фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  и восстановленных в токе водорода при 573K и 673K образцов частицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и металлического никеля и частицами сплава  $\text{FeNi}_3$  для образцов, восстановленных в токе водорода при 773K.

Таким образом, приведенные выше результаты позволяют заключить, что фазовый состав, магнитные и каталитические свойства  $\text{Fe,Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  оксидных систем в реакции гидрирования диоксида углерода существенным образом зависят от условий их предварительной обработки.

#### Литература

- [1] Bhalchandra M. Bhanage, M. Arai. Transformation and utilization of carbon dioxide. Springer. 2014. 390 P
- [2] Tarasov A. L., Isaeva V. I., Tkachenko O. P. et al// *Fuel Processing Technology*. 2018. Vol. 176. P. 101–106
- [3] Sua X., Xua J., Lianga B., Duana H., Houa B., Huang Y. // *Journal of Energy Chemistry* 2016. No 25. P. 553–565
- [4] Aziz M. A. A., Jalil A. A., Triwahyono S., Ahmad A. // *Green Chemistry*. 2015. V. 17. No 5. P. 2647-2663
- [5] Saeidi S., Amin N. A. S., Rahimpour M. R. // *Journal of CO2 Utilization*. 2014. V. 5. P. 66-81

### ГЕТЕРОГЕННЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ

***Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю., Сидоров А.И., Манаенков О.В.,  
Сильман Э.М.***

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», Россия, Тверь, [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

Были синтезированы биокатализаторы на основе иммобилизованной на микросферах биополимеров глюкозооксидазы (К.Ф. 1.1.3.4; фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий окисление  $\beta$ -D-глюкозы до D-глюконо- $\delta$ -лактона и  $\text{H}_2\text{O}_2$  молекулярным кислородом) 2 способами:

1) Микросферы из альгината натрия были получены методом эмульсификации-внутреннего гелеобразования [1]. В раствор альгината натрия был внесен карбонат кальция, смесь обработана ультразвуком, добавлено соевое масло, содержащее Span 80, и уксусная кислота для высвобождения ионов кальция и гелеобразования, далее микросферы промывались от следов масла дистиллированной водой, модифицировались карбодиимидом и N-гидроксисукцинимидом и выдерживались в растворе глюкозооксидазы.

2) Микросферы хитозана были получены ионотропным гелеобразованием с триполифосфатом натрия [2]. Раствор хитозана в уксусной кислоте был добавлен к раствору триполифосфата натрия в массовом соотношении хитозан:триполифосфат натрия 4:1. Полученные в результате наночастицы хитозана смешивались с предварительно модифицированным карбодиимидом и N-гидроксисукцинимидом раствором глюкозооксидазы.

Активность синтезированных биокатализаторов была определена в реакции окисления  $\beta$ -D-глюкозы по концентрации образующегося пероксида водорода [3]. Результаты экспериментов показали, что микросферы из альгината натрия сохраняют 35% исходной активности глюкозооксидазы, из хитозана – 38%. Синтезированные биокатализаторы могут быть использованы в пищевой и фармацевтической промышленности.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-08-00424).*

#### Литература

- [1] Poncelet D., Lencki R., Beaulieu C., Halle J.P., Neufeld R.J., Fournier A. // Methodology. Appl. Microbiol. Biot. 1992. Vol. 38. P. 39–45.
- [2] Ghanem A., Ghaly A. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. Vol. 91. P. 861–866.
- [3] Graf E., Penniston J. T. // Clin. Chem. 1980. Vol. 26/5. P. 658-660.

## **ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ РАЗЛИЧНОГО СТРУКТУРНОГО ТИПА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

*Травкина О.С., Кутепов Б.И.*

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Россия, г. Уфа, e-mail:  
[simchanka@mail.ru](mailto:simchanka@mail.ru)

Гранулированные цеолиты структурного типа LTA (A) и FAU (X) в различных катионообменных формах широко применяют для осушки и очистки от сернистых соединений и CO<sub>2</sub> различных по составу газовых и жидких сред [1,2], а так же для адсорбционного разделения смесей углеводородов [2,3]. Цеолит Y в H-форме предлагается вводить в состав современных катализаторов гидрокрекинга, гидроизомеризации n-парафинов и ряда других процессов нефтепереработки и нефтехимии [4,5]. На основе морденита созданы катализаторы гидроизомеризации n-парафинов, бензола, алкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов, синтеза метилацетата и изомеризации ксилолов [6-11].

Большинство способов приготовления цеолитсодержащих катализаторов включает стадии синтеза высокодисперсного цеолита и его модификации, а также последующей формовки в смеси со связующим материалом в гранулы и термообработки [1,2]. Однако введение связующего материала в состав гранул в количестве 20-30% мас. снижает адсорбционную ёмкость цеолитов на указанную величину, а в ряде случаев не удастся обеспечить механическую прочность получаемых таким образом гранулированных материалов.

Целью наших исследований являлась разработка технологий приготовления гранулированных цеолитов A, X, Y и морденит высокой степени кристалличности с пористой структурой, состоящей из микро-, мезо- и макропор, и создание на их основе высокоэффективных адсорбентов и катализаторов.

При изложении результатов своих исследований ранее используемый термин «гранулированные цеолиты без связующих материалов», мы заменили на термин «гранулированные цеолиты высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой» (цеолиты Ammm, Xmmm, Ymmm и MORmmm).

В результате исследований разработаны способы приготовления гранулированных цеолитов Ammm, Xmmm, Ymmm и MORmmm.

Установлено, что процесс кристаллизации получаемых нами цеолитов осуществляется через стадии растворения метакаолина и «белой» сажи при их взаимодействии с полигидрооксокомплексами натрия с образованием водорастворимых комплексов кремния и алюминия; дальнейшего их превращения в силикаалюмогидрогель и кристаллизацию последнего по механизму ориентированного наращивания на кристаллах цеолита, содержащихся в исходных гранулах

Обнаружено, что только при кристаллизации гранул, в которых содержание кристаллической составляющей не меньше содержания аморфной части, возникают очень высокие степени пересыщения по зародышам и формируются сростки нанокристаллов цеолита, пустоты между которыми представляют собой мезопоры.

Определены условия синтеза различных катион-декатионированных форм цеолитов А и Х, и исследованы их адсорбционные свойства в осушке и очистке от H<sub>2</sub>S природного газа.

Разработаны способы синтеза глубоко декатионированных ультрастабильных форм цеолитов Ymmm и MORmmm.

На основе цеолита Ymmm разработаны эффективные каталитические системы для реакций: диспропорционирование диэтилбензолов и бензола в этилбензол; олигомеризация различных непредельных соединений и др.

Предложена перспективная каталитическая система для гидроизомеризации смеси бензол/*n*-гептан, представляющая собой деалюминированный MORmmm, промотированный 0.3%мас. Pt.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-119022290006-2*



Литература

- [1] Жданов С.П., Хвощев С.С., Смулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия. 1981. 264 с.
- [2] Мовсумзаде Э.М., Павлов М.Л., Успенский Б.Г., Костина Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение. Уфа: Реактив. 2000. 230с.
- [3] Пат. № 6406519 США. 2002.
- [4] Martínez C., Corma // Coordination Chemistry Reviews 2011. №255. P. 1558.
- [5] Vermeiren W., Gilson J.-P.// Top Catal. 2009. №52. P.1131.
- [6] Крупина Н.Н. Применение синтетических морденитов в адсорбции, ионном обмене и катализе. Тематический обзор. вып. 8. Изд-во ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1990. С. 60
- [7] Shurong Wang, Wenwen Guo, Lingjun Zhu, Haixia Wang, Kunzan Qiu, and Kefa Cen J. // Phys. Chem. C. 2015.Vol. 119. № 1. P. 524
- [8] Hui Zhou, Wenliang Zhu, Lei Shi, Hongchao Liu, Shiping Liu, Shutao Xu, Youming Ni, Yong Liu, Lina Li and Zhongmin Liu// Catal. Sci. Technol. 2015. № 5. P.1961
- [9] Hong Y., Gruver V., Fripiat J.J.// Journal of Catalysis. 1994. Vol. 150, № 2, P. 421
- [10] Nasiru M.Tukur, Sulaiman Al-Khattaf // Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 166. № 1. P.348
- [11] Ahmed K. Aboul-Gheit, Sohair M. Abdel-Hamid, Farouk M. Abdel-Hay// Applied Catalysis A: General. 1993. Vol.93. № 2. P. 131

**КАТИОННЫЕ И ДИКАТИОННЫЕ ПАВ В РЕАКЦИЯХ  
РАСЩЕПЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА**

***Туровская М.К., Прокопьева Т.М., Панченко Б.В., Михайлов В.А.***

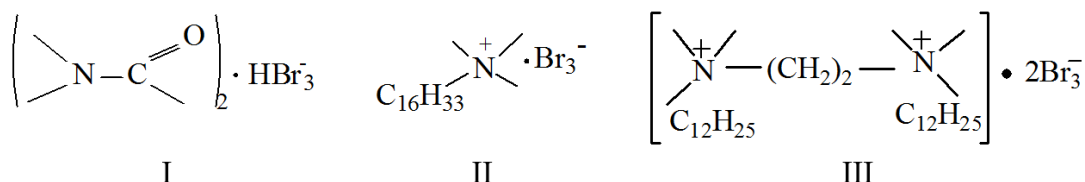
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко», г.Донецк. E-mail: [v\\_mikhailov@yahoo.com](mailto:v_mikhailov@yahoo.com)

Конструирование микрогетерогенных систем на основе ПАВ весьма актуально, так как позволяет достигать высокого уровня реакционной способности при низких концентрациях ПАВ в водной среде, что полностью отвечает требованиям “green chemistry”.

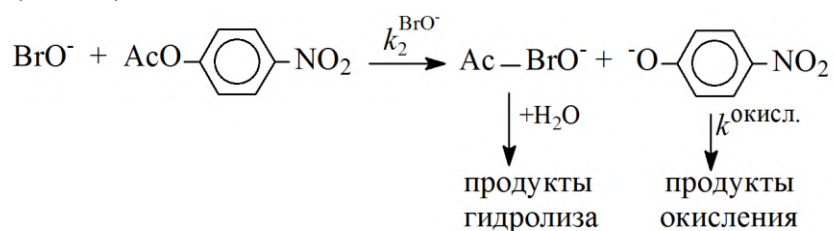
Целенаправленное развитие в последнее десятилетие исследований твердофазных носителей брома, раскрывает возможности применения их в органических превращениях: бромирование, со-галогенирование, окисление, циклизация, раскрытие цикла, реакций замещения, гидролиза

[1–3]. Четвертичные аммониевые трибромиды известны, как эффективные бромлирующие и окислительные агенты [1,4].

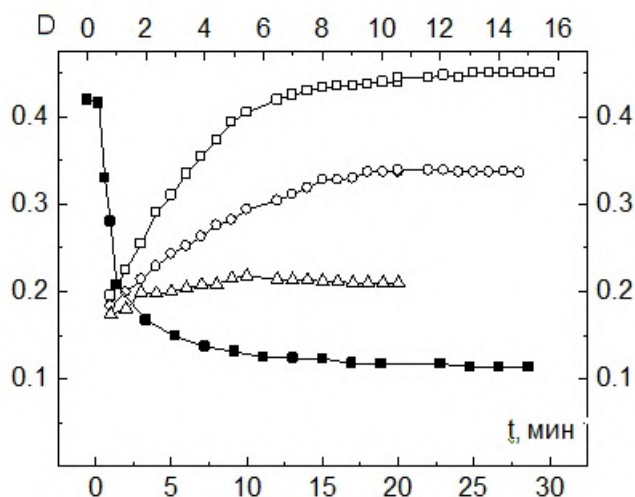
Стабильные дибромброматы: бис(диалкиламид)водорода ((I) >10 лет) и мицеллообразующие цетилтриметиламмония (II) и этандиил-бис-диметил-додециламмония (III) в реакциях с 4-нитрофениловыми эфирами фосфоновой, фосфорной и толуолсульфоновой кислот проявляют свойства эффективных окислительно-нуклеофильных реагентов [5]. В водных растворах бромиды цетилтриметиламмония скорость реакции  $\text{BrO}^-$ - аниона, генерируемого комплексом (I) с эфирами возрастает в  $\sim 20\text{--}30$ , в случае дибромбромата цетилтриметиламмония (II) – в  $30\text{--}50$  раз.



При растворении этих соединений в воде трибромид-анион быстро диссоциирует с выделением бромид-иона и брома, который, в зависимости от кислотности среды образует гипобромит-анион ( $\text{BrO}^-$ ), бромноватистую кислоту ( $\text{HOBr}$ ) или систему  $\text{HOBr}/\text{BrO}^-$ . При варьировании pH среды имеет место или нуклеофильная атака  $\text{BrO}^-$ -иона на электронодефицитный центр субстрата с накоплением в системе нитрофенолят-иона, или, наряду с расщеплением ацилсодержащего субстрата, наблюдается и убыль нитрофенолят-иона (схема).



Действительно, приведенные кинетические кривые на рис. 1 реакций расщепления 4-нитрофенилдиэтидфосфоната ((IV), нуклеофильная атака, восходящие кривые) и фенола ((V), расщепление фенола, нисходящая кривая) при различных значениях pH согласуются с предложенной схемой расщепления ацилсодержащих субстратов [5].



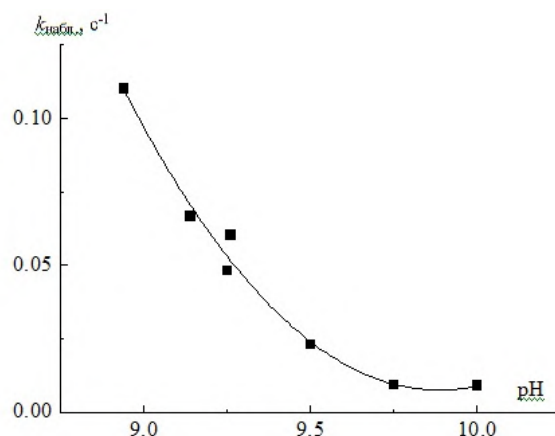
**Рис. 1.** Кинетические кривые реакций смеси  $\text{HOBr}/\text{BrO}^-$ , генерируемой (I) с эфиром (IV):  $[\text{HBrO}]_0 = 0,01$  моль/л,  $\text{pH} = 11,5$  ( $\square$ ),  $10,8$  ( $\circ$ ),  $10,4$  ( $\Delta$ ); и фенолом (V):  $[\text{HOBr}]_0 = 0,005$  моль/л,  $\text{pH} = 9,6$  ( $\blacksquare$ ); вода, 1 моль/л  $\text{KCl}$

Уникальность ПАВ (II, III) состоит в том, что, с одной стороны, это источники  $\text{BrO}^-$ - аниона за счет наличия реакционноспособного противоиона, с другой – формируют в системе мицеллы.

Процесс разложения фенолов включает ряд последовательных стадий (галогенирование, раскрытие кольца и др.), требующих детального анализа как продуктов реакции, так и кинетических закономерностей протекания каждой стадии. Бромирование фенолов в присутствии трибромидов четвертичного азота, как известно, представляет быстрый процесс [4].

В качестве модельного субстрата избран 2,6-дибром-4-нитрофенол ((V)  $\text{p}K_a$ , 3.42), который рассматривается как один из продуктов предполагаемого галогенирования. Кислотность реакционной среды поддерживалась таковой, чтобы фенол находился в виде фенолят-иона ( $\text{pH} 10.0 - 8.9$ ).

Наблюдаемые константы скорости реакций расщепления 2,6-дибром-4-нитрофенола увеличиваются с уменьшением  $\text{pH}$  (рис.2). Этот факт однозначно указывает на то, что именно  $\text{HOBr}$ , концентрация которой возрастает с уменьшением  $\text{pH}$ , является основной реагирующей формой.



**Рис. 2.** Зависимость  $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$  от pH среды для реакции фенола (V) с дибромброматом (I).  $[\text{HOBr}]_0 = 0.005$  моль/л; вода, 1 моль/л KCl, 25 °C

Подобный характер влияния кислотности среды на величины  $k_{\text{набл.}}$  отмечается для исследованных ПАВ (II, III).

Процесс расщепления нитрофенолят-иона может быть подвержен специфическому кислотному катализу, а его скорость описывается выражением:

$$k_{\text{набл.}} = k_{\text{окисл.}}^{\text{HOBr}} \cdot [\text{HOBr}] \cdot a_{\text{H}^+} = k_{\text{окисл.}}^{\text{HOBr}} \cdot [\text{HOBr}]_0 \frac{a_{\text{H}^+}}{K_a + a_{\text{H}^+}} \cdot a_{\text{H}^+},$$

где  $[\text{HOBr}]_0 = [\text{комплекс}]_0$ ;  $a_{\text{H}^+}/K_a + a_{\text{H}^+}$  – доля бромноватистой кислоты в растворе при данном значении pH;  $K_a$  – константа кислотной ионизации бромноватистой кислоты (полагалась равной  $2.09 \cdot 10^9$ );  $a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$ . Реакция изучена при кислотности среды, когда  $K_a \approx a_{\text{H}^+}$ , и поэтому величину  $k_{\text{окисл.}}^{\text{HOBr}}$  находили из зависимости « $k'_2/a_{\text{H}^+} - k'_2/a_{\text{H}^+}^2$ ». Эффективная константа скорости расщепления 2,6-дибром-4-нитрофенола составляет  $k_{\text{окисл.}}^{\text{HOBr}} = 6.1 \cdot 10^{10}$ , л<sup>2</sup>/((моль<sup>2</sup>с)). Необходимо отметить, что полученное значение близко таковому для реакции разложения 4-нитрофенола  $k_{\text{окисл.}}^{\text{HOBr}} = 8.8 \cdot 10^{10}$ , л<sup>2</sup>/((моль<sup>2</sup>с)), что согласуется с образованием на первой стадии окисления галогенированного производного 4-нитрофенола.

#### Литература

- [1] Saikia, I., Jyoti A., Prodeep P. // Chemical Reviews. 2016. Vol. 116. P. 6837–7042
- [2] Xiangrui W., Xinhua P. // Asian Journal of Chemistry. 2012. Vol. 24. P. 927–928

- [3] Z. Li, X. Sun, L. // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2010. Vol. 21. P. 496–501  
[4] Georgiev D., Saes.B.W.// Molecules 2016. Vol. 21. P.88-92  
[5] Туровская М.К.//Журнал органической химии. 2017. Т. 53. № 5. С. 353–360

## **СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЁННОГО 2-НИТРОАЗОБЕНЗОЛА НА НАНЕСЁННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Удальцов А.А., Белова А.В., Фёдорова А.А., Лефёдова О.В.*

Удальцов А.А., Белова А.В., Фёдорова А.А., Лефёдова О.В. - Ивановский Государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново, [email@isuct.ru](mailto:email@isuct.ru)

Высокоэффективные, малоотходные и более экологически безопасные технологии жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и нитроазобензолов представляют особый интерес для промышленности тонкого органического синтеза и фармацевтики. Замещенные 2-гидроксинитроазобензолы являются исходными соединениями в синтезе гетероароматических соединений, в молекулах которых аннелированы бензольный и азольный циклы. Данные соединения широко используются при получении эффективных светостабилизаторов полимеров, гербицидов, органических красителей, добавок к шинам и резинам.

Исследуемый нами 2-нитроазобензол является исходным продуктом для получения 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола - фотостабилизатора полистирола и полиэтилена.

Цель работы – установление взаимосвязи между строением исходного 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола и активностью нитро- и азогрупп в условиях гидрогенизации на нанесенных палладиевых катализаторах, проведение сравнительного анализа каталитической активности и селективности гидрогенизации с ранее полученными данными на скелетном никеле.

Расчёты проводились с помощью программы Gaussian03 методом (DFT) для газовой фазы и температуры 298.15 К. В качестве базисного набора выбрали 6-311++G(d, p), хорошо зарекомендовавшим себя в расчетах различных сложных органических соединений. Соединение 2НАБ может находиться в состоянии «*цис-транс*»-изомерии и возможным образованием внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) с  $\alpha$ - или  $\beta$ -атомами азота азогруппы и атомом водорода гидроксигруппы, находящейся в *орто*-положении.

В соответствии со значениями энергии ВМВС, приведенными в справочной литературе, ВМВС в 2НАБ следует отнести к умеренно сильной со значительным вкладом электростатической составляющей.

Можно полагать, что ВМВС между протоном гидроксигруппы в 2НАБ и  $\beta$ -атомом азота азогруппы будет сохраняться и в присутствии растворителя.

Совокупность полученных данных позволяет сделать заключение, что наиболее вероятной для растворов в воде, ДМФА, гексане, толуоле и растворителях 2-пропанол-вода с добавками NaOH и CH<sub>3</sub>COOH следует считать *trans* –изомер с водородной связью, образующейся между водородом гидроксигруппы и  $\beta$ -атомом азота азогруппы красителя. Внутримолекулярный перенос протона возможен только в водных, ДЭА и ДМФА растворах с добавками NaOH, для остальных изученных растворителей и газовой фазы образование хиноидных структур не характерно.

Особенностью кинетики реакций гидрогенизации замещенных 2–нитроазобензолов является одновременное присоединение водорода как по азо–, так и нитрогруппам исследуемого соединения. Вследствие высокой реакционной способности промежуточных продуктов восстановления, они дополнительно могут вступать как в гомогенные, так и гетерогенно–каталитические стадии превращений.

При проведении кинетических исследований использовали статический метод проведения реакции гидрогенизации в закрытой системе при постоянном давлении водорода с интенсивным перемешиванием жидкой фазы.

Согласно полученным экспериментальным результатам, и при сопоставлении их с данными литературы, следует, что при использовании скелетного никеля скорости превращения нитро- и азогрупп определяется природой и составом растворителя. Напротив, использование нанесенных палладиевых катализаторов в тех же условиях практически не показывает изменения наблюдаемых скоростей гидрогенизации нитро- и азосоединений при варьировании состава водного раствора 2-пропанола, в том числе при введении в него добавок гидроксида натрия или уксусной кислоты.

Таким образом, можно полагать, что в условиях гидрогенизации высока вероятность присоединения водорода как по нитро-, так и азогруппе. Это, с одной стороны может привести к образованию промежуточного комплекса ассоциативного типа, последующая перегруппировка связей в котором позволяет получать продукты, содержащие бензтриазольный цикл, с другой стороны - высокая активность нитро- или азогруппы по отношению к водороду обеспечивает получение побочных продуктов реакции – 2-нитроанилина и 1,2-фенилендиамин.

## **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В МОЛЕКУЛЕ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'- МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА**

*Федорова А.А., Удальцов А.А, Лефедова О.В.*

Ивановский Государственный химико-технологический университет, Россия, г. Иваново, [email@isuct.ru](mailto:email@isuct.ru)

2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (2НАБ) - исходное соединение синтеза эффективного фотостабилизатора полистирола и полиэтилена – 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола. Перспективный метод получения 2Н-бензотриазолов - жидкофазная гидрогенизация соответствующих 2-гидроксинитроазобензолов в полярных и неполярных растворителях. Возможность и селективность

восстановительной циклизации в условиях гидрогенизации определяется строением исходного соединения.

Целью работы было изучение пространственного строения молекулы 2НАБ и определение термодинамических характеристик реакции внутримолекулярного переноса протона и характеристик внутримолекулярной водородной связи.

Проведены DFT B3LYP (6-311++G(d, p)) расчеты структуры молекулы 2НАБ для газовой фазы и температуры 298.15 К. Установлено, что 2НАБ может существовать в различных таутомерных формах, в каждой из которых образуется внутримолекулярная водородная связь между атомом кислорода –ОН группы и одним из атомов азота –N=N– группы. Наиболее вероятным для газовой фазы следует считать *cis*-изомер, в молекуле которой водородная связь образуется между водородом гидроксигруппы и  $\beta$ -атомом азота азогруппы. Рассчитаны УФ-спектры, а также термодинамические характеристики реакции внутримолекулярного переноса протона от –ОН к –N=N– группе.

**Табл.1.** Данные квантово-химических расчётов.

Состояние молекулы	ВМВС			$\Delta E,$	$\Delta_r G_{298},$	$E_a,$	$\Delta_r H_{298},$
	атом	$E_{\text{ВМВС}},$ кДж/моль	Длина связи, Å	кДж/моль			
<i>Cis</i> -изомер	$\beta$	47,59	1,81	3,5	-2,54	12,9	-3,52
Хиноидная структура				0			
<i>trans</i> -изомер	$\beta$	44,42	1,77	10,5	7,49	7,49	6,70
Хиноидная структура				17,2			

При переходе протона от гидроксигруппы к азогруппе и образовании хиноидной структуры УФ-спектр поглощения 2НАБ должен быть однополосным. Данные экспериментальной УФ-спектроскопии в гексане и толуоле, для которых исключена специфическая сольватация, показали, что хиноидная структура в этих растворителях не образуется. Сравнение УФ-спектров 2НАБ указанных изомеров с теоретическими



свидетельствует о наиболее удовлетворительном совпадении результатов для *trans* – изомера.

**Табл.2. Данные УФ-спектров.**

Эксперимент			Расчёт		
Растворитель	$\lambda_1$ , нм	$\lambda_2$ , нм	Газовая фаза	$\lambda_1$ , нм	$\lambda_2$ , нм
Гексан	328	426	<i>Cis</i> -изомер	352,2	453,3
Толуол	326	424	<i>trans</i> -изомер	328,6	426,7

Кроме того, атомы кислорода нитрогруппы и азота азогруппы для данной конформации расположены в одной плоскости, такая компланарность молекулы благоприятствует образования триазольного цикла при превращениях промежуточных продуктов 2НАБ в условиях гидрогенизации.

На основании полученных результатов следует заключить, что в растворителях без специфической сольватации 2НАБ существует именно в виде *trans* – изомера, водородная связь в котором сохраняется в присутствии растворителя, и переноса протона к азогруппе не происходит.

## **НОВЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ АНТИГРИБКОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ И ФУНГИЦИДЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

***Фирсов О.П., Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Скарлыгин М.Н.,  
Бородако Е.Н., Скарлыгина Е.Н.***

Фирсов О.П., Скарлыгин М.Н., Бородако Е.Н., Скарлыгина Е.Н. - Общество с ограниченной ответственностью «СФК Агро», Россия, г. Смоленск, г. Челябинск  
Голосман Е.З., Ефремов В.Н. - Общество с ограниченной ответственностью «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Россия, г. Новомосковск, e-mail: [evgolosman@yandex.ru](mailto:evgolosman@yandex.ru)

Высокая эффективность средства защиты растений на основе модифицированного полупродукта при производстве медьсодержащих катализаторов была показана в ряде наших работ [1 – 3].

Разработчикам удалось доказать ряд преимуществ препарата, получившего название «МедьАгро», перед известными фунгицидами, например, медным купоросом, бордосской смесью и др.

На фермах, дачных участках, сельхозпредприятиях в Тульской, Смоленской, Тверской, Челябинской, Курганской областях, в Краснодарском крае и в Крыму прошли масштабные испытания препарата «МедьАгро» на различных культурах (томатах, салатах, моркови, капусте, ягодах, яблонях, винограде, картофеле, рисе, пшенице и многих других) подтвердившие его эффективность. К испытаниям также привлекались научно-исследовательские институты и лаборатории различного профиля.

«МедьАгро» имеет много преимуществ перед применяющимися медьсодержащими фунгицидами: его невысокая стоимость, легкий в приготовлении и технологичный рабочий раствор, который может храниться длительное время, минимальный расход на единицу обрабатываемой площади, минимальное количество обработок растений, одновременно с обработкой растений осуществляется и их внекорневая подкормка.

Продолжается ряд исследований по отработке технологии введения в «МедьАгро» различных добавок (Mn, Fe, Zn и др.) необходимых в качестве

микроэлементов для различных культур и почв. Идет обсуждение свойств полученных продуктов с практиками агрономами.

Авторы проекта «МедьАгро» – новый экологический препарат защиты растений» стали победителями XV конкурса «Национальная Экологическая Премия им. В.И. Вернадского» за 2018 г.

За последнее время были выявлены новые феноменальные свойства модифицированного медно-аммиачно-карбонатного раствора, получившего название «Х-Ноoves». Речь идет о лечении копытных животных от болезней грибкового и бактериального происхождения. По статистике от 20% до 40% поголовья скота имеют патологию отдела конечностей. Этому в значительной степени способствуют создание крупных животноводческих комплексов: большая концентрация животных и, конечно, нарушения технологии содержания. Высокие показатели болезней отделов конечностей у копытных животных отмечены и в различных странах. Во Франции, Великобритании, Ирландии, Канаде, Германии эти болезни регистрируют у 15-25% поголовья скота, что приводит к выбраковке животных до 2-4%.

По данным отечественных и зарубежных исследователей экономический ущерб от заболеваний конечностей крупного рогатого скота чрезвычайно велик и складывается из преждевременного вынужденного убоя животных, снижения молочной продуктивности и повышения затрат на лечебно-профилактические мероприятия. В период заболевания коровы теряют 30-40% массы тела и до одной тонны молока в год.

Профилактическая эффективность препарата «Х-Ноoves» почти в 100 раз выше чем от применения раствора медного купороса, причем бактерицидное действие препарата частично начинает проявляться даже при очень низких концентрациях.

Важно отметить практический опыт применения «Х-Ноoves» в различных племзаводах, сельхозпредприятиях в Курганской, Челябинской, Смоленской, Ростовской областях, в Республиках Марий Эл и Татарстан. Ветеринарными врачами и руководителями предприятий отмечается, что ныне применяемые для профилактики и лечения крупного рогатого скота препараты, к сожалению, являются достаточно токсичными и вредными не только для животных, но и для персонала, так как в их состав входят формальдегиды и медный купорос. Препарат «Х-Ноoves» же является

экологически чистым и безопасным продуктом, имеет высокие бактерицидные свойства, формирует на конечностях животных нанопленку, которая обеспечивает защиту до следующей обработки. «Х-Ноoves» имеет щелочную среду в отличие от других дезинфицирующих препаратов, тем самым положительно влияя на кожу (не сжигая раны) и копыта животных. Он не выпадает в осадок, что позволяет полностью использовать все возможности препарата и имеет высокие бактерицидные и бактериостатические свойства по силе воздействия в несколько раз превышающие свойства медного купороса. Рабочий раствор готовится простым разбавлением водой и не имеет осложнений при применении. Преимуществами препарата «Х-Ноoves» является также длительный срок хранения и низкая цена.

Таким образом, «Х-Ноoves» является антигрибковым препаратом нового поколения, значительно превосходящим по свойствам большинство аналогичных препаратов на рынке противогрибковых профилактических и лечебных средств для крупного рогатого скота.

Продолжаются работы по дальнейшему совершенствованию препарата «Х-Ноoves».

Проведен комплекс физико-химических исследований с применением прецизионных методов анализа: рентгенографический, дифференциально-термический, аналитический контроль химического состава препарата. Полученные экспериментальные данные и результаты комплексных исследований позволили разработать улучшенную технологию приготовления медноаммиачнокарбонатного раствора, отличающуюся высокой интенсификацией процесса. Приготовление осуществляется путем растворения оксида меди, гидроксида меди или электролитической меди в аммиачно-карбонатном растворе с дополнительным введением в него затравки, с интенсивным перемешиванием и принудительной аэрацией воздуха. Ведутся исследования возможности применения в качестве сырьевого компонента порошковой меди.

Осуществляются опыты по применению разработанных препаратов в качестве дезинфицирующего средства для борьбы с водорослями, обработки тканей, повышения прозрачности воды в водоемах.

Технология и состав препаратов защищены патентами РФ и идет оформление международных патентов.

#### Литература

- [1] Фирсов О.П., Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Беляков А.В. Разработка инновационного препарата защиты растений, антисептика на основе полупродукта при производстве медьсодержащих катализаторов // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 26 – 30 июня 2018 г. Иваново: Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2018. Т. 2. С. 289 – 291.
- [2] Голосман Е.З. Наши ученые – лауреаты экологической премии Вернадского // Новомосковская неделя. № 01(178). 23 января 2019 г.
- [3] Бородако Е.Н., Скарлыгина Е.Н., Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Скарлыгин М.Н., Фирсов О.П. Мечты сбываются и не сбываются... // Химия и бизнес. № 3-6. 2019. С. 56-58.

## **ПРОИЗВОДНЫЕ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА – ВАЖНЫЕ ПОЛУПРОДУКТЫ И РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ЭНЕРГЕТИКИ**

***Флид В.Р., Дураков С.А.***

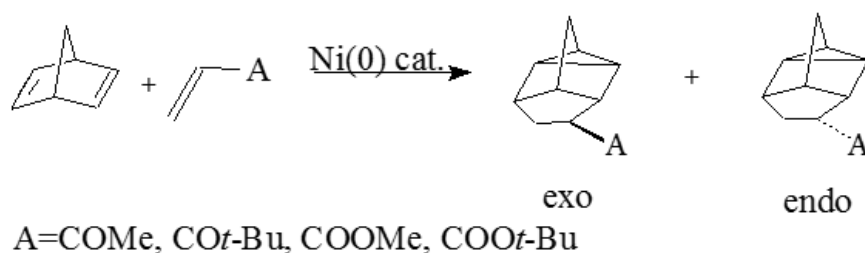
МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова, Россия, Москва.

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) и норборненовых (НБН) производных открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. К ним относятся димеры НБД – напряженные энергоемкие углеводороды, применяемые в качестве компонентов высокоплотных топлив, а также алкенилпроизводные НБН, широко используемые при производстве каучуков специального назначения. НБД и соединения с НБН-структурами находят применение в медицине, сельском хозяйстве, микроэлектронике, они способны аккумулировать солнечную энергию. НБД и его производные получают из циклопентадиена – крупнотоннажного продукта нефтепереработки. В связи

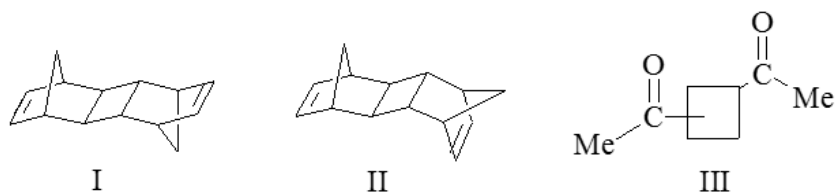
с этим реализация процессов на основе НБД может способствовать созданию безотходных технологий. К таким направлениям следует отнести расширение ассортимента продуктов и реагентов, используемых в целях органического синтеза и нефтехимии [1,2].

Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций циклической димеризации, содимеризации и аллилирования НБД показана возможность регулирования скоростью и селективностью различных уровней в указанных процессах. Исследованы их кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы. Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей различной реакционной способности и имеющих значительные перспективы для последующей функционализации [3].

Взаимодействие НБД с эфирами акриловой кислоты и непредельными кетонами приводит к смеси стереоизомеров. На стереоселективность реакции влияют природа фосфинового лиганда, его соотношение с никелем, температура и природа растворителя. Варьирование этих параметров позволяет получать индивидуальные стереоизомеры преимущественно экзо-строения с выходами, превышающими 90-95%.

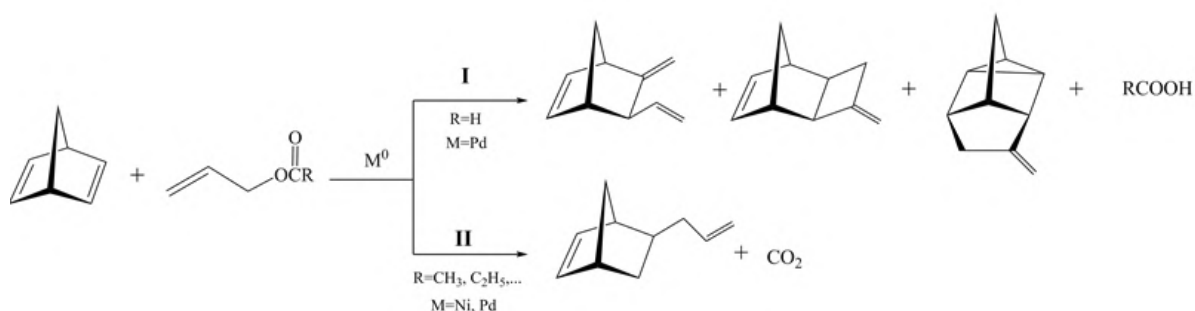


В ходе реакции с эфирами акриловой кислоты образуются также димеры НБД **I** и **II**, представляющие самостоятельный интерес для понимания механизма циклоприсоединения. Избыток НБД способствует образованию димера **I**, в большинстве остальных случаев преобладает димер **II**. В реакции с метилвинилкетонам (МВК) димеры НБД не обнаружены, однако образуются продукты димеризации МВК (**III**):



Одной из наиболее интересных реакций НБД и его производных является их аллилирование, позволяющее разработать уникальные стратегии для получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные, аллильные и метиленциклобутановые фрагменты.

Особенностью этой реакции является регулируемая вариативность характера присоединения к НБД аллильного фрагмента, который может претерпевать значительные изменения, вплоть до разрыва C-C-связи [3]:



Принципиальное отличие между направлениями **I** и **II** заключается в том, что в первом случае аллильная группа, присоединяясь к НБД, теряет атом водорода (окислительное аллилирование), а во втором - присоединяет его (восстановительное аллилирование). При использовании аллилформиата возможна реализация обоих направлений одновременно.

Разработаны новые гетерогенные никелевые и палладиевые каталитические системы, не уступающие по технологическим показателям гомогенным. На примере аллилирования НБД показана возможность регулирования скорости и селективности различного уровня для реакций этого типа.

Каталитическое аллилирование НБД характеризуется высокой атомной эффективностью и минимальным количеством побочных продуктов.

Подробно исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы. Установлены факторы, влияющие на

направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры.

Для реакций гомодимеризации и аллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и МВК, валентной изомеризации НБД в квадрициклан разработаны пути конструирования гетерогенных никелевых и палладиевых катализаторов [4].

Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес в качестве перспективных мономеров и полупродуктов для нефтедобычи, получения модифицированных каучуков и газоразделительных мембран.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-03-00463) и РНФ (грант № 18-13-00415).*

#### Литература

- [1] Lautens M., Edwards L.G., Tam W., Lough A. J. J.Am. Chem. Soc. 1995, *117*, 10276.
- [2] V.R. Flid, M.L. Gringolts, R.S. Shamsiev, E.Sh. Finkelshtein. Norbornene, norbornadiene and their derivatives promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials. Russ. Chem. Rev., 2018, 87 (12) 1169-1205.
- [3] В.Р. Флид, С.А. Дураков, Т.А. Морозова, Д.А. Чешков, Е.А. Кацман. Известия АН. Сер. Хим. 2018. Т. 67, № 8, С. 1335-1339.
- [4] В.Р. Флид, С.А. Дураков. Известия АН. Сер. Хим. 2018. Т. 67, № 3, С. 469-472.

### **ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА**

***Чернышев И.Н., Серегина Л.К., Шаркина В.И.***

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Россия, Тульская обл., г. Новомосковск,  
[pirocatehin@gmail.com](mailto:pirocatehin@gmail.com)

Одной из актуальных проблем современной химической технологии является поиск сырья для синтеза катализаторов и, в частности, для



железосодержащих контактов, которые используются во многих отраслях химической промышленности. Дефицит и дороговизна сырья и оборудования вынуждает изыскивать различные возможности для выпуска катализаторов, в том числе конверсии оксида углерода. [1-4]. Учитывая наличие значительного количества отработанного Fe-содержащего катализатора в России, целесообразно использовать его в качестве сырья для получения СТК, что является одним из направлений научно-исследовательской работы на предприятии «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

Цель данной работы изучить фазовый состав образцов катализатора среднетемпературной конверсии оксида углерода, приготовленных с использованием отработанного Fe-содержащего сырья в конверсии СО.

Катализаторы синтезировали с использованием предварительно окисленного отработанного СТК. Для получения активной фазы ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) отработанный СТК окисляли нагреванием на воздухе или обработкой азотной кислотой. Выявлено, что наиболее предпочтительным является окисление на воздухе.

Основное внимание в работе было уделено изучению фазового состава, так как он является одним из основных показателей, от которых зависят свойства готового продукта. Фазовый состав изучали с использованием дифрактометра ДРОН-3М. В качестве катализатора - эталона для сравнения был выбран образец инофирмы. Показано, что такой образец содержит активную высокодисперсную фазу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с размером кристаллитов 150 Å, в структуру которого входят соединения хрома и меди. В отработанном катализаторе активная фаза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , отсутствует, вследствие превращения в неактивный оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Для изучения взаимосвязи между фазовым составом и активностью и стабильностью был выбран образец с 30% масс. железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в отличие от промышленного катализатора, содержащего до 90%. Снижение содержания железа восполняли введением соединений меди, цинка, хрома и алюминия.

На дифрактограмме непрокаленного образца наблюдаются сложная система, образованная  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и внедрением меди и хрома в соединения цинка и алюминия. В прокаленном при 400°C СТК,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . А так же ZnO в составе которого, вероятно, присутствует медь и

размытые дифракционные отражения близкие к цинкалюминиевой шпинели ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), что свидетельствует о ее присутствии в неупорядоченном состоянии и, вероятно, соединение, модифицированное хромом и медью. Согласно литературным данным [2] такие сложные соединения проявляют высокую каталитическую активность. При прокаливании при  $700^\circ\text{C}$  новых фаз не наблюдается: выявлены те же фазы, но в более окристаллизованном состоянии.

Присутствие оксидов цинка и железа затрудняло полную идентификацию присутствующих в образце сложных соединений. Поэтому было проведено удаление растворимых компонентов, что позволило уточнить межплоскостные расстояния сложных соединений шпинельного типа. Оказалось, что они имеют промежуточное значение между алюминатом цинка и хромитом цинка. Математический расчет позволил уточнить химический состав, который приближается к соединению  $\text{Zn}(\text{Al}_{0.52}\text{Cr}_{0.48})_2\text{O}_4$ .

Для определения каталитической активности и стабильности были проведены сравнительные испытания приготовленного образца и зарубежного аналога на установке проточного типа при  $350^\circ\text{C}$  с перегревом при  $500^\circ\text{C}$ . Показано, что первоначальная активность (степень превращения  $\text{CO}$  -  $\alpha = 0,94$ ) выше зарубежного аналога ( $\alpha = 0,65$ ), выше она и после перегрева. У образца инофирмы активность снизилась на 35,4%, у приготовленного образца – на 8,5%, что свидетельствует о высокой термостабильности.

Таким образом, заменяя часть традиционного сырья отработанным СТК, приготовлен катализатор, представляющий многокомпонентную активную систему из оксидов железа, модифицированного медью оксида цинка и цинкхромалюминиевой протошпинели с внедренной медью. Такой фазовый состав обеспечивает высокие показатели по активности, термостабильности и поверхности ( $90 \text{ м}^2/\text{г}$ ) катализатора.

На основе полученных данных была приготовлена укрупненная партия с использованием промышленного оборудования, результаты физико-химических исследований которой совпадают с данными испытаний лабораторных образцов, что позволит в дальнейшем наладить производство

катализатора СТК методом смешения, повысить экологичность и реализовать частичный рециклинг отходов химической промышленности.

Литература:

- [1] Бойко А.Я., Михайлова Е.А. и другие // Журнал вопросы химии и химической технологии. 2009. № 6. С. 116-127.  
[2] Баронская Н.А., Минюкова Т.П. и другие. // Журнал успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1113-1132  
[3] Йонсон Й, Кинг С.М. // Международная конференция «Азот+Синтез-газ». 2016. С. 1-6.  
[4] Лапшин М.А. //Автореферат кандидатской диссертации. 2019. С. 1-18

**СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pd-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МЕТОДА ХОЛОДНОГО НАПЫЛЕНИЯ**

***Шикина Н.В., Подъячева О.Ю., Ищенко А.В., Рудина Н.А.,  
Боронин А.И., Исмагилов З.Р.***

Шикина Н.В., Подъячева О.Ю., Ищенко А.В., Рудина Н.А., Боронин А.И. – ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Россия, г. Новосибирск, e-mail [shikina@catalysis.ru](mailto:shikina@catalysis.ru).

Исмагилов З.Р. – ФГБНУ «ФИЦ угля и углехимии СО РАН» Институт углехимии и химического материаловедения.

В настоящее время углеводороды являются основным источником энергии, выделяемой в виде тепла при их окислении. Поскольку метан является основным компонентом природного газа, в том числе шахтного газа, актуальным направлением в окислительном катализе является разработка методов утилизации метана для получения тепловой или электрической энергии и разработка методов экологически чистого сжигания метана.

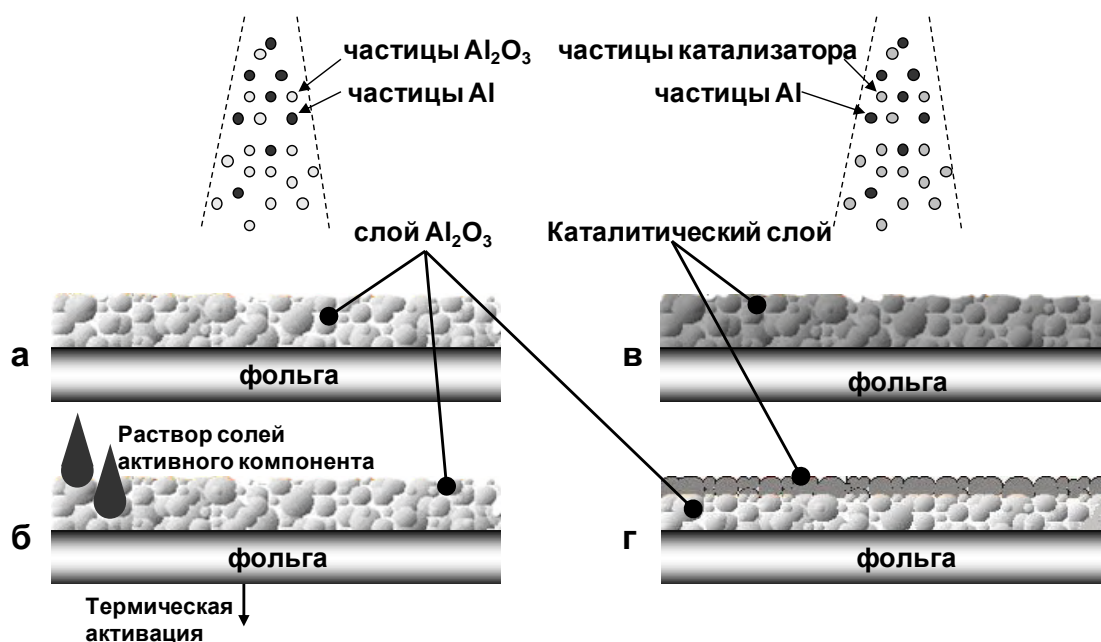
Согласно литературным данным, палладиевые катализаторы наиболее активны в реакции окисления метана [1, 2]. Однако эффективность и устойчивость катализаторов к воздействию высоких температур и

реакционной среды находятся в зависимости, как от химической природы активного компонента, так и от геометрических параметров и текстурных свойств носителя, условий приготовления и формирования активных центров. Использование металлических носителей подразумевает приготовление катализаторов через нанесение вторичного покрытия, что обуславливает необходимость поиска оптимальных путей его закрепления на металлической поверхности для решения проблемы повышения прочности контакта между покрытием и субстратом.

Данная работа посвящена разработке методов получения новых каталитических покрытий с использованием холодного газодинамического напыления и исследованию условий формирования активных компонентов палладиевых катализаторов.

Проведено многостадийное исследование, включающее изучение влияния методик введения Pd в гранулированный оксид алюминия, введения  $\text{CeO}_2$  в алюмооксидный носитель, влияния химической природы предшественника активного компонента и методик приготовления катализатора в виде покрытий на фольге на конечные свойства катализаторов.

Изучена активность катализаторов в реакции окисления метана и установлен оптимальный состав катализатора и метод приготовления. Показано, что введение активных компонентов методом пропитки в предварительно напыленный слой оксида алюминия (Рис.1 б) обеспечивает равномерное распределение Pd и Ce в профиле носителя, формирование наноразмерных частиц PdO и образование фазы взаимодействия между компонентами катализатора и носителя. Наночастицы размером около 10 нм в оксидном состоянии в виде PdO и фазы взаимодействия проявляют высокую активность в реакции окисления метана, что согласуется с результатами других работ [3,4].



**Рис.1.** Схема получения алюмооксидных (а) и каталитических (б, в, г) покрытий на металлической фольге с использованием метода холодного газодинамического напыления

Метод приготовления покрытий не имеет ограничений при масштабировании и вследствие этого может найти широкое применение при изготовлении полноразмерных катализаторов на металлической фольге для различных типов энергетических устройств.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-43-540015.*

#### Литература

- [1] Ciuparu D., Lyubovsky M.R., Altman E., Pfefferle L.D., Datye A. // Catalysis Reviews. 2002. V.44. № 4. P. 593-649.
- [2] Banerjee A.C., McGuire J.M., Lawnick O., Bozack M.J. // Catalysts. 2018. V. 8. doi: 10.3390/catal8070266.
- [3] Gulyaev R.V., Kardash T.Y., Malykhin S.E., Stonkus O.A., Ivanova A.S., Boronin A.I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V.16. № 26. P.13523–13539.
- [4] Lei Y., Li W., Liu Q., Lin Q., Zheng X., Huang Q., Guan S., Wang X., Wang C., Li F. // Fuel. 2018. V.233. P. 10-20.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ЦВМ В ОБЛАГОРАЖИВАНИИ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ**

*Ширинова С.М., Мирзалиева С.Э., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.*

Бакинский государственный университет, Азербайджан, Баку, e-mail: [n\\_akhmed@mail.ru](mailto:n_akhmed@mail.ru)

Для производства экологически чистых моторных бензинов необходимо уменьшение содержания в них ароматических и увеличение изопарафиновых углеводородов, что может быть достигнуто применением новых бифункциональных катализаторов, способных изомеризовать н-парафиновые углеводороды, входящие в состав прямогонных бензинов в нестандартных условиях проведения без подачи водорода в реакционную зону при атмосферном давлении.

Высококремнеземные цеолиты типа ЦВМ, обладающие уникальными свойствами, отвечают таким требованиям.

Целью настоящей работы явилось исследование каталитических и кислотных свойств биметаллических (Cu-Zr, Cu-Zn) катализаторов в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции.

Катализаторы готовили на основе цеолита типа ЦВМ ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$ ). Катализаторы получали методом пропитки с использованием водных растворов нитратов меди, циркония и цинка. Содержание модификаторов в катализаторе составляло (мас.%): Zr – 1,0-3,0; Cu и Zn – 0,5-1,5. После модифицирования цеолит тщательно смешивали с гидрогелем алюминия, гранулировали и подвергали сушке (110<sup>0</sup>С. 4 ч) и прокаливали (500<sup>0</sup>С, 4ч). Все приготовленные образцы содержали 25% связующего –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Перед проведением реакции катализатор обрабатывали воздухом при 300<sup>0</sup>С и 500<sup>0</sup>С в течение 2ч соответственно. Кислотные и каталитические свойства полученных катализаторов изучали методом термопрограммированной адсорбции аммиака.

В качестве сырья использовали прямогонную бензиновую фракцию состава (мас.%): парафиновые -28,3; изопарафиновые - 29,5; нафтеновые - 33,4; ароматические - 8,8. Октановое число по ИМ – 58.

Опыты проводили в проточной установке в интервале температур 350-430<sup>0</sup>С при атмосферном давлении.

На модифицированном НЦВМ с увеличением температуры реакции с 350<sup>0</sup>С до 430<sup>0</sup>С выход жидких продуктов снижается с 71,8 мас.% до 64,2 мас.%, а ароматических углеводородов возрастает с 10,6 мас.% до 16,7 мас.%. На этом образце увеличение содержания изопарафинов наблюдается при 380<sup>0</sup>С и составляет всего 3,0 мас.% по отношению к исходному сырью. При введении в состав НЦВМ Zr происходит увеличение содержания в катализате высокооктановых компонентов (изопарафиновых и ароматических углеводородов). Увеличение содержания Zr в составе НЦВМ до 3,0 мас.% приводит к существенному возрастанию содержания изопарафиновых и ароматических углеводородов. При 380<sup>0</sup>С на этом образце выход изопарафиновых и ароматических углеводородов возрастает до 37,1 мас.% и 25,2 мас.% соответственно. Октановое число катализата возрастает до 82,2. Введение в состав монометаллического катализатора 3% Zr/НЦВМ до 1,0 мас.% меди благоприятно влияет на содержание изопарафиновых углеводородов. При 380<sup>0</sup> содержание изопарафинов в катализате возрастает до 42,2 мас.%, что приводит к увеличению октанового числа катализата до 86,5. Увеличение концентрации меди до 1,5 мас.% заметно снижает изомеризующую активность катализатора. Однако модифицирование катализатора 3% Zr/НЦВМ цинком в основном увеличивает его ароматизирующую активность.

Установлено, что НЦВМ имеет два типа кислотных центров: слабокислотные с температурой максимума пика ( $T_{\text{макс.}}$ ) 195<sup>0</sup>С (I) и сильнокислотные центры с  $T_{\text{макс.}}$  пика 408<sup>0</sup>С. Модифицирование НЦВМ модификаторами приводит к снижению концентрации обоих типов кислотных центров. Увеличение содержания циркония в НЦВМ до 3,0 мас.% приводит к снижению концентрации сильных кислотных центров с 538 мкмоль·г<sup>-1</sup> до 328 мкмоль·г<sup>-1</sup>. Модифицирование катализатора 3,0% Zr/НЦВМ медью в количестве 0,5 мас.% мало изменяет концентрацию сильных кислотных центров. Наибольшее влияние на концентрацию сильных кислотных центров достигается при содержании меди в катализаторе равном 1,0-1,5 мас.%. Следует отметить, что природа и содержание модификатора сильно влияет также на соотношение слабых и

сильных кислотных центров. Наиболее существенное увеличение этого соотношения достигается на биметаллических катализаторах.

Сопоставление каталитических и кислотных свойств катализаторов указывает на участие в превращении н-парафиновых и нафтенowych углеводородов определенного соотношения слабых и сильных кислотных центров ( $C_1/C_2$ ) равном 2,1-2,3. Среди исследуемых катализаторов наиболее высокую активность в облагораживании прямогонной бензиновой фракции проявляет биметаллический катализатор состава 1,0 %Cu 3% Zr /НЦВМ (при соотношении Cu:Zr=1:3), который позволяет при температуре 380°C получать компонент бензина с октановым числом 86 по ИМ и выходом жидкого катализата -78,4 мас. %.

Таким образом, при модифицировании Н-пентасила модификаторами (Cu, Zr, Zn) часть сильнокислотных бренстедовских центров превращается в слабокислотные, а также изменяется его дегидрирующая функция, что приводит к установлению более оптимального соотношения разных типов кислотных и металлических центров.

## **СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА В ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ НА Cu-, Fe-, Ni- И Co-СОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Эзжеленко Д.И., Чистяков А.В., Жарова П.А., Николаев С.А.*

Эзжеленко Д.И., Николаев С.А. – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Чистяков А.В., Жарова П.А. – Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

Методом пропитки (ПР) по влагоемкости получены образцы Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащие 1 мас% металла. Особенности каталитического действия образцов изучены в конверсии фурфурола в фурфуриловый спирт при 70 °С и давлении Н<sub>2</sub> 50 атм при постоянном перемешивании в течение 2ч. Реакционную смесь анализировали методами ГХ и ГЖХ Основные результаты приведены в Таблице.



**Таблица.** Данные каталитических тестов,  $\alpha$  – конверсия фурфурола, S(ФС) – селективность по фурфуриловому спирту

Катализатор	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\alpha$ (фурфурол),%	5,4	5,3	6,7	5,3
S (ФС), %	28,3	25,4	44,3	26,8

Выход фурфурилового спирта изменяется в ряду  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3 < \text{Cu/Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe/Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ . Из металлов триады железа наибольшую активность продемонстрировал никель содержащий образец, в его присутствии фурфурол превращается на 6,7% с селективностью образования ФС 44% при температуре 70 °С. В присутствии кобальт, железо и медь содержащих образцов конверсия фурфурола составила 5% при селективности ФС не превышающей 30%.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (Грант № 18-73-10216).*

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА- ТРОПША НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

***Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П.***

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Россия, Новочеркасск, [jakovenko39@gmail.com](mailto:jakovenko39@gmail.com)

В настоящее время производство низкозастывающего дизельного топлива осуществляется только из нефтяного сырья. Арктическое дизельное топливо может быть получено альтернативным способом из попутного нефтяного газа (ПНГ) по технологии «газ в жидкость» (Gas-to-liquids). Данная технология позволит утилизировать ПНГ, производить

качественное топливо, превосходящее нефтяные аналоги по эксплуатационным и экологическим показателям, и снизить дефицит этого вида продукции в РФ. Для получения арктического дизельного топлива в одну стадию из CO и H<sub>2</sub> требуется создание бифункциональных катализаторов, на которых протекает синтез углеводородов и их последующие гидропреобразования (гидрокрекинг, изомеризация). В настоящей работе исследовано влияния способа приготовления таких катализаторов на низкотемпературные (температура помутнения и застывания) свойства. Были приготовлены кобальтовые цеолитсодержащие катализаторы (на основе цеолита HZSM-5), методами пропитки сформированного носителя, формования со связующим Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализатора синтеза Фишера-Тропша (ФТ) и цеолита HZSM-5, послойным расположением катализатора синтеза ФТ и цеолита, физической смесью. Катализаторы были испытаны в синтезе ФТ при давлении 2,0 МПа, температуре 240-250 °С, ОСГ 1000 ч<sup>-1</sup> в непрерывном режиме в течении 100 часов. Полученную синтетическую нефть разделяли на три фракции (бензиновую, дизельную и остаток) и определили углеводородный состав методом хромато-масс-спектрологии. В докладе будут представлены физико-химические свойства указанных катализаторов, их активность и селективность в синтезе ФТ. Будет показано как способ приготовления катализаторов влияет на низкотемпературные свойства синтетического дизельного топлива.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук МК-364.2019.3 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).*

## **ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЛАТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

***Ямановская И.А., Кусова Т.В., Краев А.С., Беликов Г.А., Агафонов А.В.***

Ямановская И.А., Кусова Т.В., Краев А.С., Агафонов А.В.- Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова РАН, Россия, Иваново, [YamanovskayaIA@mail.ru](mailto:YamanovskayaIA@mail.ru)

Беликов Г.А. - Ивановский государственный химико-технологический университет

Получение каталитически активных наноструктур со строго определенными геометрией, химическим составом и функциональными свойствами является одним из приоритетных направлений современной науки. Исследования в данной области стимулируются разнообразными приложениями материалов. Одним из многообещающих путей получения наноструктур с требуемыми характеристиками является темплатный метод синтеза, основанный на использовании упорядоченных органических мезофаз в качестве шаблонов. Являясь центром формирования новой фазы, темплаты влияют на форму и взаимное расположение наночастиц, формирующихся в процессе взаимодействия продуктов. Сочетание в структуре мезопористых носителей каталитически активных центров с собственной каталитически активной поверхностью гамма оксида алюминия позволяет получить высокоэффективные катализаторы.

Целью данной работы являлось создание гетерогенных мезопористых алюмооксидных систем с различной текстурой пор, а также исследование влияния особенностей структурной организации оксида алюминия, полученного с применением индивидуальных темплатов, а также их полимер-коллоидных комплексов, на морфологические характеристики, адсорбционную и фотокаталитическую способность.

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбцией азота, сканирующей электронной микроскопии. Каталитическая активность была изучена в процессе реакции трансэтерификации рапсового масла с метанолом. Фотокаталитическая

активность была изучена в процессе разложения красителя родамина Б в водной суспензии под действием ультрафиолета.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00808 мол\_а.*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Секция 1. Адсорбенты и их применение .....</b>	<b>7</b>
<b>PHOSPHORI ACID CATION EXCHANGERS</b>	
<i>Bektenov N.A., Kabulova G.K., Aytlesova Zh. ....</i>	<i>8</i>
<b>SORPTION OF ALIPHATIC AMINO ACIDS AT POLYAMPHOLYTE OF MANY IONIC SOLUTIONS</b>	<b>11</b>
<i>Bondareva L. P., Gapeev A. A., Grigorova E. V., Konina E. V. ....</i>	<i>11</i>
<b>CREATING A NEW ZEOLITIC FILLER BASED ON GEORGIAN CLINOPTILOLITE-CONTAINING TUFF</b>	<b>13</b>
<i>Dolaberidze N.M., Tsitsishvili V.G., Mirdzveli N.A., Nijaradze M.O., Amiridze Z.S., Tsintskaladze G.P., Gabunia V.M. ....</i>	<i>13</i>
<b>INFLUENCE OF NEWLY SYNTHESIZED COPPER COMPLEXES WITH AMINO ACIDS ON (HISTIDIN) WHEAT SPROUTE INDICATORS</b>	
<i>Gahramanova Sh.I., Khudaverdiyev R.A., Azizov I.V., Gahramanov T.O.</i>	<i>15</i>
<b>STUDY THE EFFECT OF DEGREE OF DISPERSION ALUMINIUM OXIDE ON ITS SORPTION PROPERTIES</b>	
<i>Ilyasova R. R., Gimasheva F.D. ....</i>	<i>17</i>
<b>p-NITROPHENOL AND DYE ADSORPTION ON ZIRCONIA, MODIFIED BY SUPPORTED COPPER, GOLD AND UV TREATMENT</b>	
<i>Mikhalenko I.I., Cisse V., Gorbunov A.M. ....</i>	<i>19</i>
<b>iTPD-CO<sub>2</sub> CHARACTERIZATION OF SURFACE BASIC SITES DISTRIBUTION OF NATURAL LAYRED ALUMINOSILICATES</b>	
<i>Novikova L.A., Khodosova N.A., Belchinskaya L.I., Roessner F., Strelnikova O.Yu., Krupskaya V.V., Zhabin A.V. ....</i>	<i>21</i>

**APPLICATION OF FIBROUS CATION EXCHANGER FIBAN K-1 AS AN ADSORBENT OF ANTHOCYANINS: KINETIC, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMIC STUDIES**

*Soldatkina L.M., Salamon I.*..... 24

**SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEMS: TRANSITION METALS – TRIMECAINE – NCS<sup>-</sup>**

*Zhorzholiani N., Metreveli L., Amirkhanashvili K.*..... 26

**СИНТЕЗ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБМЕННЫХ ФОРМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА Y ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ**

*Аллагузин И.Х., Павлова И.Н., Кутенов Б.И.*..... 27

**НОВЫЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ**

*Бектенов Н.А., Мурзакасымова Н.С., Камбарова Э.А.* ..... 29

**АКТИВНЫЙ УГОЛЬ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ ОРГАНОВ ДЫХАНИЯ**

*Богданович Н.И., Макаревич Н.А., Лагунова Е.А., Черный А.В.* ..... 32

**СОРБЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ НА ПОЛИАМФОЛИТАХ ИЗ МНОГОИОННЫХ РАСТВОРОВ**

*Бондарева Л.П., Гапеев А.А., Григорова Е.В., Коница Е.В.* ..... 34

**МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕМОСОРБЕНТЫ С ПОВЕРХНОСТНЫМ СОРБИРУЮЩИМ СЛОЕМ**

*Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С., Писарев О.А.* ..... 36

**ВЛИЯНИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ**

*Бунин И.Ж., Рязанцева М.В.*..... 38

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ  
ОРГАНОПЛАСТИКОВ**

*Бу К. Л., Нистратов А. В., Клушин В.Н. ....* 40

**СИНТЕЗ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБМЕННЫХ ФОРМ  
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЦЕОЛИТА LSX**

*Гариева Г.Ф., Бодрый А.Б., Павлова И.Н., Кутенов Б.И. ....* 44

**МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ МОНОЛИТНЫЕ  
СОРБЕНТЫ ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОЙ СОРБЦИИ  
ЭРИТРОМИЦИНА**

*Гаркушина И.С., Писарев О.А. ....* 46

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ МАЛОМУТНЫХ  
ЦВЕТНЫХ ВОД ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ УТЯЖЕЛИТЕЛЕЙ  
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СТАДИИ ОСВЕЩЕНИЯ**

*Григорьева Л.В. ....* 49

**ФОСФОРНОКИСЛЫЕ КАТИОНИТЫ ИЗ ЛИСТВЫ РОЗЫ**

*Григорьева Л.В., Далидович В.В. ....* 51

**АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ  
КОМПОЗИТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

*Гришин И.С., Смирнов Н.Н. ....* 54

**НЕСТАЦИОНАРНАЯ МОДЕЛЬ ХЕМОСОРБЦИИ CO<sub>2</sub> В  
АДСОРБЕРЕ НАРКОЗНОГО АППАРАТА**

*Деревщиков В.С., Казакова Е.Д. ....* 56

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЕНТОВ АНИОНООБМЕННОГО ТИПА  
ДЛЯ КОРРЕКЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЛИПИДНОГО  
СПЕКТРА В ПЛАЗМЕ**

*Дорская Е.В., Пестов С.М. ....* 58

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ЛИПИДОВ И НАБУХАНИЯ В  
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ АНИОНИТОВ С  
ГРУППАМИ РАЗЛИЧНЫХ АМИНОВ**

*Дорская Е.В., Пестов С.М. .... 61*

**АНАЛИЗ РАБОТЫ ИОНООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ  
ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

*Захаров Д.Е., Лапиин Н.А., Натарева С.В. .... 63*

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ И НАТИВНЫЕ ФОСФАТЫ И КАРБОНАТЫ  
КАЛЬЦИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

*Захаров Н.А. .... 66*

**ВЛИЯНИЕ АЛЬГИНАТА КАЛИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ  
ГИДРОКСИАПАТИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В СИСТЕМЕ  
 $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_n\text{-H}_2\text{O}$**

*Захаров Н.А., Коваль Е.М., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И.,  
Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Захарова Т.В. .... 67*

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА  
КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА**

*Захаров Н.А., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И., Алиев А.Д.,  
Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Коваль Е.М., Захарова Т.В. .... 69*

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СПОСОБА МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА  
КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $x=0-1$ )  
ОКСИДОВ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
РАЗЛОЖЕНИЯ  $\text{N}_2\text{O}$**

*Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А. .... 72*

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ ОКСИДА  
АЛЮМИНИЯ НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

*Ильясова Р.Р., Гимашева Ф.Д. .... 74*



**ФИТОСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Калиева Б.К., Ергожин Е.Е., Калмуратова К.М., Байдуллаева А.К., Садыков К.А. ....* 76

**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЙ КАТИОНИТ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭПОКСИАКРИЛАТА И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

*Калмуратова К.М., Ергожин Е.Е., Калиева Б.К., Садыков К.А., Байдуллаева А.К. ....* 78

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА**

*Князева М.К., Фомкин А.А., Соловцова О.В., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Меньщиков И.Е. ....* 81

**ОСОБЕННОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ (M<sup>2+</sup>) БИОСОРБЕНТАМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ**

*Козлов В.А., Никифорова Т.Е. ....* 83

**МОДИФИЦИРОВАННЫЙ АЛЮМООКСИДНЫЙ ОСУШИТЕЛЬ ВОЗДУХА И ЕГО СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ С ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОБРАЗЦАМИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СИЛИКАГЕЛЕЙ И ЦЕОЛИТОВ**

*Кругляков В.Ю., Глазырин А.В., Исупова Л.А., Мещеряков Е.П., Курзина И.А. ....* 86

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, АДСОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ И ФОТОКАТАЛИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГЛИКОЛЯТОВ ТИТАНА И TiO<sub>2</sub>**

*Кусова Т.В., Копейкина Н.С., Ямановская И.А., Краев А.С., Агафонов А.В. ....* 88

**СИНТЕЗ МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА В СИСТЕМЕ  
ФУРФУРОЛ-ГИДРОХИНОН-УРОТРОПИН**

*Кучерова А.Е., Мележик А.В., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д.,  
Шубин И.Н., Ткачев А.Г., Фомкин А.А. ....* 90

**ОБОБЩЕННЫЙ ФАКТОР НЕИДЕАЛЬНОСТИ В  
ЭНТРОПИЙНО–МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ  
АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ**

*Макаревич Н.А. ....* 92

**РАЗРАБОТКА ВИРТУАЛЬНОГО ПРИБОРА ДЛЯ АНАЛИЗА  
НАЛИЧИЯ МИКРОПОР В КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ**

*Мараева Е.В. ....* 95

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С  
РАЗВИТОЙ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТОСТЬЮ**

*Мележик А.В., Меметов Н.Р., Ткачев А.Г. ....* 98

**АДСОРБИРОВАНИЕ СТЕАРАТОВ МЕДИ И ОЛОВА НА  
СЛЮДЯНОМ ПАКЕТЕ ВЕРМИКУЛИТА**

*Мельников А.А. ....* 101

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ  
АДСОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СКОРЛУПЫ  
ОРЕХОВ**

*Меньщиков И.Е., Романов Ю.А., Киселев М.Р., Фомкин А.А.,  
Пулин А.Л., Школин А.В. ....* 102

**АДСОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ  
БЕЗОПАСНОЙ ТРАНСПОРТИРОВКИ НЕФТИ**

*Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Королев Н.В. ....* 104

**СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЧИСТКИ  
СТОЧНЫХ ВОД АО «МОСКОКОС» АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ИЗ  
ОТХОДОВ ОБОЛОЧЕК СЕМЯН МАНГО И ДРЕВЕСИНЫ  
ЖЕЛЕЗНОГО ДЕРЕВА**

*Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Зубахин Н.П.,  
Нистратов А.В., Клушин В.Н. ....* 106

**ПОВЕДЕНИЕ ИОНА Fe(III) НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ  
ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ**

*Нгуен Чунг Тхуй, Муравьев А.С., Яковлева А.А. ....* 110

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ ИЗОМЕРОВ  
НИТРОФЕНОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В УСЛОВИЯХ  
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ В СРЕДЕ 2-ПРОПАНОЛ-ВОДА С  
ДОБАВКАМИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ**

*Немцева М.П., Петухова Е.А. ....* 112

**СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА НА ГРАФЕНЕ И  
В ПОРАХ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА**

*Нескоромная Е.А., Мкртчян Э.С., Мележик А.В., Бураков А.Е.,  
Бабкин А.В., Ткачев А.Г. ....* 114

**СОРБЦИЯ ИОНОВ Cu(II) МОДИФИЦИРОВАННЫМ  
ПОЛИСАХАРИДНЫМ СОРБЕНТОМ**

*Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Афонина И.А., Карасева Е.Н.,  
Афонина Н.Е. ....* 117

**КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОФОБНОГО  
КАРБОНАТНОГО ШЛАМА В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ  
ВОДНЫХ СРЕД ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

*Николаева Л.А. ....* 119

**ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ  
СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ  
ФЕНОЛОВ**

*Николаева Л.А., Айкенова Н.Е.*..... 122

**ПОЛИМЕРНЫЕ И ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ГИПЕРХОЛЕСТЕРИНЕМИИ**

*Осипенко А.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А.*..... 124

**ОЗОН-СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД  
ПОСЛЕ УЗЛА ДЕСОРБЦИИ И ГИДРОЛИЗА В ПРОИЗВОДСТВЕ  
КАРБАМИДА**

*Пархаев Ю.Г., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н., Каманова Л.Г.*..... 127

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ УРАНА (VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ  
И ОКИСЛЕННОГО ГРАФЕНА**

*Перлова О.В., Дзязько Ю.С., Иванова И.С., Огенко В.М., Мартовский  
И.С.* ..... 129

**СОРБЦИЯ УРАНА (VI) ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ  
ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ ФИБАН В ДИНАМИЧЕСКОМ  
РЕЖИМЕ**

*Перлова О.В., Текменжи Е.И., Перлова Н.А., Поликарпов А.П.* ..... 132

**ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЙ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА**

*Писарев О.А.*..... 134

**АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРНОМ АДСОРБЕНТЕ В  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ**

*Прибылов А.А., Мурдмаа К.О.*..... 137

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ  
КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ Cu-ВТС НА ЕЕ  
ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ**

*Пулин А.Л., Князева М.К., Соловцова О.В., Школин А.В., Хозина Е.В.,  
Фомкин А.А. ....* 139

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ФУРАЦИЛИНА НА  
КОМПОЗИТЕ БЕНТОНИТ/МАГНЕТИТ**

*Родионова А.Н., Алексеева О.В., Носков А.В., Иванов К.В. ....* 141

**УВЕЛИЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЁМКОСТИ ПРИРОДНОГО  
МОНТМОРИЛЛОНИТА В ОТНОШЕНИИ АНИОНОВ**

*Рысев А.П., Конькова Т.В. ....* 142

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ УГЛЕРОДНЫХ  
СОРБЕНТОВ С ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА  
ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ  
ОЧИСТКИ И АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ  
МЕТАНА**

*Сапожников С.В., Сафонов В.В. ....* 145

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ  
ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ  
СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА**

*Смирнов Н.Н., Артамонов А.В., Смирнова Д.Н., Гришин И.С. ....* 147

**АДСОРБЦИОННАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЕНТОВ НА  
ОСНОВЕ ОСТАТОЧНОЙ БИОМАССЫ И ХИТОЗАНА**

*Смятская Ю.А., Кошелева А.А. ....* 150

**БРИКЕТИРОВАННЫЙ АКТИВНЫЙ УГОЛЬ НА ОСНОВЕ ТОРФА,  
АКТИВИРОВАННЫЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ**

*Соловей В.Н., Самонин В.В. ....* 154

**СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И  
АДСОРБЦИОННАЯ ЁМКОСТЬ ФОРМОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ  
НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ  
КАРКАСНЫХ СТРУКТУР**

*Соловцова О.В., Князева М.К., Школин А.В., Меньщиков И.Е.,  
Хозина Е.В., Фомкин А.А.* ..... 156

**СОПОСТАВЛЕНИЕ СОРБЦИОННОГО И  
ФЛОТОСОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-  
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

*Стрельцова Е.А., Мазурик А.А.* ..... 158

**ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ГИДРОФОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ  
ПРИРОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ОРГАНОСИЛКСАНАМИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА  
M45K20**

*Стрельникова О.Ю., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Бельчинская Л.И.*  
..... 160

**СИНТЕЗ СОРБЕНТОВ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА СО  
СЛОИСТЫМИ ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ В СОСТАВЕ  
ОБОЛОЧКИ**

*Тарасенко Е.А., Рыльцова И.Г., Накисько Е.Ю., Япрынцев М.Н.,  
Лебедева О.Е.* ..... 163

**РЕГУЛИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА  
ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ВОЛОКНЕ В ПРОЦЕССЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ  
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

*Третьякова А.Е., Сафонов В.В.* ..... 166

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ  
ТОНКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

*Убаськина Ю.А.* ..... 170

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ В ПРОЦЕССЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) ИЗ СТОЧНОЙ ВОДЫ**

*Фарберова Е.А., Ходяшев Н.Б., Максимов А.С., Тиньгаева Е.А. ....* 172

**ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКФОСФАТНОЙ СВЯЗКИ ПРИ НАГРЕВАНИИ**

*Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Васильев А.Д. ....* 175

**АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ В МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ**

*Фомкин А.А. ....* 176

**СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ИЗ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$**

*Чинь Н.К., Конькова Т.В. ....* 177

**КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТАХ**

*Шаманаева Н.В., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Колобкова А.Е., Цветова Е.В. ....* 180

**ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

*Вакарюк Д., Найдено Е.В. ....* 182

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА СЛАБОАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКОВ**

*Вакарюк Д., Найдено Е.В. ....* 184

**Секция 2. Синтез, исследование и технология гетерогенных катализаторов ..... 187**

**THE CATALYST ACTIVITY IN A HYDROGENATION REACTION AS A FUNCTION OF THE HYDROGEN ADSORPTION HEAT. THE SYSTEM OF A SKELETAL NICKEL CATALYST-SULFIDE SODIUM-MALEATIC SODIUM-HYDROGEN-WATER-METHANOL- SODIUM HYDROXIDE AS AN EXAMPLE**

*Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V. .... 188*

**POLYMER-STABILIZED PALLADIUM NANOPARTICLES – EFFECTIVE CATALYSTS OF SUZUKI CROSS-COUPPLING**

*Bakhvalova E.S., Shkerina K.N., Nikoshvili L.Zh., Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Sulman M.G. .... 190*

**NOBLE METAL-CONTAINING NANOPARTICLES STABILIZED IN POLYSTYRENE CROSSLINKED WITH DIVINYLBENZENE AS EFFECTIVE CATALYSTS OF AROMATIC RING HYDROGENATION**

*Bykov A.V., Demidenko G.N., Nikoshvili L.Zh., Kosivtsov Yu.Yu. .... 191*

**SYNTHESIS AND REGENERATION OF AN IRON-MOLYBDENUM CATALYST FOR PARTIAL OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE**

*Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Il'in A.P. .... 193*

**DIRECT OXIDATION OF METHANE TO METHANOL OVER Mo- AND Re -CONTAINING OXIDE CATALYSTS: ACTIVE CENTERS AND MECHANISM OF REACTION**

*Ismailov E.H., Kerimova U.A., Osmanova S.N., Mammadov E.E. .... 195*



**SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS OF SELECTIVE HYDROGENATION ON THE BASIS OF HIGH-POROUS CELLULAR MATERIALS**

*Kirgizov A.J., Ilyasov I.R., Laskin A.I. Lamberov A.A. ....* 200

**THERMOCATALYTIC PROCESSING OF CROSSLINKED POLYMERS**

*Kosivtsov Yu.Yu., Chalov K.V., Lugovoy Yu.V. ....* 201

**HYDROTHERMAL SYNTHESIS AS A METHOD FOR POLYMER-BASED CATALYST OBTAINING**

*Kosivtsov Yu.Yu., Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A., Sulman E.M. ....* 204

**MAGNETICALLY SEPARABLE CATALYST FOR POLYSACCHARIDE CONVERSION INTO POLYOLS**

*Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Ratkevich E.A., Sulman M.G., Matveeva V.G. ....* 206

**2-PHENYL-1-(4-(PHENYLDIAZENYL)PHENYL)-1H-PHENANTHRO[9,10-D]IMIDAZOLE AS INHIBITOR-BACTERICIDE AGAINST SULFATE-REDUCING BACTERIA**

*Mammadov A.M., Jafarova R.A., Talybov A.H., Aqamaliyeva D.B., Yolchuyeva U.J. ....* 208

**INFLUENCE OF GOLD ADDITION ON ACTIVITY AND STABILITY OF POLYMERIC PALLADIUM CATALYSTS OF SUZUKI CROSS-COUPPLING**

*Nikoshvili L.Zh., Sulman E.M., Kosivtsov Yu.Yu., Kiwi-Minsker L. ....* 210

**SYNTHESIS OF ZEOLITE-CONTAINING CATALYST FOR THE PROCESS OF HYDRODEPARAPHYNNING OF OIL FRACTIONS**

*Pavlov M.L., Basimova R.A., Karimov R.A. ....* 211

**SYNTHESIS OF GRANULATED ZEMITE ZSM-5, NOT CONTAINING  
CONNECTING SUBSTANCES**

*Pavlov M.L., Shavaleev D.A., Basimova R.A.*..... 212

**CATALYST SYNTHESIS FOR THE PROCESS OF BENZENE  
BENZENE TRANSALKYLATION WITH DIETHYLBENZENES**

*Pavlov M.L., Shavaleev D.A., Basimova R.A.*..... 213

**KINETIC STUDY OF OF LEVULINIC ACID HYDROGENATION  
USING RUTHENIUM DIOXIDE STABILIZED BY AROMATIC  
POLYMER MATRIX**

*Protsenko I.I., Abusuek D.A., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G.,  
Manaenkov O.V., Sulman E.M.* ..... 215

**LIQUID PHASE HYDROXYLATION OF BENZENE TO PHENOL IN  
THE PRESENCE OF FeOX-ZrOX/SiO<sub>2</sub> CATALYST BASED ON THE  
DATA OF IN-SITU DLS/EMR STUDIES**

*Qasimova L.Kh., Suleymanova S.A., Osmanova S.N., Aliyeva A.A.,  
Ismailov E.H.*..... 216

**ZEOLITES AS A TOOL FOR INTENSIFICATION OF MASS  
TRANSFER ON THE SURFACE OF A COBALT FISCHER–TROPSCH  
SYNTHESIS CATALYST**

*Sineva L.V., Gorokhova E.O., Gryaznov K.O., Mordkovich V.Z.*..... 217

**HETEROGENEOUS BIOCATALYSTS ON THE BASE OF  
BIOPOLYMERS AND GLUCOSE OXIDASE**

*Tikhonov B.B., Stadolnikova P.Yu., Sidorov A.I., Manaenkov O.V.,  
Sulman E.M.*..... 220

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА  
ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ  
В РЕАКЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ БЕТОНАХ**

*Абрамов М.А., Степанов Е.Г., Качалов Д.В.* ..... 221

**АКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ МЕДЬ-ВОЛЬФРАМ ОКСИДНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА**

*Агаева К.Х., Багиев В.Л. .... 223*

**ФОРМИРОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ АЛЮМОФОСФАТОВ  
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ  $AlPO_4-11$  И  
 $SAPO-11$**

*Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Хайруллина З.Р. Куватова Р.З.,  
Кутенов Б.И. .... 226*

**СЕЛЕКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ  
 $AlPO_4-41$  И  $SAPO-41$**

*Аглиуллин М.Р., Файзуллин А.В., Хайруллина З.Р. Куватова Р.З.,  
Кутенов Б.И. .... 227*

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  $Cu-Zn-Al$   
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА**

*Батанов А. А., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Попов Д.С., Сапогова Д.В.,  
Ильин А.П. .... 228*

**ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ  
ПАЛЛАДИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРОСС-  
СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ**

*Бахвалова Е.С., Шкерица К.Н., Никошвили Л.Ж., Манаенков О.В.,  
Матвеева В.Г., Сульман М.Г. .... 230*

**ФОРМИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛАНТРАХИНОНОВ:  
ПРИЧИНЫ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФОРА**

*Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л.,  
Саванович Т.А., Санжеева С.Б., Шмидт Ф.К. .... 232*

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ  
ФАЗОВНЕОДНОРОДНОГО НОСИТЕЛЯ  
АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА**

*Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А. .... 234*

**НАНОЧАСТИЦЫ СОДЕРЖАЩИЕ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ,  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ В ПОЛИСТИРОЛЕ СШИТОМ С  
ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КОЛЕЦ**

*Быков А.В., Демиденко Г.Н., Никошвили Л.Ж., Косивцов Ю.Ю. .... 237*

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

*Быкова Л.Н., Витковская Р.Ф., Румынская И.Г., Новоселов Н.П. ... 239*

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ  
НАНОСТРУКТУРНОГО КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА  
NaX В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ  
ЭТАНОЛА В КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

*Валиева А.Д., Мирзали Дж.И. .... 242*

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ОКСИДОВ CeZrO<sub>2</sub> ДЛЯ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

*Гаврилова Н.Н. .... 244*

**ДЕСТРУКЦИЯ ХЛОРЕТАНА НА АЭРОГЕЛЕ ОКСИДА МАГНИЯ:  
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ  
ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНА**

*Гаджиев О.Б., Петров А.И. .... 245*

**АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА ЭТАНОЛОМ НА  
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОМ ЦЕОЛИТЕ ТИПА ПЕНТАСИЛА  
МОДИФИЦИРОВАННОМ СКАНДИЕМ И ИТТРИЕМ**

*Гахраманов Т.О., Мамедов Э. С., Ахмедов Э.И., Мусаева Г. Т.....* 248

**NI-MO-СУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОПРОЦЕССОВ В  
СИСТЕМЕ CO/H<sub>2</sub>O**

*Глотов А.П., Вутолкина А.В., Байгильдин И.Г., Максимов А.Л.,  
Караханов Э.А. ....* 251

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА В  
КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ИЗОМЕРИЗАЦИИ КСИЛОЛОВ**

*Глотов А.П., Демихова Н.Р., Артемова М.И., Гуцин П.А.,  
Иванов Е.В., Винокуров В.А. ....* 253

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО И НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА НА ПОВЕРХНОСТИ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>**

*Голосная М.Н, Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Каичев В.В.,  
Кузьменко Н.Е. ....* 255

**ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ НА НЕНАНЕСЕННЫХ ФОСФИДАХ НИКЕЛЯ  
И МОЛИБДЕНА, СФОРМИРОВАННЫХ IN SITU**

*Голубева М.А., Кучинская Т.С., Наранов Е.Р., Максимов А.Л. ....* 257

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА  
НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПОСРЕДСТВОМ  
МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

*Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Елизарова А.М., Шаманаева Н.В.,  
Прокофьев В.Ю. ....* 259

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА КАК АКТИВАТОРА  
ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ**

*Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Елизарова А.М., Шаманаева Н.В.,  
Прокофьев В.Ю. ....* 261

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТА ХРОМА**

*Горянская В.А., Батанов А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П.,  
Гришин И.С. ....* 263

**МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ АЛЮМИНИЙ КАК СРЕДСТВО  
ИНТЕНСИФИКАЦИИ МАССООБМЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ И В  
СЛОЕ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–  
ТРОПША**

*Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З., Синичкина С.Г. ....* 265

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ИЗ ХВОИ МЕТОДОМ СОЛЕВОЙ  
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

*Далидович В.В. ....* 267

**КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА НА  
ОСНОВЕ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ  
ЗАКИСИ АЗОТА**

*Денисова К.О., Ильин А.А., Ильин А.П. ....* 270

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОПАНА ОТ МЕТАНОЛА И  
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА НИКЕЛЬЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩЕМ  
КАТАЛИЗАТОРЕ**

*Ефремов В.Н., Гильмуллин Р.Р., Березкина М.В., Голосман Е.З. ....* 273

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В  
СИНТЕЗ-ГАЗ**

*Загайнов И.В. ....* 275

**ФОТОДЕКОЛОРИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КСЕРОГЕЛЯ  $TiO_2$  С ИОНАМИ  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$**

*Заев Д.А., Михаленко И.И., Трофимов Н.С., Чехлова Т.К.* ..... 277

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОЛОКНИСТОГО  $TiO_2$ , ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЬНЯНОГО ТЕМПЛАТА И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ИНТЕКАЛЯЦИИ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ТИТАНА**

*Зиненко Н.В., Виноградов К.Д., Кочкина Н.В., Карасев Н.С., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф.* ..... 278

**СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И КЕТОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА  $Zn(OTf)_2$**

*Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Атамуродова С.И., Саматов С.Б.* ..... 281

**ДИЗАЙН СУПЕРНУКЛЕОФИЛЬНЫХ ОРГАНИЗОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИМЕРНЫХ ПАВ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОС**

*Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.* ..... 283

**ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЖИДКИХ И ТВЁРДЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ  $CO$  И  $H_2$**

*Зубков И.Н., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П.* ..... 287

**ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ МЕТАЛЛОВ**

*Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А.* ..... 289

**СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТ-СЕРЕБРО**

*Ильина К.И., Боровикова Л.Н., Писарев О.А.* ..... 291

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Co, Zr -  
СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ  
УГЛЕВОДОРОДОВ C7+ В ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНАХ**

*Искендерова А.А., Алиева Н.М., Иманова А.А., Наджафова М.А.,  
Исмаилов Э.Г. .... 293*

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ  
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ Pt/Ni-Cr/C КАТАЛИЗАТОРОВ В  
РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ БИЦИКЛОГЕКСИЛА**

*Каленчук А.Н., Богдан В.И. .... 296*

**ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ  
ТЕТРАХЛОРМЕТАНА НА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Лысенко А.А., Ключев М.В. .... 297*

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛЬНОГО КОМПОНЕНТА  
КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА**

*Кипнис М.А., Волнина Э.А., Белостоцкий И.А., Левин И.С. .... 299*

**НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ  
ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Киргизов А.Ю., Ильясов И.Р., Ласкин А.И., Ламберов А.А. .... 302*

**$H_0^w$  - НОВАЯ ОБОБЩЕННАЯ ШКАЛА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
АКТИВНОСТИ ПРОТОНА**

*Козлов В.А., Иванов С.Н. .... 304*

**ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СШИТЫХ  
ПОЛИМЕРОВ**

*Косивцов Ю.Ю., Чалов К.В., Луговой Ю.В. .... 306*



# **СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ НА ЦЕОЛИТЕ Y С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

*Костылева С.А., Артемьева А.С., Семенова Т.В., Григорьева Н.Г., Кутенов Б.И.* ..... 309

# **ИЗОТОПНО-МЕЧЕННЫЕ РЕАГЕНТЫ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Митченко С.А.* ..... 311

# **ПАЛЛАДИЙ-КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПИРОЛИЗОМ ОПИЛОК, ПРОПИТАННЫХ РАСТВОРОМ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ**

*Клоков С.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Исайкина О.Я., Тренихин М.В.* ..... 314

# **ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ VISUVOX НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*Князева Е.И., Михаленко И.И., Пылинина А.И., Ахмедова Л.С.* ..... 316

# **ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

*Косивцов Ю.Ю., Маркова М.Е., Гавриленко А.В., Степачёва А.А., Сульман Э.М.* ..... 319

# **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА**

*Кунин А.В.* ..... 321

# **ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА**

*Курникова А.А., Иванова Т.А., Ильин А.П.* ..... 323

**ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО С-Н  
АРИЛИРОВАНИЯ ИНДОЛА АРИЛГАЛОГЕНИДАМИ**

*Ларина Е.В., Курохтина А.А., Ярош Е.В., Лагода Н.А.,  
Шмидт А.Ф. ....* 324

**РЕГЕНЕРАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА  
УГЛЕРОДА**

*Лебедев М.А., Горянская В.А., Гришин И.С., Сайфуллин А.И. ....* 326

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ Zr-Mn-Ce-O И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ  
АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

*Либерман Е.Ю., Клеусов Б.С., Симакина Е.А. ....* 328

**ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПРОПИТОЧНОГО РАСТВОРА НА  
ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ**

*Логинова А.Н., Круковский И.М., Морозова Я.В., Свидерский С.А.,  
Купцов А.Х., Фадеев В.В. ....* 330

**КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРУЕМОГО  
ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДОМ ОКИСЛЕНИЯ  
ДИЭТИЛСУЛЬФИДА В СИСТЕМЕ  $H_2O_2 - B(OH)_3$**

*Любимова А.К., Безбожная Т.В., Лобачев В.Л. ....* 333

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕЗО - И  
β-ЗАМЕЩЕННЫХ  $BF_2$  -ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОВ В ВОДНО-  
ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ**

*Максимова А.А., Березина Н.М. ....* 335

**АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛБЕНЗОЛА ЭТАНОЛОМ НА  
МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5**

*Мамедов С.Э., Гахраманов Т.О., Ахмедов Э.И. ....* 337

**ИЗОМЕРИЗАЦИОННО-СИНКРЕТИЗАЦИОННОЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ  
СМЕСИ НА КОМПОЗИЦИОННЫХ Me/ЦЕОЛИТ/ $ZrO_2/SO_4^{2-}$   
КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Мамедова М.Т., Абасов С.И., Агаева С.Б., Искендерова А.А.,  
Иманова А.А., Исаева Е.С., Тагиев Д.Б.*..... 338

**КОНВЕРСИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ НА  
 $ZrO_2, MgO/Al_2O_3- P_2O_5$  КАТАЛИЗАТОРЕ**

*Мамедова М.Т., Абасов С.И., Зарбалиев Р.Р., Насибова А.Р.,  
Худиев А.Т., Чалабова К.Т.* ..... 341

**МАГНИТНООТДЕЛЯЕМЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ КОНВЕРСИИ  
ПОЛИСАХАРИДОВ В ПОЛИОЛЫ**

*Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Сульман М.Г.,  
Матвеева В.Г.*..... 343

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕПТАНА И Н-ОКТАНА НА  
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ,  
СОДЕРЖАЩИХ КАТИОНЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Мирзалиева С.Э., Ширинова С.М., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.* .. 345

**МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ  
НАНОПОРИСТОГО  $Al_2O_3$**

*Муратова Е.Н., Мараева Е.В., Налимова С.С., Пермьяков Н.В.,  
Мошников В.А.* ..... 347

**РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АМОРФНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ, С ПОМОЩЬЮ  
ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ**

*Мухамедьярова А.Н., Борецкий К.С., Скибина Ю.Д., Егорова С.Р.,  
Ламберов А.А.* ..... 349

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИКЕЛЕВОГО  
КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ СТИРОЛА**

*Никитин К.А., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А. .... 352*

**DFT-ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ СО НА  
ТИОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА**

*Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. .... 354*

**ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА НА АКТИВНОСТЬ И  
СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ**

*Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Kiwi-Minsker L. 355*

**СИНТЕЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ  
ПРОЦЕССА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ МАСЛЯНЫХ  
ФРАКЦИЙ**

*Павлов М.Л., Басимова Р.А., Каримов Р.А. .... 356*

**СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА ZSM-5, НЕ  
СОДЕРЖАЩЕГО СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

*Павлов М.Л., Шавалеев Д.А., Басимова Р.А. .... 358*

**СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА  
ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ДИЭТИЛБЕНЗОЛАМИ**

*Павлов М.Л., Шавалеев Д.А., Басимова Р.А. .... 359*

**ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ БИФЕНИЛА НА  
Pt-КАТАЛИЗАТОРАХ НАНЕСЕННЫХ НА МЕЗОПОРИСТЫЕ  
АЛЮМОСИЛИКАТЫ**

*Пимерзин Ал.А., Савинов А.А., Мартыненко Е.А., Веревкин С.П.,  
Пимерзин А.А. .... 360*

**ВРЕМЯ ЖИЗНИ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В  
ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРАХ КЛАУСА**

*Платонов О.И. .... 362*

**К РАСЧЁТУ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕАКТОРОВ КЛАУСА**

*Платонов О.И. .... 364*

**ВЛИЯНИЕ pH НА ПРОТЕОЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  
ХИМОТРИПСИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА  
НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА**

*Плющенко А.В., Митусова К.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. ... 367*

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА  
МЕТАНОЛА**

*Попов Д.С., Батанов А. А., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Сапогова Д.В.,  
Чуясова А.А. .... 369*

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ НИКЕЛЕВОГО  
КАТАЛИЗАТОРА КАТИОННЫМИ ЯДАМИ**

*Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Сухачев Я.П.,  
Никитин К.А., Сухачева М.Д. .... 371*

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ  
ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ДИОКСИДЕ РУТЕНИЯ,  
СТАБИЛИЗИРОВАННОМ АРОМАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ  
МАТРИЦЕЙ**

*Проценко И.И., Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г.,  
Манаенков О.В., Сульман Э.М. .... 374*

**Pt-КАТАЛИЗАТОРЫ НАНЕСЕННЫЕ НА МЕЗОПОРИСТЫЕ  
АЛЮМОСИЛИКАТЫ. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА  
СВОЙСТВА АКТИВНОЙ ФАЗЫ**

*Савинов А.А., Мартыненко Е.А., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О.,  
Пимерзин А.А. .... 375*

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА  
ФИШЕРА-ТРОПША В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

*Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Зубков И.Н. ....* 376

**ПЕРСПЕКТИВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И  
ОПТИМИЗАЦИИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

*Самойлов Н.А. ....* 379

**ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА Rh и Rh/Ru ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТИЛФОРМИАТА В КАЧЕСТВЕ  
АЛЬТЕРНАТИВНОГО ИСТОЧНИКА СИНТЕЗ-ГАЗА**

*Саушкин Н.Ю., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н. ....* 382

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТ-1-ЕНА НА ИЕРАРХИЧЕСКОМ  
ЦЕОЛИТЕ Y**

*Серебренников Д.В., Бубеннов С.В., Зайнуллин И.И., Байтеряков В.С.,  
Григорьева Н.Г., Кутенов Б.И. ....* 384

**ЦЕОЛИТЫ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ  
МАССООБМЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ КОБАЛЬТОВОГО  
КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША**

*Синева Л.В., Горохова Е.О., Грязнов К.О., Мордкович В.З. ....* 385

**ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ – АКТИВНЫЕ И  
СЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУГИДРИРОВАНИЯ  
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ**

*Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Гвоздовская К.Л.,  
Шмидт Ф.К. ....* 388

**ОБЖИГ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
ГИДРООЧИСТКИ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ В  
ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК**

*Соколова Ю.В., Белкина И.С. ....* 390

# АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

*Сухачев Я.П., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Сухачева М.Д. ....* 393

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ >C=C< СВЯЗЬ НА НАНЕСЁННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Сухачева М.Д., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Князев А.В., Сухачев Я.П. ....* 394

## ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ Mg-Zn-O КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В АЦЕТОН ОТ ИХ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

*Тагиева Т.Ч., Багиев В.Л. ....* 399

## АКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ Mg-Zn-O КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В АЦЕТОН

*Тагиева Т.Ч., Гасанова Ф.Ч. ....* 401

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МАГНИТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Fe,Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*Тагиева Ш.Ф., Гасимова Ф.И., Алиева Н.М., Исмаилов Э.Г. ....* 404

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ

*Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю., Сидоров А.И., Манаенков О.В., Сульман Э.М. ....* 407

**ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ РАЗЛИЧНОГО  
СТРУКТУРНОГО ТИПА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ  
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ  
СТРУКТУРОЙ**

*Травкина О.С., Кутенов Б.И. .... 409*

**КАТИОННЫЕ И ДИКАТИОННЫЕ ПАВ В РЕАКЦИЯХ  
РАСЩЕПЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА**

*Туровская М.К., Прокопьева Т.М., Панченко Б.В., Михайлов В.А... 411*

**СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ  
ЗАМЕЩЁННОГО 2-НИТРОАЗОБЕНЗОЛА НА НАНЕСЁННЫХ  
ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Удальцов А.А., Белова А.В., Фёдорова А.А., Лефёдова О.В. .... 415*

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В МОЛЕКУЛЕ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-  
МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА**

*Федорова А.А., Удальцов А.А., Лефедова О.В. .... 417*

**НОВЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ АНТИГРИБКОВЫЕ  
ПРЕПАРАТЫ И ФУНГИЦИДЫ НА ОСНОВЕ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ ПРИ  
ПРОИЗВОДСТВЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

*Фирсов О.П., Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Скарлыгин М.Н.,  
Бородако Е.Н., Скарлыгина Е.Н. .... 420*

**ПРОИЗВОДНЫЕ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА – ВАЖНЫЕ  
ПОЛУПРОДУКТЫ И РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО  
СИНТЕЗА И ЭНЕРГЕТИКИ**

*Флид В.Р., Дураков С.А. .... 423*



**ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА  
СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА**

*Чернышев И.Н., Серегина Л.К., Шаркина В.И. ....* 426

**СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ Pd-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МЕТОДА ХОЛОДНОГО НАПЫЛЕНИЯ**

*Шикина Н.В., Подъячева О.Ю., Ищенко А.В., Рудина Н.А.,  
Боронин А.И., Исмагилов З.Р. ....* 429

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ЦВМ В  
ОБЛАГОРАЖИВАНИИ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ  
ФРАКЦИИ**

*Ширинова С.М., Мирзалиева С.Э., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф. ...* 432

**СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА В  
ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ НА Cu-, Fe-, Ni- И Co-СОДЕРЖАЩИХ  
МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Эзжеленко Д.И., Чистяков А.В., Жарова П.А., Николаев С.А. ....* 434

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ  
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА  
ФИШЕРА-ТРОПША НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА  
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

*Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П. ....* 435

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ  
ТЕМПЛАТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

*Ямановская И.А., Кусова Т.В., Краев А.С., Беликов Г.А., Агафонов А.В.  
.....* 437



ФГБОУ ВО "ИГХТУ"  
г. Иваново, Шереметевский пр. 7  
[isuct.ru](http://isuct.ru), [vk.com/isuct](https://vk.com/isuct)  
[conf.isuct.ru/gkia](http://conf.isuct.ru/gkia)