



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

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МАТЕРИАЛЫ

VIII Международной Российско-Казахстанской
научно-практической конференции

г. Алматы, 28-29 апреля 2022 г.



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

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МАТЕРИАЛЫ
VIII Международной Российско-Казахстанской
научно-практической конференции

г. Алматы, 28-29 апреля 2022 г.

Алматы
«Қазақ университеті»
2022

УДК 66
ББК 35
Х-46

Ответственный редактор
Б.С.Бәкірова

Х-46 **Химические технологии функциональных материалов:** материалы VIII Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. Алматы, 28-29 апреля 2022 г. / отв. ред. Б.С.Бәкірова. – Алматы: Қазақ университеті, 2022. – 315 с.

ISBN 978-601-04-6011-9

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

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

**УДК 66
ББК 35**

ISBN 978-601-04-6011-9

© КазНУ им. аль-Фараби, 2022.

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

CHEMICAL TECHNOLOGIES OF FUNCTIONAL MATERIALS

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

Almaty, April 28-29, 2022

Almaty
“Kazakh University”
2022

UDC 66
LBC 35
X-46

Executive editor
B.S.Bakirova

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

X-46 **Chemical technologies of functional materials:** Proceedings of the VIII International Russia-Kazakhstan scientific-practical conference / Executive ed. B.S.Bakirova. – Almaty: Kazakh University, 2022. – 313 pp.

ISBN 978-601-04-6011-9

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

**UDC 66
LBC 35**

ISBN 978-601-04-6611-9

© Al-Farabi Kazakh National University, 2022

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ КОНФЕРЕНЦИИ!

В этом году мы проводим VIII Международную Российско-Казахстанскую научно-практическую конференцию «Химические технологии функциональных материалов» в стенах нашего Казахского национального университета имени аль-Фараби при непосредственном руководстве и участии Новосибирского государственного технического университета (Россия). В качестве соорганизаторов конференции выступил Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Как мы видим, с каждым годом все больше возрастает интерес к данной конференции со стороны не только научных работников и молодых ученых из России и Казахстана, но и из стран дальнего и ближнего зарубежья, таких как Израиль, Иран, Италия, Турция, Киргизстан, Узбекистан, Грузия.

Хотелось бы отметить, что данная конференция является значительным шагом в развитии химической науки, способствует обмену мнениями между молодыми и опытными учеными различных регионов мира, поддерживает связь между наукой и практикой.

Проведение конференции, несомненно, является важным событием в жизни нашего университета, факультета химии и химической технологии и кафедры физической химии, катализа и нефтехимии, которое внесет вклад в улучшение процесса научных исследований в области химической технологии функциональных материалов, создаст стимулы для дальнейшей плодотворной работы.

Выражаю огромную благодарность всем участникам конференции и гостям, которые нашли время, чтобы принять участие в конференции. Желаю вам плодотворных дискуссий, новых открытий и достижений!

*Заместитель Председателя
Организационного комитета Е.А.Аубакиров*

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТОЖЖЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AL И Zr, ПОЛУЧЕННЫХ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

Александрова Н.С., Эмурлаева Ю.Ю.

Новосибирский государственный технический университет
email: aleksandrovanatalie99@gmail.com

В последнее время наблюдается увеличение интереса к созданию слоистых композиционных материалов, которые обеспечивают сочетание различных свойств, таких как прочность, пластичность, низкая плотность, коррозионная стойкость и многих других в зависимости от выбранных металлов [1]. В качестве метода получения данных материалов зарекомендовала себя технология сварки взрывом, поскольку она позволяет получать качественные соединения разнообразных пар металлов [2].

Данная работа направлена на изучение сваренного взрывом композита Al-Zr после отжига при температурах 570, 590, 610 и 630°C. Продолжительность отжига составляла 1, 5, 25 и 100 ч при каждой температуре. Как известно, термическое воздействие на металлические слоистые композиты приводит к формированию интерметаллидного слоя между исходными пластинами за счет взаимной диффузии элементов. Таким образом, отжиг способствует формированию композиционного материала со слоями, отличающимися высокой твердостью (интерметаллиды) и высокой пластичностью (чистые металлы). За счет набора данных свойств подобные материалы нашли применение в качестве демпфирующих элементов конструкций [3]. Поскольку свойства слоистых композиционных материалов с интерметаллидной прослойкой в значительной степени зависят от свойств интерметаллидного слоя, он представлял основной интерес для исследования.

Изучение структуры диффузионного слоя проводилось на нетравленных образцах при помощи светового микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m. Было выявлено, что в сформированном после отжига слое наблюдаются трещины (рис. 1), возникновение которых связано с остаточными напряжениями после сварки взрывом. Еще одной особенностью структуры является наличие пор, распространяющихся перпендикулярно диффузионному слою и берущих начало от границы с пластиной циркония. Данное явление связано с эффектом Киркендалла, причина которого различие в скоростях диффузии атомов Zr и Al. На основании того, что образование пор происходит на границе с Zr можно сделать заключение, что скорость диффузии атомов Al выше, чем у Zr, поскольку для компенсации большего потока атомов Al идет встречный поток вакансий от Zr.

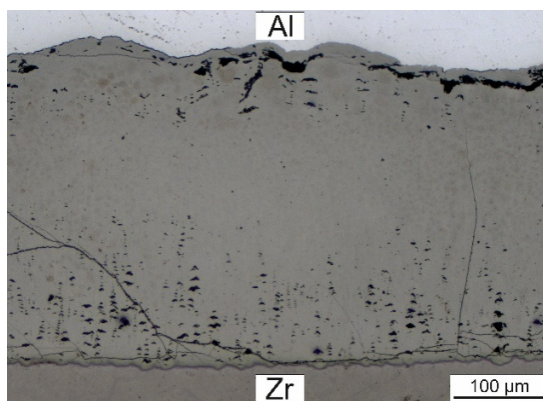


Рис. 1. Структура диффузионного слоя после отжига при 610 °C и 100 ч выдержки

Для определения фазового состава слоя проводился рентгенофазовый анализ с помощью синхротронного излучения на линии P07 центра DESY. Энергия пучка составляла 100 кэВ. Было установлено, что после отжига формируется одна фаза – $ZrAl_3$ (рис. 2).

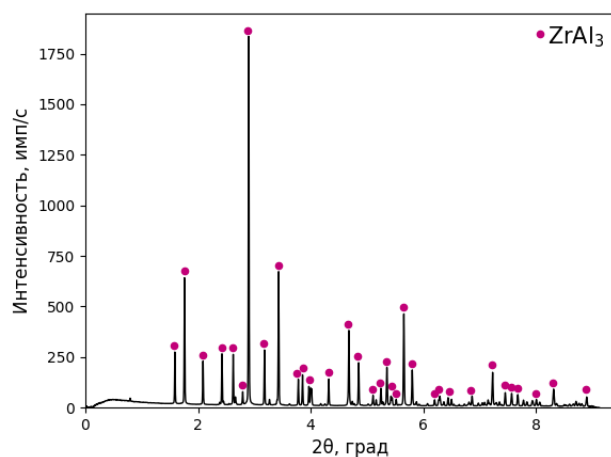


Рис. 2. Фазовый анализ

Измерение микротвердости по методу Виккерса проводилось перпендикулярно слою по 5 измерений для каждого расстояния. По полученным результатам (рис. 3) можно заключить, что микротвердость $ZrAl_3$ значительно превышает микротвердость чистых металлов – Zr и Al. Уровень твердости вблизи с границей Al достигает 600 ± 44 HV, при приближении к границе с Zr показатели микротвердости растут и достигают 752 ± 85 HV. Большая погрешность измерения у границ с Zr и Al объясняется присутствием пор в слое, при измерении индентор мог попадать в дефектные зоны, что отразилось на результатах.

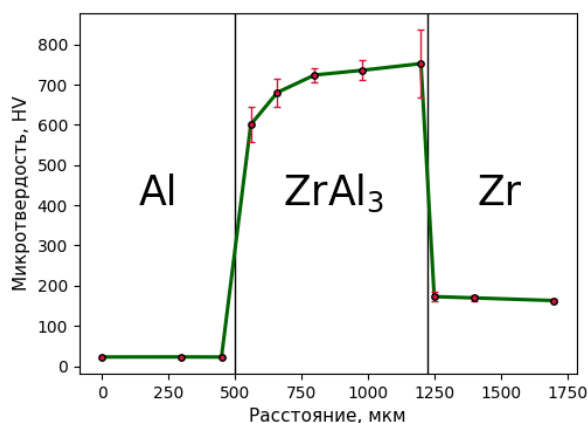


Рис. 3. Распределение показателей микротвердости по исходным пластинам и диффузионному слою

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Проведение отжига приводит к формированию слоистого композиционного материала Al-ZrAl₃-Zr.
2. Наличие дефектов в интерметаллидном слое оказывает влияние на уровень механических свойств и приводит к колебаниям показателей микротвердости.

Список литературы

1. Microstructure and properties of the interfacial region in explosively welded and post-annealed titanium-copper sheets / H. Paul, R. Chulist, P. Bobrowski, K. Perzynski, L. Madej, I. Mania, M. Miszczyk, G. Cios // Materials Characterization. – 2020. – Vol. 167. – P. 110-122.
2. Experimental and numerical investigation of microstructure and mechanical behavior of titanium/steel interfaces prepared by explosive welding / Q. Chu, M. Zhang, J. Li, C. Yan // Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 689. – P. 323-331.
3. Vecchio K. S. Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites / K. S. Vecchio // Jom. – 2005. – Vol. 57, № 3. – P. 25-31.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИНИОБАТОВ ТИТАНА ПРИ ГИДРО- И СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ РЕАГЕНТОВ

Тарасова А.К., Зима Т.М.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный технический университет
e-mail: asuna_lisenok@mail.ru*

Растущий спрос на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) при стремительном повсеместном распространении электромобилей требует разработки новых высокоэффективных электродных материалов с быстрой перезарядкой и высокой мощностью. Улучшенные характеристики высокоскоростных и емких накопителей энергии позволят быстро заряжать портативные устройства и энергоемкие инструменты, а также другие приложения, требующие большей мощности, чем у обычных аккумуляторов [1, 2]. В настоящее время из тысячи материалов, синтезированных и исследованных в качестве потенциальных анодов для ЛИА, лишь немногие коммерциализированы. На рынке по-прежнему доминирует графит с удельной емкостью 372 мА·ч/г и длительным циклическим сроком службы. Тем не менее, графитовые аноды имеют плохую работоспособность и серьезные проблемы с безопасностью. На смену графиту приходят новые материалы на основе литий титановой шпинели ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), которая имеет теоретическую емкость 175 мА·ч/г. Однако, как отмечено в литературе, чистая фаза шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с такой емкостью ни одним из методов до сих пор не получена.

В качестве альтернативы коммерческим анодам из графита и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в последние годы много внимания уделяется синтезу и исследованию интеркалирующих анодных материалов из семейства полиниобатов титана (ТНО) с общей формулой $\text{TiNb}_x\text{O}_{2+2,5x}$. Интерес к таким материалам обусловлен их высокой теоретической емкостью (377–402 мА·ч/г), высокой безопасностью, высоким рабочим напряжением, отличной циклической стабильностью, значительной псевдоемкостной характеристикой, а также неординарным строением. Кристаллографически полиниобаты титана принадлежат к семейству соединений, известных как фазы Уодсли-Рота.

В настоящей работе сообщается о синтезе полиниобата титана TiNb_2O_7 в результате как гидро-, так и сольвотермальной обработки реагентов с последующем прокаливании продуктов реакций при $T \leq 1000$ °С. В качестве исходных реагентов были выбраны тетраизопророксид титана и тригидрат оксалата аммония-ниобия $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – соединение, имеющее в своей структуре неэквивалентные кристаллографические позиции с разной заселенностью. Синтезы проводились в водной среде и изопропанольно-глицериновой смеси при объемном соотношении компонентов 3:1. Полученный материал до и после прокаливании охарактеризован с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и элементного энергодисперсионного анализа (ЭДС). Целью данной работы было изучение возможности получения наноразмерных и наноструктурированных частиц полиниобата титана при гидро- и сольвотермальной обработке реагентов.

Результаты проведенных исследований показали, что наиболее существенное влияние на образование ТНО оказывают среда и температура прокаливании образующегося осадка. При гидротермальном синтезе фазовый состав высушенного при 80 °С осадка соответствует TiO_2 с модификацией анатаза (JCPDS, карта №4-477). Отмечено, что наиболее интенсивные рефлексы этой фазы смещены в сторону уменьшения углов 2θ (градусов). По данным ЭДС анализа в таком продукте содержится около 49 вес. % ниобия. После прокаливании высушенного осадка при 750 °С, на дифрактограмме появляются рефлексы, соответствующие смеси двух фаз – TiNb_2O_7 (JCPDS, карта №70-2009) и TiO_2 (JCPDS, карта №4-477). Повышение температуры прокаливании до 1000 °С приводит к увеличению интенсивности рефлексов, соответствующих TiNb_2O_7 , и появлению новых, соответствующих образованию примесной фазы TiO_2 с модификацией рутила (JCPDS, №2-494). В отличие от этого, фазовый состав высушенного при 80 °С осадка, образующегося в результате сольвотермальной реакции, рентгеноаморфен. После прокаливании образца при 550 °С, на фоне рентгеноаморфного гало появляется узкий и достаточно интенсивный рефлекс в области 29.35 2θ (градусов). На дифрактограмме прокаленного при 750 °С образца на фоне рентгеноаморфного гало

видны достаточно широкие рефлексы, соответствующие полиниобату титана – TiNb_2O_7 (JCPDS, карта №70-2009). Дальнейшее повышение температуры прокаливания, вплоть до 1000 °С, не приводит к изменению фазового состава образующегося продукта.

По данным СЭМ анализа, морфология высушенных при 80 °С образцов, полученных при гидро- и сольвотермальной обработке реагентов, заметно отличается (рис. 1). На СЭМ снимках порошка, образующегося в результате гидротермальной обработки компонентов (рис. 1а), отчетливо видны агрегаты, состоящие из не плотно объединенных частиц нанометрового размера. В отличие от этого, морфология частиц, образующихся при сольвотермальной обработке реагентов (рис. 1б), представлена трехмерными образованиями сферической формы. Диаметр образующихся микросфер варьируется от ~300 до ~1200 нм.

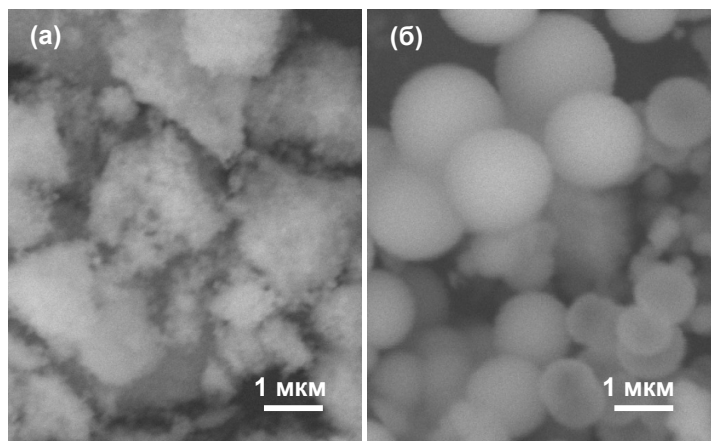


Рис. 1. СЭМ изображения высушенных при 80 °С порошков, полученных при гидро- (а) и сольвотермальной (б) обработке реагентов

Из полученных данных следует, что в результате низкотемпературной гидро- и сольвотермальной обработки тетраизопророксид титана и тригидрат оксалата аммония-ниобия образуются наноструктурированные продукты, прокаливание которых при $T \geq 750$ °С приводит к образованию TiNb_2O_7 – материала, представляющего особый интерес для разработки и создания нового поколения высокоэффективных перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов.

Список литературы

1. Griffith K.J., Seymour I.D., Michael A. Hope M.A., et al. Ionic and Electronic Conduction in TiNb_2O_7 // *J. Am. Chem. Soc.* –2019. – V.141. – P.16706–16725.
2. Aghamohammadi H., Hassanzadeh N., Eslami-Farsani R. A review study on titanium niobium oxide-based composite anodes for Li-ion batteries: Synthesis, structure, and performance // *Ceram. International.* – 2021. –V.47. –P. 26598–26619.

МОРФОЛОГИЯ И МИКРОСТРУКТУРА
Li₄Ti₅O₁₂/β-Li₂TiO₃ КОМПОЗИТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ
ОБРАБОТКЕ ОДНОМЕРНЫХ СЛОИСТЫХ НАНОСТРУКТУР Na₂Ti₃O₇

Симоненко Е.В., Зима Т.М.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный технический университет
e-mail: liz.simonenko@yandex.ru

Интерес к синтезу и исследованию литий титановой шпинели Li₄Ti₅O₁₂ обусловлен возможностью создания на ее основе нового поколения литий-ионных аккумуляторов с улучшенными электрохимическими характеристиками [1, 2]. Хорошо известно, что литий титановая шпинель обладает рядом преимуществ, которые позволяют использовать ее в качестве одного из наиболее перспективных и безопасных анодных материалов. Среди основных недостатков Li₄Ti₅O₁₂ выделяют низкие значения электронной и литий ионной проводимости. С целью преодоления этих недостатков и улучшения электрохимических характеристик материала в последние годы разрабатываются новые подходы к получению Li₄Ti₅O₁₂.

В данной работе сообщается о получении наноструктурированного композитного материала на основе литий титановой шпинели (Li₄Ti₅O₁₂/β-Li₂TiO₃) в результате гидротермальной обработки реагентов с последующим прокаливанием продуктов реакции при T≥550 °С. Полученный материал до и после прокаливания охарактеризован с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), элементного энергодисперсионного анализа (ЭДС). Методом Ритвельда проведено уточнение параметров решетки, рассчитаны размеры кристаллитов и массовое соотношение кристаллических фаз Li₄Ti₅O₁₂ и β-Li₂TiO₃ в композитах до и после прокаливания.

Целью настоящей работы было изучение возможности получения наноструктурированного Li₄Ti₅O₁₂ путем ионного обмена Na⁺ → Li⁺ и химического взаимодействия одномерных слоистых структур Na₂Ti₃O₇ с водным раствором LiOH при гидротермальной обработке компонентов, а также исследование морфологии, микроструктуры и фазового состава образующихся продуктов.

Результаты проведенных исследований показали, что фазовый состав высушенных при 80 °С порошков зависит от времени гидротермальной обработки исходных компонентов. Полный ионный обмен Na⁺ → Li⁺ и химическое взаимодействие компонентов происходят после проведения гидротермальной реакции при 180 °С в течение 24 ч. Положение рефлексов на дифрактограмме этого образца соответствует чистой фазе метастабильного кубического титаната лития α-Li₂TiO₃ (JCPDS, № 3-1024). После прокаливания образца при 550 °С рефлексы соответствуют смеси двух фаз: моноклинного титаната лития β-Li₂TiO₃ (JCPDS, № 33-0831) и литий титановой шпинели Li₄Ti₅O₁₂ (JCPDS, №49-0207). Согласно расчетам, сделанным с помощью метода Ритвельда, прокаленные при 550 °С образцы содержат ~40 мас. % β-Li₂TiO₃ и ~60 мас. % Li₄Ti₅O₁₂. После прокаливания при 750 °С соотношение фаз β-Li₂TiO₃ и Li₄Ti₅O₁₂ в композите меняется незначительно и составляет ~38 и ~62 мас. %, соответственно.

На СЭМ снимках образцов, полученных в результате 24-х часовой гидротермальной обработки реагентов, отчетливо видны фрагменты одномерных структур, индивидуальные частицы размером около 100–150 нм, локализованные на поверхности этих структур, и не плотно упакованные агрегаты, состоящие из подобных наночастиц. Согласно результатам ЭДС анализа, фрагменты одномерных структур и наночастицы, образующиеся при гидротермальной обработке компонентов, не содержат натрия. Ионы натрия полностью удаляются в результате многократной промывки образующихся осадков. По данным СЭМ анализа, морфология прокаленного при 750 °С образца почти не отличается от морфологии непрокаленного продукта. Тем не менее, после прокаливания можно заметить более плотную упаковку агрегированных наночастиц. Детальное изучение микроструктуры образцов с помощью ПЭМ ВР показало, что прокаленный при 750 °С порошок состоит из индивидуальных наночастиц размером до 150 нм. Наночастицы имеют немного вытянутую форму. Они объединены в виде фрагментов одномерных структур и образуют хаотичные, не плотно упакованные агрегаты. При этом первичные нанокристаллы β-Li₂TiO₃ и Li₄Ti₅O₁₂ немного разориентированы и имеют разные

направления преимущественного роста. Это приводит к образованию многочисленных дефектов на границах зерен. Согласно результатам недавно опубликованных работ [3, 4], увеличение количества β - Li_2TiO_3 в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ приводит к росту зернограницной проводимости $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. По данным авторов [4], β - Li_2TiO_3 имеет превосходные электрохимические свойства. После 200 циклов этот материал способен обеспечивать удельную емкость, близкую к 200 мА·ч/г, что выше теоретической емкости чистой шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Таким образом, исходя из полученных результатов, можно заключить, что образующийся при гидротермальной обработке одномерных слоистых структур $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ наноструктурированный композит $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta$ - Li_2TiO_3 предстает особым интересом в качестве высокоэффективного анодного материала для разработки и создания нового поколения перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов.

Список литературы

1. Yan H., Zhang D., Qilu, Duo X., Sheng X. A review of spinel lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) as electrode material for advanced energy storage devices // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – P. 5870–5895.
2. Wang H., Wang L., Lin J., Yang J., Wu F., Li L., Chen R. Structural and electrochemical characteristics of hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate anode material for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 368. – Article 137470.
3. Hong H.-J., Lee S.-Y., Kwon S., Kim B.-S., Yoon S., Park I.-S. Preparation of Lithium Titanate Nanoparticles Assisted by an Ion-Exchange Process and Their Electrochemical Performance as Anode Materials for Li-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 886. – Article 161296.
4. Xie Y., Wang Q., Gu F., Dai K., Shui M., Shu J. The Electro-Chemical Properties and Intercalation Mechanism of Low Strain Li_2TiO_3 as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 893. – Article 162348.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ТИТАНОСИЛИКАТА АМ-4 И ZIF-8 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИЦЕРИНКАРБОНАТА

**Швыдко А.В., Лукоянов И.А., Калашникова Г.О., Шефер К.И., Панченко В.Н., Герасимов Е.Ю.,
Мельгунов М.С., Тимофеева М.Н.**

*Новосибирский государственный технический университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Центр наноматериаловедения КНЦ РАН
E-mail: alina.schwydcko.98@mail.ru*

В последнее время исследователи стали уделять внимание синтезу и изучению каталитических свойств цеолитовых Zn-содержащих имидазолятных структур (ZIF-n). ZIF являются одним из подсемейств металлоорганических координационных полимеров (МОКП), поэтому сочетают в себе уникальные свойства как МОКП, так и цеолитов. Это высокая удельная поверхность, равномерное распределение пор и каналов, однородное распределение активных центров. Кроме того, путём варьирования природы металла и органического линкера можно изменять текстурные и физико-химические свойства.

В настоящее время синтезировано более 90 ZIF-материалов различной топологии на основе катионов двухвалентных металлов (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} и др.) и имидазолятных линкеров. Одним из наиболее изученных является ZIF-8 на основе Zn^{2+} и 2-метилимидазола. Несмотря на высокую эффективность в процессах катализа и адсорбции, ZIF-8 обладает некоторыми недостатками. В полярных средах наблюдается агрегация наночастиц ZIF-8, что приводит к увеличению их размера и, следовательно, к снижению каталитической и адсорбционной эффективности. Кроме того, наночастицы ZIF-8 трудно отделить от растворителя, что ограничивает их регенерацию и повторное использование. Для решения данной проблемы были созданы композиты на основе ZIF-8, так как материалы такого типа обладают превосходными свойствами по сравнению с отдельными компонентами за счет синергетического эффекта [1].

В данной работе представлены результаты синтеза композиционных материалов на основе микропористого слоистого титаносиликата АМ-4 (Aveiro-Manchester material number 4) и

цеолитоподобного имидазолятного каркаса ZIF-8 для применения в качестве катализаторов реакции переэтерификации глицерина (I) и диметилкарбоната (II) с целью получения глицеринкарбоната (IV) (рис. 1).

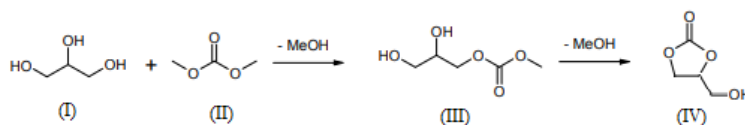


Рис. 1. Реакция синтеза глицеринкарбоната из глицерина и диметилкарбоната

Слоистый титаносиликат AM-4 состава $\text{Na}_3\text{NaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был приготовлен гидротермальным синтезом по методике [2]. Композиты ZIF-8/AM-4 были получены методом *in situ* в две стадии. На первой стадии Na^+ был частично замещен на Zn^{2+} , путем выдерживания AM-4 в водном растворе, содержащем рассчитанное количество нитрата цинка. На второй стадии Zn/AM-4 был обработан 2-метилимидазолом, в результате чего в структуре AM-4 образовались нанокристаллы ZIF-8 с содержанием 0.5, 5 и 10 масс.%. Текстульные характеристики AM-4, ZIF-8 и композитов ZIF-8/AM-4 показаны в таблице 1.

Таблица 1. Текстульные свойства AM-4, ZIF-8 и композитов ZIF-8/AM-4

	$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{m}^2/\text{г}$)	V_{Σ} ($\text{cm}^3/\text{г}$)	$D_{\text{XRD}}^{\text{ZIF-8}}$ (\AA)
AM-4	20	-	-
0.5%ZIF-8/AM-4	~20	-	<10
5%ZIF-8/AM-4	57	0.020	25.8±0.7
10%ZIF-8/AM-4	254	0.090	30.7±3.4
ZIF-8	1801	0.641	45.0±0.5

Основные свойства ZIF-8/AM-4 композитов были изучены методом ИК-спектроскопии с использованием CDCl_3 в качестве молекулы зонда. ИК спектры указывают на наличие характерных полос ZIF-8. Сдвиг полос 759 и 1146 cm^{-1} в ИК спектре образцов ZIF-8/AM-4 по сравнению с положением полос в ИК спектре ZIF-8 (762 и 1152 cm^{-1}) указывает на взаимодействие функциональных групп ZIF-8 с функциональными группами AM-4 (рис 2).

Согласно данным метода просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3), AM-4 имеет упорядоченную слоистую структуру, межслоевое расстояние составляет $0.41\text{-}0.42 \text{ nm}$. Кристаллы ZIF-8 согласно образцу 5%ZIF-8/AM-4 формируются в больших полостях AM-4, что подтверждается увеличением межслоевого расстояния ($0.81\text{-}0.83 \text{ nm}$), и на внешней поверхности AM-4 с размером наночастиц $2\text{-}4 \text{ nm}$.

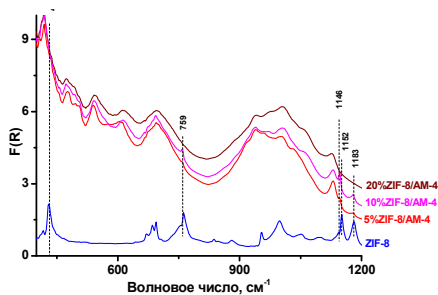


Рис. 2. ИК спектры образцов ZIF-8 и композитов ZIF-8/AM-4

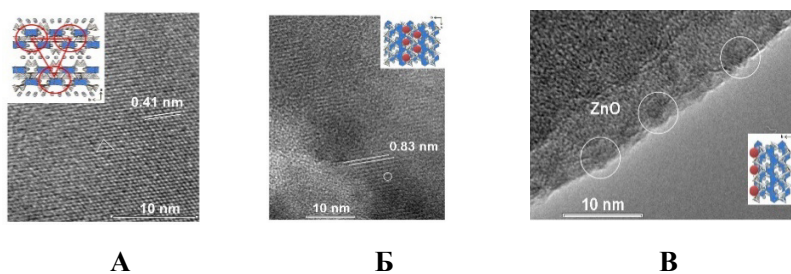


Рис. 3. ПЭМ снимки AM-4 (А) и 5%ZIF-8/AM-4 (Б-В)

Каталитические свойства полученных материалов были изучены в реакции (I) и (II). Перед каждым экспериментом катализаторы прокаливали при 150 °С в течение 2 ч для удаления адсорбированной воды. Реакцию проводили в автоклаве при мольном соотношении (II)/(I) 2:1 моль/моль, 0.1 г катализатора и 90 °С в течение 24 ч. Основными продуктами реакции были 2,3-дигидроксипропилметилкарбонат (III) и (IV) (рис. 1).

Установлено, что конверсия (I) и распределение продуктов реакции зависят от содержания ZIF-8 в структуре AM-4 (табл. 2). Видно, что в присутствии AM-4 конверсия (I) составила 93.2 % за 24 ч. Это значение возросло после введения ZIF-8 в AM-4 до 5 масс.%. Дальнейшее увеличение содержания ZIF-8 привело к резкому снижению скорости реакции. В отличие от конверсии тенденция селективности (IV) имеет куполообразную зависимость. Максимальная селективность по (IV) (78.4 %) наблюдалась в присутствии 0.5%ZIF-8/AM-4.

Таблица 2. Каталитические свойства AM-4, ZIF-8 и композитов ZIF-8/AM-4 ^a

	Конверсия (I) (%)	Селективность (%)	
		(III)	(IV)
AM-4	93.2	31.1	68.9
0.5%ZIF-8/AM-4	94.8	21.6	78.4
5%ZIF-8/AM-4	96.9	37.1	62.9
10%ZIF-8/AM-4	82.3	56.8	43.2
ZIF-8	71.3	99.6	0.4

^a Условия эксперимента: 1.26 г (I), 2.14 г (II) ((II)/(I) 2/1 моль/моль), 0.1 г катализатора, 90°С, 24 ч

Это можно объяснить несколькими факторами. Во-первых, скорость реакции зависит от силы основных центров – чем больше основность, тем выше скорость реакции. По данным ИК-спектроскопии с использованием CDCl₃ в качестве молекулы-зонда сила основных центров AM-4 и ZIF-8 составила 1019 кДж/моль и 858 кДж/моль, соответственно. Увеличение содержания ZIF-8 в структуре композита привело к ее уменьшению и, следовательно, снижению скорости реакции.

Во-вторых, размер кристаллов ZIF-8 в структуре AM-4 влияет на каталитическую активность и селективность реакции (табл. 1). Наибольшая селективность по (IV) (78.4 %) наблюдалась в присутствии 0.5%ZIF-8/AM-4 с размером частиц менее 1 нм. Последующее увеличение содержания ZIF-8 в композите привело к росту кристаллов с 25.8 нм до 45.0 нм и, следовательно, снижению селективности по (IV) с 62.9 до 0.4 %. При этом нужно отметить, что в результате модифицирования структуры AM-4 ZIF-8 также произошло изменение текстурных свойств (табл. 1). Увеличение количества ZIF-8 в композите вызывало увеличение удельной поверхности и микропористости. Это привело к снижению доступности активных центров для реагентов и увеличению диффузионных ограничений и, следовательно, снижению скорости реакции и селективности по (IV).

Список литературы

1. Dai H., Yuan X., Jiang L., Wang H., Zhang J., Xiong T. Recent advances on ZIF-8 composites for adsorption and photocatalytic wastewater pollutant removal: Fabrication, applications and perspective // Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – Vol. 441. – P.1–24.
2. Dadachov M. S., Rocha J., Ferreira A., Lin Z., Anderson M. W. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Chem. Commun. – 1997. – P. 2371–2372.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИФТОРИДОВ ЛИТИЯ И D-МЕТАЛЛОВ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ

Креницына А.А., Слободюк А.Б., Кирсанова М.А., Косова Н.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный университет
Институт химии ДВО РАН
Сколковский Институт науки и технологии
e-mail: zaharova20082018@gmail.com*

В связи с постоянно растущим спросом на электрохимические накопители энергии, существует острая необходимость в разработке катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов с более высокой плотностью энергии, длительным сроком службы и низкой стоимостью. В последние годы катодные материалы на основе смешанно-катионных оксидов и оксифторидов переходных металлов с общей формулой $\text{Li}_x\text{M}_1(\text{M}_2)_y\text{O}(\text{F})_z$ с разупорядоченной структурой каменной соли и избыточным содержанием лития стали рассматривать как новый перспективный класс катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Благодаря включению в их структуру переходных металлов d^0 с высокой валентностью можно увеличить содержание лития в соединении и его удельную емкость [1]. Было показано, что частичное замещение кислорода на фтор в $\text{Li-M}_1\text{-M}_2(d^0)\text{-O}$ приводит к увеличению рабочего напряжения и удельной емкости, и, как результат, к высокой плотности энергии [2].

Целью данной работы является исследование механохимически стимулированного твердофазного синтеза катодных материалов на основе катион-разупорядоченных оксифторидов лития со структурой каменной соли состава $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}^{3+}_{0,6+0,5y}\text{Nb}^{5+}_{0,2-0,5y}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ ($y = 0,05; 0,10; 0,15$), изучение их кристаллической структуры и электрохимических свойств.

Указанные оксифториды были синтезированы механохимически стимулированным твердофазным методом с различными скоростями охлаждения (охлаждение в печи и закалка (q)). Время отжига при температуре 950 °С составляло 4 часа. На рентгенограммах всех образцов (рис. 1а) присутствуют рефлексы, относящиеся к структуре каменной соли (пр. гр. $Fm-3m$). Параметры элементарной ячейки, уточненные по методу Ритвельда, приведены в таблице 1. Частицы имеют произвольную форму; размеры частиц лежат в диапазоне от 0,5 до 3-5 мкм. Изображение дифракции электронов (SAED) для образца $y=0,05$ в направлении $[001]$ (рис. 1а) позволяет увидеть картину диффузного рассеяния, указывающее на существование ближнего порядка катионов переходных металлов (short-range ordering, SRO) в F-центрированной кубической структуре. Подобная картина наблюдается и для образцов $y = 0,05q; 0,10; 0,10q$.

Карты распределения элементов Mn, Nb, O и F, полученные с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDS) указывают на их равномерное распределение в образцах. Средняя степень окисления Mn в синтезированных образцах с $y=0,05q, 0,10q, 0,15q$, измеренная методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS), близка к $3+$ и несколько ниже для образца с $y=0,05$. Снижение степени заряда можно объяснить частичным восстановлением ионов Mn^{3+} в процессе синтеза.

Таблица 1. Параметры решетки, уточненные по методу Ритвельда

Образец	$y = 0,05$	$y = 0,05q$	$y = 0,10$	$y = 0,10q$	$y = 0,15$	$y = 0,15q$
a , Å	4.1907(5)	4.1843(7)	4.1870(5)	4.1883(6)	4.1829(6)	4.1778(8)
R_{wp} , %	4.28	5.37	4.83	4.73	4.59	5.21
GOF	1.33	2.17	2.05	1.10	1.71	1.25

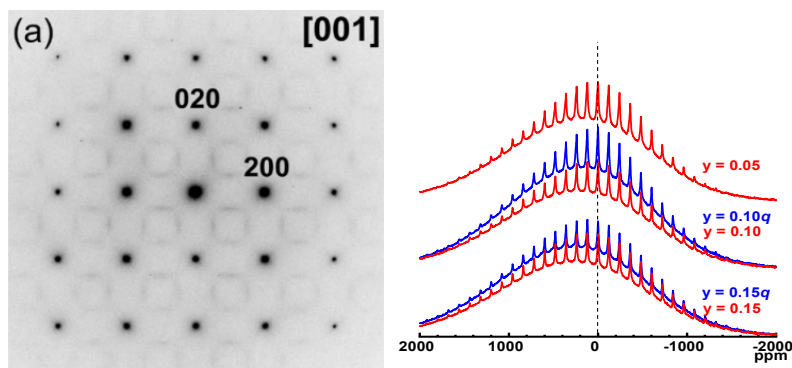


Рис. 1. Изображение электронной дифракции (SAED) образца с $y=0,05$ (а) в направлении $[001]$. ^7Li MAS ЯМР спектры образцов с $y=0,05$; $0,10$; $0,10q$; $0,15$; $0,15q$ (б)

Для оценки степени окисления Mn в образцах были записаны спектры ЭПР. Ионы Mn^{3+} , находящиеся в высокоспиновом состоянии и имеющие целый спин (d^4 , $S=2$), не должны давать сигнала ЭПР (аналогично Mn_2O_3), однако на спектрах всех образцов наблюдались уширенные сигналы. Появление уширенной линии Лоренца было связано с образованием кластеров $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$, образующихся в результате их обменного взаимодействия [3]. С увеличением содержания F в образцах $y=0,05$; $0,10$; $0,15$ количество парамагнитных центров уменьшается и соответствует $0,26(2)$; $0,14(2)$; $0,08(1)$ ат.% марганца, соответственно. Для образцов, полученных методом закалки, наблюдается суперпозиция двух состояний марганца: Mn^{4+} в диамагнитной среде (узкий сигнал) и $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ (широкий сигнал). Рассчитанное по интегральной интенсивности количество этих двух состояний соотносится как $0,001:0,02$; $0,002:0,02$; $0,006:0,06$ для образцов $y=0,05$; $0,10$; $0,15$, соответственно. Для изучения локального окружения Li, были записаны ^7Li MAS ЯМР спектры образцов с $y=0,05$; $0,10$; $0,10q$; $0,15$; $0,15q$ (рис. 1б). Ионы лития, находящиеся в парамагнитном окружении Mn^{3+} , испытывают сильное диполь-дипольное взаимодействие, приводящее к появлению ряда сигналов со сдвигом в сторону слабого или сильного магнитного поля. Уширение сигнала ЯМР также вызвано сильными парамагнитными взаимодействиями ионов лития с ионами Mn^{3+} . Поскольку по данным электронной дифракции, образцы имеют некоторую степень локального упорядочения, можно предположить, что в структуре образцов существуют два окружения ионов Li, в которых Li-O(F)-Mn расположены под углом 90° и 180° . Из смещения максимума широкого сигнала в слабое магнитное поле при минимальном содержании Mn следует, что в образце $y=0,05$ преобладают Li-O(F)-Mn, расположенные под углом 180° . С увеличением мольной доли Mn наблюдается значительное смещение максимума в слабое поле, что свидетельствует о преобладании 90° окружения Li-O(F)-Mn. Для подтверждения включения фтора в структуру оксидов были записаны спектры ^{19}F MAS ЯМР. Все исследованные образцы имеют схожие спектры с отличающимися от LiF формой и сдвигом доминирующего сигнала. Отсутствие в спектрах узкого сигнала с центром около -204 м.д. дополнительно демонстрирует отсутствие остаточного LiF в образцах. Электрохимические свойства оксифторидов изучали методом гальваностатического циклирования в интервале напряжений $1,5\text{-}4,8$ В при скорости циклирования C/40. На рис. 2

представлены зарядно-разрядные кривые, иллюстрирующие зависимость потенциала от удельной ёмкости. Из рис. 2 следует, что наиболее высокие значения достигаются для образцов, полученных методом закалки, поскольку для них наблюдается уменьшение кластеризации марганца, препятствующей диффузии лития в катион-разупорядоченной структуре каменной соли. Наибольшие значения удельной разрядной ёмкости для первых двух циклов (238 и 226 мА·ч/г) наблюдаются для образца $y=0,10q$. Они превышают теоретическую ёмкость образца $y=0,10q$, рассчитанную только с учетом окислительно-восстановительной пары Mn^{3+}/Mn^{4+} (191 мА·ч/г), что указывает и на участие в процессе циклирования пары кислорода O^{2-}/O^- .

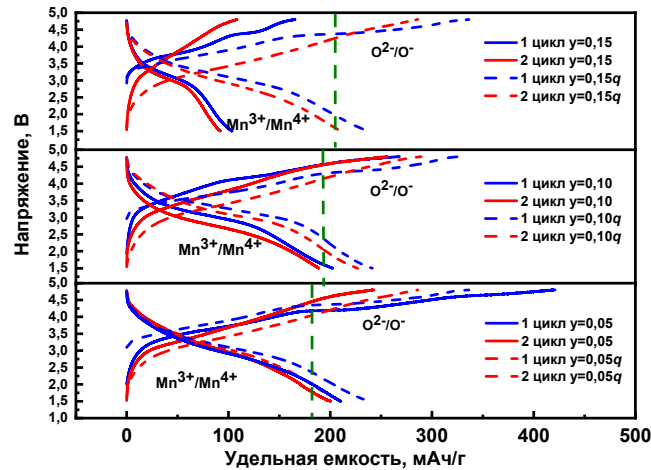


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые оксифторидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-20064).

Список литературы

1. Chen D., Wu J., J. Papp K., McCloskey B. D., Yang W., and Chen G. Role of redox-inactive transition-metals in the behavior of cation-disordered rocksalt cathodes // Small. – 2020 – V.16. – P.173-177.
2. Richards W. D., Dacek S. T., Kitchaev D. A., Ceder G. Fluorination of lithium-excess transition metal oxide cathode materials // Adv. Energy Mater. – 2018 – V.8.
3. Misra S., Andronenko S. I., Padia P., Vadnala S., Asthana S. EPR and magnetization studies of the manganites $La_{0.7-x}Eu_xSr_{0.3}MnO_3$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) and $La_{0.3}Nd_{0.4}Sr_{0.3}MnO_3$ at different temperatures: Conductivity due to hopping of small polarons // J. Magn. Magn. Mater. – 2021 – V.519 – P. 167450.

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕХАНОКОМПОЗИТЫ – МАТЕРИАЛЫ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Удалова Т.А., Григорьева Т.Ф., Восмериков С.В., Герасимов К.Б., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Россия*

*Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск,
пр. К. Маркса, 20, Россия*

Новосибирский Государственный Университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

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

Аэрокосмические исследования, эксплуатация атомных электростанций, расширение спектра медицинских и технических применений ионизирующего излучения вызывают необходимость создания современных материалов выдерживающих механические, температурные, электромагнитные,

радиационные нагрузки для защиты сотрудников, работающих в радиационно-опасных условиях. Также актуально совершенствование технологий производства материалов радиационной защиты.

В составе материалов, применяемых для защиты от нейтронного и γ -излучения, необходимо присутствие легких элементов для замедления быстрых и промежуточных нейтронов при упругом рассеянии (водородсодержащие вещества, графит, карбид бора), тяжелых элементов с большой атомной массой для замедления быстрых нейтронов в процессе неупругого рассеяния и ослабления от захватного γ -излучения (вольфрам, железо, молибден, цирконий, титан и др.), элементов с высоким эффективным сечением поглощения тепловых нейтронов (бор и его соединения). Кроме того, интересны материалы радиационной защиты с такими эксплуатационными характеристиками как небольшой вес, толщина и часто гибкость (пластичность) материала.

Перспективным подходом, сочетающим получение высокодисперсных порошков различных материалов и синтез наноструктурированных композитов, является метод механохимического синтеза. В условиях интенсивных ударно-сдвиговых деформаций в материалах реализуются процессы перемешивания, диспергирования с формированием большой контактной поверхности, а также физико-химические процессы взаимодействия, что способствует изменению структурного состояния материала и формированию композитной структуры. По сравнению с другими методами, получение полимерных композитов механической активацией за счет исключения ряда технологических стадий в производственной цепочке должно обеспечивать снижение себестоимости конечной продукции.

Цель данной работы – механохимическое получение композитов Hf/B₄C, Hf/BN, Hf/TiB₂, TiC/BN для наполнения полимеров (сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ)), используемых в радиационной защите от нейтронного и γ -излучений.

Предварительными исследованиями было показано, что термическая устойчивость, предлагаемых нами модификаторов (наполнителей) (Hf/B₄C, Hf/BN, Hf/TiB₂ и TiC/BN) значительно выше, чем термическая устойчивость материалов полимерных матриц.

Высокодисперсные порошки композитов получали механической активацией (МА) смесей исходных порошков в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance (Германия) с характеристическим излучением CuK_{α1}

Изучение термической устойчивости высоконаполненных механически сформированных композитов на основе СВМПЭ и ПТФЭ с модификаторами Hf/B₄C, Hf/BN, Hf/TiB₂ и TiC/BN было проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

При механохимическом методе создания прекурсоров полимерных композиционных материалов, необходимо, чтобы полимерная составляющая обладала хорошими механическими свойствами, высокой ударной вязкостью, стойкостью к истиранию, незначительным водопоглощением, хорошей коррозионной стойкостью, биосовместимостью, достаточной термостабильностью.

В качестве полимерных составляющих в исследованиях применялись термопластичные полимеры (термопласты – размягчаются при нагревании и затвердевают при охлаждении) – СВМПЭ и ПТФЭ. Данные полимеры это аморфно-кристаллические материалы, состоящие из кристаллических (складчатых полимерных структур) и аморфных областей (в которых молекулярные цепи остаются в неупорядоченном состоянии). СВМПЭ выпускается промышленностью, обладает прочностью, теплостойкостью (деструкция протекает выше 290 °С), химической стойкостью (при комнатной температуре, полимер устойчив к действию разбавленной серной и азотной кислот, концентрированной соляной, фосфорной и плавиковой), низким водопоглощением. ПТФЭ – линейный полимер, выпускается промышленностью, обладает низким коэффициентом трения, химической стойкостью к действию высококонцентрированных и разбавленных кислот и щелочей, сильных окислителей, прекрасный диэлектрик, не подвержен действию грибов.

Внутри кристаллических образований СВМПЭ атомы углерода располагаются в конформации плоского транс-зигзага, при этом реализуется орторомбическая пространственная решетка. Аморфная область СВМПЭ заключена между кристаллитами и включает как случайно ориентированные, так и проходные полимерные цепи, входящие одновременно в два или более соседних кристаллита.

При механической активации энергии механического воздействия недостаточно, чтобы разорвать С–С связи, но достаточно, чтобы изменить надмолекулярную структуру полимера с изменением формы частиц порошка за счет перемещения соседних молекул.

Деформационное введение дисперсных наполнителей оказывает более значительное влияние на трансформацию структуры полимера. Уже после кратковременной (30 с) механической активации происходит формирование проходных цепей кристаллической и аморфной областей. По-видимому, именно эти области формируют межфазные зоны вокруг частиц наполнителя. Это соответствует общепринятой схеме формирования полимерных нанокомпозитов, содержащих высокодисперсные неорганические наполнители.

Механическая активация в планетарной мельнице полимеров (СВМПЭ, ПТФЭ) с металлокерамическими механокомпозитами приводит к формированию композиционных частиц чешуйчатой формы в широком размерном диапазоне – 50÷400мкм с равномерным распределением в них частиц наполнителя. Порошковые смеси полимера и наполнителя могут иметь следующие структуры в зависимости от размера частиц наполнителя (D): А – механическая смесь (D~10-40мкм), Б – агломерат с адсорбированным слоем (D~2-10мкм), В – композит, с положением частиц между фибриллами (D<2мкм), Г – механокомпозит, с матричной структурой (D<2мкм).

Термическая стойкость полимерных композитов определяется характеристиками материала полимерной матрицы (термическая стойкость используемых неорганических наполнителей на порядок выше, чем полимеров). Определение термической стойкости полимерных нанокомпозитов на основе СВМПЭ и ПТФЭ было проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Системы СВМПЭ – 70% Hf/TiB₂ (B₄C, BN), - 70% TiC/BN. Согласно данным ДСК введение таких неорганических композитов в СВМПЭ механохимическим путем снижает температуру плавления полимера на 4-5 °С, наибольший эффект (5°С) наблюдается для Hf/TiB₂. Для всех порошков механокомпозитов характерен большой разброс по размерам частиц от субмикронных до нескольких микрон. В композитах с Hf/BNи TiC/BN значительную долю составляют частицы с размерами <1 мкм. Это согласуется с большими значениями удельной поверхности, S_{уд.}, измеренными для соответствующих неорганических композитов: для Hf/BNи TiC/BN составляет 66.7 и 65.8 м²/г, для Hf/TiB₂ и Hf/B₄C S_{уд.} равна 3.4 и 1.5 м²/г.

Системы ПТФЭ – 70% Hf/TiB₂ (B₄C, BN), - 70% TiC/BN. По данным ДСК в механоактивированных смесях ПТФЭ с неорганическими композитами Hf/B₄C, Hf/BN и TiC/BN полимер имеет практически такую же температуру плавления, как исходный. Исключение составляет система с Hf/TiB₂, введение которого в полимер повышает температуру его плавления примерно на 2 °С.

Заключение

Полученные значения температур плавления полимерных механокомпозитов для всех экспериментальных образцов лежат в допустимых пределах.

Испытания термической стойкости методом ДСК показали, что экспериментальные образцы полимерных механокомпозитов характеризуются очень близкими к матричным полимерам степенью кристалличности (СВМПЭ) и температурой плавления, что свидетельствует об отсутствии или незначительности процессов деструкции полимера при механохимическом методе получения композитов.

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

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА С α - Al_2O_3

Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Восмериков С.В., Петрова С.А., Талако Т.Л., Девяткина Е.Т.,
Удалова Т.А., Ляхов Н. З.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Россия*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва,
Ленинские горы, 1, Россия*

Институт металлургии УрО РАН, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, Россия

*Национальная академия наук Беларуси, Отделение физико-технических наук,
220072 Минск, пр. Независимости, 66, Республика Беларусь*

*Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск,
пр. К. Маркса, 20, Россия*

e-mail: udalova@solid.nsc.ru

Основная часть современных жаростойких сталей и сплавов - это материалы, формирующие при окислении на своей поверхности сплошную защитную оксидную пленку на основе Al_2O_3 . Известно, что потенциально перспективными жаростойкими материалами являются алюминиды железа, никеля и др., представляющие интерес как конструкционные материалы, благодаря высокой удельной прочности. Одним из методов получения таких композиционных материалов является механохимический синтез. Особый интерес в качестве жаропрочного материала представляет моноалюминид железа, однако его прочность уменьшается при температурах выше 600°C , при сохранении высокой коррозионной стойкости. Чтобы повысить устойчивость материала к высокотемпературной ползучести, используются керамические частицы в качестве упрочнителя. Однако когезионная прочность композитов на основе моноалюминидов железа ограничена невысокой смачиваемостью большинства упрочняющих фаз. Решение этой проблемы становится возможным, если в процессе механохимического синтеза алюминидов железа одновременно формируется устойчивая керамическая фаза, например, оксид алюминия. В этом случае, для механохимического синтеза становятся перспективными высокоэнергетические системы, среди которых наибольший тепловой эффект наблюдается для реакции восстановления оксида железа алюминием, в ходе которой образуются как моноалюминид железа, так и оксид алюминия.

Ранее проведенные исследования [1,2] по механохимическому восстановлению оксидов железа алюминием показали, что с образованием α - Al_2O_3 формируется значительное количество шпинели FeAl_2O_4 , термическая устойчивость которой существенно ниже чем у оксида алюминия.

Целью работы было изучение возможности снижения содержания шпинели в продуктах механохимического восстановления оксида железа Fe_2O_3 алюминием при образовании моноалюминидов железа FeAl в качестве основной фазы.

Механохимическое взаимодействие компонентов в стехиометрической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, рассчитанной на полное восстановление оксида железа, а также в смесях с двух- и трехкратным превышением содержания алюминия над стехиометрическим, проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Tensor-27 в диапазоне 4000 – 400 см^{-1} .

Мессбауэровские спектры регистрировали на лабораторном мессбауэровском спектрометре MS1101Em с использованием радиоактивного источника $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance, Bruker (CuK_α -излучение). Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA и базы данных (ICDD) PDF4. Количественное содержание фаз определяли по методу Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS.

Реакция $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ является одной из самых экзотермичных среди металлотермических с участием оксида железа ($\Delta H \approx 752\text{ кДж/моль}$) [3].

ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического синтеза показало, что после 30с механической (МА) реакционной смеси стехиометрического состава в высокочастотной области валентных колебаний ν связи $\text{Fe}-\text{O}$ наблюдается сдвиг полосы от 525 до 555 см^{-1} , обусловленный изменениями в структуре α - Fe_2O_3 . Увеличение времени МА до 60с ведёт к появлению в спектре чётких интенсивных полос, характерных для α - Al_2O_3 , с двумя максимумами при 640 и 610 см^{-1} , относящимися к колебаниям ν $\text{Al}-\text{O}$ октаэдра $[\text{AlO}_6]$, и при $465\text{ см}^{-1} - \delta$ $[\text{AlO}_6]$. Дальнейшая МА не изменяет ИК-спектра продукта.

Рентгеноструктурный анализ показал, что МА смеси оксида железа и алюминия стехиометрического состава в течение 120с приводит к восстановлению оксида железа алюминием и образованию в продуктах реакции около 21 мас.% шпинели FeAl_2O_4 .

Мёссбауэровские спектры после 40с МА фиксируют восстановленное железо ($\alpha\text{-Fe}$) и небольшой остаток исходного оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), появляются подспектр с параметрами магнетита Fe_3O_4 , дублетные подспектры от незначительного количества интерметаллидов системы Fe-Al (Fe_2Al_5 , FeAl_2) и подспектр железо-алюминиевой шпинели, герцинита $\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ [4] (значительное количество, сопоставимое со свободным $\alpha\text{-Fe}$). Увеличение времени МА до 120с ведет к практически полному расходованию исходного оксида железа с формированием фазы твердого раствора алюминия в железе $\alpha\text{-Fe(Al)}$ и небольшому снижению содержания шпинели.

По данным мёссбауэровской спектроскопии, при увеличении в исходной смеси содержания металла-восстановителя (алюминия) в 2 раза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ почти весь расходуется уже за 40с МА, как и в стехиометрической смеси. Большая часть восстановленного железа взаимодействует с избыточным алюминием с формированием основной интерметаллической фазы FeAl и небольших количеств Fe_2Al_5 и FeAl_2 . Часть $\alpha\text{-Fe}$ остаётся в виде свободного металла. Увеличение времени МА до 120с приводит к накоплению фазы FeAl и появлению, кроме Fe_2Al_5 и FeAl_2 , фазы твердого раствора алюминия в железе $\alpha\text{-Fe(Al)}$.

При трехкратном избытке алюминия в исходной смеси заметно уменьшается скорость механохимического восстановления. По данным мёссбауэровской спектроскопии, в процессе МА такой смеси в течение 40с на восстановление расходуется менее 30% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, появляются Fe_3O_4 и небольшие количества интерметаллидов Fe_2Al_5 , FeAl_2 и FeAl . После 120с МА продукт представляет собой смесь интерметаллидов Fe_2Al_5 и FeAl_2 и незначительного количества α -оксида железа.

Таким образом, проведенные исследования показали, что избежать образования нежелательной промежуточной фазы – шпинели, можно при проведении механостимулированной реакции восстановления оксида железа двукратным избытком алюминия. В качестве основной фазы формируется моноалюминид железа, упрочненный частицами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ-РФФИ при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-53-00037.

Список Литературы

1. Takacs L. Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying // Mater. Lett. 1992. V. 13. P. 119-124.
2. Concas G., Corrias A., Manca E., Morongiu G., Paschina G., Spano G. An X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Study of the Reaction between Hematite and Aluminium Activated by Ball Milling // Z. Naturforsch., A. 1998. V. 53. № 5. P. 239-244.
3. Подёргин В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992. 272 с.
4. Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra // Spectrochimica Acta, Part A. 1967. V. 23. № 7. P. 2127-2143.

ДЕСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ НАНОПЛЕНОК АЛКАНТИОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Овчинникова С.Н., Александрова Т. П.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Мичурина, 15,
Новосибирск 630091, Россия
Новосибирский государственный технический университет,
проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630073, Россия
e-mail: ovchin@solid.nsc.ru*

С помощью вольтамперометрии и хроноамперометрии мы исследовали влияние состава раствора на электродесорбционное поведение хорошо сформированных на золоте SAMs (self-assembled monolayer - SAMs) тиолов с примерно одинаковой длиной цепи, но с различной природой концевой группы тиолов (R: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$). Для исследованных тиолов гидрофильность концевых групп увеличивается в ряду $-\text{CH}_3 \ll -\text{NH}_2 \leq -\text{CH}_2\text{OH}$, они также различаются полярностью и возможностью протонирования аминогруппы. Выявлено существенное влияние как анионного, так и катионного состава электролита на электрохимическую стабильность и блокирующую способность SAMs с различными концевыми

группами. Установлено, что в щелочных растворах вне зависимости от природы конечной группы тиола электрохимическая стабильность и блокирующая способность SAMs уменьшается в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , что можно объяснить проникновением катионов из приэлектродного слоя раствора в структуру SAMs. В перхлоратных и хлоридных растворах природа катиона в явной форме проявляется только для тиола с концевой $-\text{NH}_2$ группой. Для этого тиола при переходе от щелочной к ClO_4^- и Cl^- среде характерна смена вида катодных вольтамперных кривых, что может быть связано с изменением степени протонирования аминогруппы. Влияние природы катиона на величину десорбционного пика тока пленки тиола с аминогруппой может быть связано как с катализом ионами раствора процесса разложения молекул воды, расположенных между поверхностью золота и десорбированными агрегатами тиола, так и степенью гидратации ионов.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОПЛАСТИН СЕРЕБРА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ПОЛИОЛАМИ ЕГО СОЛЕЙ С ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Борисенко Т.А., Титков А.И., Логутенко О.А.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630090,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия,
tanya.borisenko.97@mail.ru*

В последние годы наночастицы серебра активно изучаются из-за своих уникальных свойств, которые зависят от их размера и формы, что открывает множество возможностей для технологических применений, таких как антибактериальные, антистатические, криогенные сверхпроводящие или биосенсорные материалы [1–2]. Среди всех известных методов синтеза полиольный метод широко используется для получения наноразмерных металлических или оксидных частиц различных типов.

Цель настоящей работы состояла в разработке метода получения нанопластин серебра, стабилизированных оксиэтилированной карбоновой кислотой, которые могут представлять интерес для создания новых композиций электропроводящих чернил и паст для 2D- и 3D-печати. Исследовано влияние различных факторов, таких как температура, время, концентрации реагентов на морфологию и размер частиц серебра. В результате проведенных исследований, восстановлением 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата серебра в этиленгликоле в присутствии и в отсутствии глюкозы получены нанопластины серебра треугольной и шестиугольной формы. Полученные частицы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии (ЭМ). Показано, что в отсутствие МЭУК в системе образуются бесформенные многогранники размером 200–800 нм. По данным РФА, полученный продукт представляет собой металлическое серебро. В присутствии МЭУК образуются пластины меди разного размера и толщины. Установлено, что с увеличением мольного отношения МЭУК к серебру от 0,5:1 до 3:1 выход гексагональных нанопластин серебра растет, они становятся более однородными и меньшими по размеру.

Исследовано влияние температуры на свойства и морфологию образующихся частиц. Показано, что при комнатной температуре процесс восстановления протекает крайне медленно с образованием наночастиц серебра размером 2–5 нм. При повышении температуры до 40°C через 5 часов восстановления образуется смесь треугольных и гексагональных нанопластин серебра с длиной ребра 150–200 и 100–150 нм соответственно и толщиной примерно 30 нм. Кроме того, в полученном порошке присутствуют многогранники неправильной формы. При дальнейшем повышении температуры до 60–100°C растут скорость восстановления и выход конечного продукта, однако доля пластин в нем уменьшается. При 130°C количество гексагональных нанопластин резко уменьшается, а конечный продукт состоит в основном из неправильных многогранников размером от 200 до 600 нм. При температуре 150°C образуются сильно агрегированные частицы Ag.

С целью повышения выхода нанопластин серебра исследовано влияние глюкозы на процесс восстановления 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата серебра этиленгликолем при мольном отношении МЭУК:Ag = 3:1. Показано, что при мольном отношении глюкозы к серебру 1:1 при 40°C образуются пластины длиной и толщиной 140 и 35 нм соответственно, с выходом 64%. При мольном отношении

глюкозы к серебру 1:2 и при 30°C выход пластин составляет 57%, а их длина и толщина – 240 и 40 нм соответственно. При мольном отношении глюкозы к серебру 1:4 в тех же условиях конечный продукт состоит на 60% из пластин длиной около 130 нм и толщиной около 40 нм, и на 40% из полиэдров. В присутствии щелочи, при мольном отношении Ag:NaOH 1:0,1, в тех же условиях удается увеличить выход пластин до 70%. При этом их длина составляет 160 нм, а толщина уменьшается до 25 нм. Таким образом, исследована зависимость структурных характеристик наночастиц серебра, образующихся при восстановлении ионов серебра в этиленгликоле в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты, от условий их синтеза, в отсутствие и в присутствии глюкозы. Найдены условия получения нанопластин серебра треугольной и гексагональной формы. Показано, что присутствие глюкозы позволяет снизить температуру восстановления, увеличить выход нанопластин до 70% и уменьшить их толщину до 25 нм.

Список литературы

1. Torreggiani A., Jurasekova A., D'Angelantonio M., Tamba M., Garcia-Ramos J .V., Sanchez-Cortes S. // Colloids Surf. A. 2009.Vol.339.P.60-67.
2. Lee Y., Choi J R., Lee K R., Stott N E., Kim D.// Nanotechnology. 2008.Vol.19(41). 415604.

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF OBTAINED CARBON MATERIALS FOR HYBRID SUPERCAPACITORS

Dekteryuk Y.A., Chuvashova E.O., Serikbayeva A.S., Supiyeva Zh.A., Pavlenko V.V.

*al-Farabi Kazakh National University
julina0272@gmail.com, manylimited@gmail.com*

Introduction

Currently, scientists are concerned about the problem of resource depletion, which is pushing scientists to consider and develop alternative energy sources, which include electrochemical systems that can generate and store energy [1]. One of the most progressive methods are electrochemical systems. Hybrid capacitors are one of the clearest examples, being a transitional option between a capacitor and a battery [2]. The word "hybrid" is due to the fact that the electrodes in hybrid capacitors are made from various materials, and charge accumulation is carried out according to different mechanisms [3]. They are distinguished by resistance to current pulses, high reliability, low resistance, but at the same time - high capacitance [4].

The purpose of the work is the creation and electrochemical study of hybrid capacitors based on carbon materials. To achieve this goal, it is necessary to perform the following tasks: develop and synthesize electrically conductive nanoporous carbon materials, conduct a physical and chemical study of the obtained carbon materials, investigate the electrochemical properties and porous structure of the synthesized materials, conduct electrochemical studies of 2-electrode hybrid cells.

Materials and Methods

Materials: 30% SiO₂ solution, C₆H₁₂O₆, KOH, 40% SiO₂ solution, H₂O, Ar₂ 140 sccm, Rice husk, 2.5M NaOH solution.

Methods: magnetic stirrer, CVD (Chemical vapor deposition) pyrolysis, planetary mill, leaching, vacuum filtration, centrifugation, mortar grinding, annealing, activation, scanning electron microscopy, energy dispersive analysis, X-ray phase analysis, X-ray fluorescence analysis, BET (Brunauer–Emmett–Teller) analysis, thermal carbonization, chemical activation, cyclic voltammetry, potential-limited galvanostatic cycling.

Results and Discussion

The work uses template carbons, which are synthesized from glucose from two samples: HS-40 colloidal silica 40wt. suspension in H₂O and SM colloidal silica 30 wt. suspension in H₂O and activated carbon from rice husks. Mesoporous carbon materials based on SiO₂ were synthesized by using suspensions of colloidal silicon dioxide mixed with glucose. The resulting composition is dried and subjected to pyrolysis in a CVD oven at 800°C. The carbon-silica composite is treated with a NaOH solution to leach SiO₂. After removal of the solution by filtration, the solid residue is washed with hot water until a neutral pH is reached. After that, the sample is dried and additionally ground in a ball mill, after which it is subjected to a final heat treatment (Figure 1).

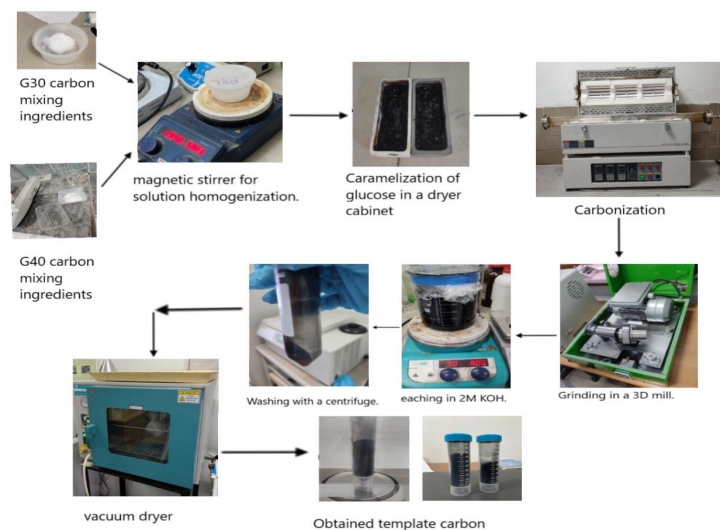


Figure 1. The process of obtaining template carbons of two samples: G40 and G30

Activated carbon is obtained by drying rice husks in an oven, after which it is ground in a coffee grinder and carbonized at 550°C. Leaching was carried out in NaOH. Further washing and drying. KOH is crushed in a mortar to further activate the rice husk in a ratio of 4:1, respectively. Next, heating takes place in the reactor at different temperatures and speeds, washing in alkali and drying in a vacuum oven at 90 °C for 8 hours(Figure 2).

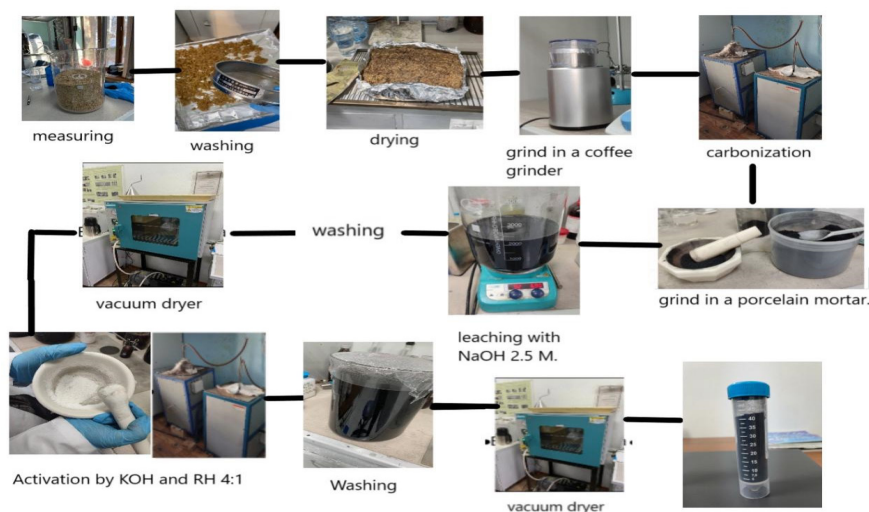


Figure 2. The process of obtaining activated carbon from rice husks

To carry out the synthesis of carbon materials, a system was assembled, consisting of: a three-zone horizontal quartz tube furnace, the thermostats of which can set temperature conditions (heating rate, delay time at a given temperature, duration of each temperature step); a rotary vacuum pump that is connected to quartz reactors to pump out the reactor; gas system consisting of gas cylinders: high-purity argon 99.999% as a buffer gas; high purity hydrogen 99.999% as reducing gas; extra pure methane 99.999% as carbon source. Each gas cylinder is connected to a quartz reactor through electronic gas flow meters, which allows you to control the flow of gasses (Figure 3).

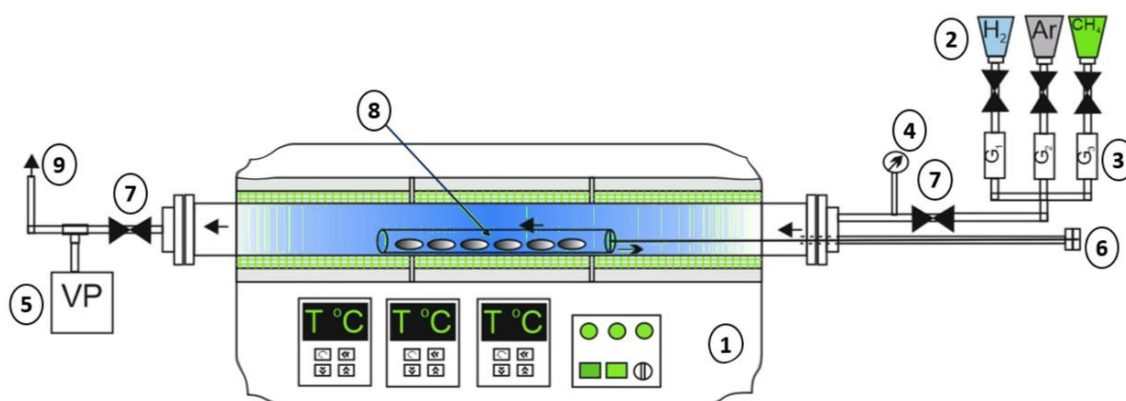


Figure 3. A schematic of a conventional CVD reactor. 1 – three-zone horizontal tube furnace with programmable temperature controllers, 2 – gas cylinders with methane, hydrogen and argon, 3 – gas flow regulators, 4 – pressure gauge, 5 – vacuum pump, 6 – pusher for moving samples for moving samples at synthesis temperature from the hot zone to the cold zone, 7 - taps, 8 - samples, 9 - exhaust gasses.

The SEM (scanning electron microscope) study was used to determine the morphology of samples based on nanostructured carbon materials synthesized by nanocasting of nanosized silicon dioxide and an organic precursor.

It was found that individual carbon particles are submicron and have a polymodal size distribution, and the appearance of the sample is unevenly granular.

All samples were subjected to X-ray fluorescence semi-quantitative analysis. The survey was carried out on an Axios 1kW X-ray fluorescence wave-dispersive spectrometer (PANalytical). Processing and interpretation of the obtained data were carried out in the SuperQ software (Omnian 37). Determination of the content of C (carbon) and S (sulfur) was carried out by a chemical method.

At the next stage, X-ray phase analysis was carried out for the SiO₂-TC (template carbon) and RH-AC (rice husk-activated carbon) samples. The survey was carried out on a D8 Advance (Bruker), α -Cu, tube voltage 40 kV, current 40 mA. Processing of the obtained data of diffraction patterns and calculation of interplanar distances were carried out using the EVA software. The interpretation of samples and the search for phases were carried out using the Search/match program using the PDF-2 Powder Diffraction Database. Studies of the characteristics of activated carbons based on rice husks and template carbons (carbon based on SiO₂, made from colloidal silica with a particle diameter of 7 and 12 nm) were carried out using X-ray Diffraction Analysis and thermogravimetry methods.

The results of electrochemical studies will be presented in the conference materials.

Conclusion

In the course of this research work, to study the characteristics of the porous texture of electrode materials for hybrid supercapacitors, two different carbon materials were used, synthesized by using different initial template materials, as well as one sample of activated carbon.

Successfully obtained carbon materials with predetermined characteristics based on the use of various precursors and original experimental techniques. The analysis and comparison of the structural characteristics, composition, morphology and surface texture of the obtained materials was carried out. The fabricated carbon materials demonstrate excellent characteristics of the nanoporous structure, allowing further use of the obtained materials for the successful creation and study of hybrid electrochemical supercapacitors.

The work was financed by a grant for young scientists for the implementation of scientific research on scientific and technical projects: No. AP09259890 “Development of hybrid electrochemical capacitors of high energy density with redox electrolytes based on environmentally friendly iodides and nanoporous carbon electrodes”

References

1. P. Thounthong, P. Sethakul, S. Rael, B. Davat, "Performance investigation of fuel cell/battery and fuel cell/supercapacitor hybrid sources for electric vehicle applications", IEEE Conference on Power Electronics, Machines and Drives, Page(s):455 - 459 , April 2008
2. L. Chen, Y. Liu, A.B. Arsoy, P.F. Ribeiro, M. Steurer, M.R.Iravani, "Detailed Modeling of Superconducting Magnetic Energy Storage (SMES) System", IEEE Transactions on Power Delivery, vol. 21, No. 2, April 2006
3. J. Locker, T. Wolfe, "Development of an Ultracapacitor-Based Intermediate Energy Storage System", IEEE Pulsed Power Conference, Page(s):1337-1340, June 2005.
4. Marin S. Halper, James C. Ellenbogen Supercapacitors: A Brief Overview. - McLean, Virginia, USA, : The MITRE Corporation, 2006. - 34 c.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ШАМОТНОЙ ГЛИНЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТАБОЛИТУ АНАЛЬГИНА

Османжан Г. О., Сейлханова Г.А., Рахым А. Б.

*Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
o.gulzhakhram@gmail.com*

В настоящее время одной из актуальных проблем является загрязнение водных ресурсов фармацевтическими препаратами и их метаболитами [1]. Их широкое применение связано с ростом населения. Фармацевтические препараты и их метаболиты выводятся из организма человека с мочой и фекалиями, попадая в сточные воды через почву. Они представляют опасность для жизнедеятельности человека при превышении предельно допустимой концентрации, которая может иметь очень низкие значения [2].

Из большинства методов очистки сточных вод от фармацевтических препаратов сорбционные технологии являются эффективными и надежными [3].

Следует отметить, что некоторые фармацевтические препараты вводятся в организм человека в виде пролекарства для поддержания устойчивости активного вещества. Так, анальгин (метамизол натрия) является пролекарством и вводится в организм человека для получения активного вещества - 4-метиламиноантипирина (4МАО), который образуется в результате гидролиза метамизола натрия [4].

Целью данной работы является разработка сорбентов на основе шамотной глины (ШГ) для очистки воды, загрязненной метаболитом анальгина - 4-метиламиноантипирином (4МАО).

Материалы и оборудование, использованные в работе: шамотная глина (месторождение «Журавлиный Лог»), лауретсульфат натрия (SLES), метамизол натрия (анальгин), спектрофотометр SPECORD 200, Analytic Jena, Германия.

На первом этапе была исследована кинетика перехода метамизола натрия в 4 МАО при температуре 25⁰С. Установлено, что метаболит образуется в течение 48 часов. Время полного перехода метамизола натрия в метаболит при температуре тела человека, а именно при 36-37⁰С, осуществляется в течении 3 часов, как видно из рис. 1. При более высокой температуре переход пролекарства в активное вещество происходит быстрее.

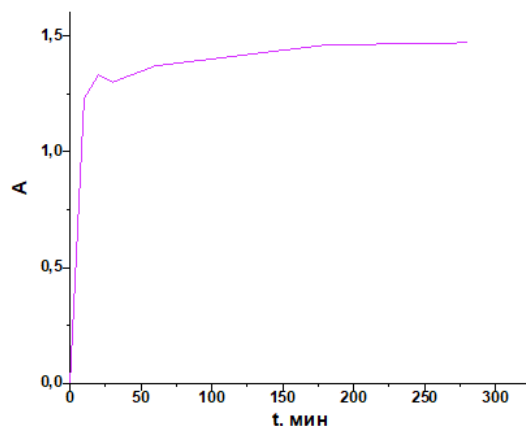


Рис. 1. Зависимость оптической плотности исследуемого раствора от времени ($t=37^{\circ}\text{C}$, $C(\text{анальгина})=1$ мг/мл) при $\lambda=331$ нм

В ходе исследования была изучена сорбционная активность ШГ по отношению к 4ММА. Процесс проводился в статических условиях при комнатной температуре (25°C). Концентрацию фармпрепарата до и после сорбции определяли спектрофотометрическим методом на основании калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации. Результаты адсорбции 4ММА шамотной глиной приведены на рис. 2.

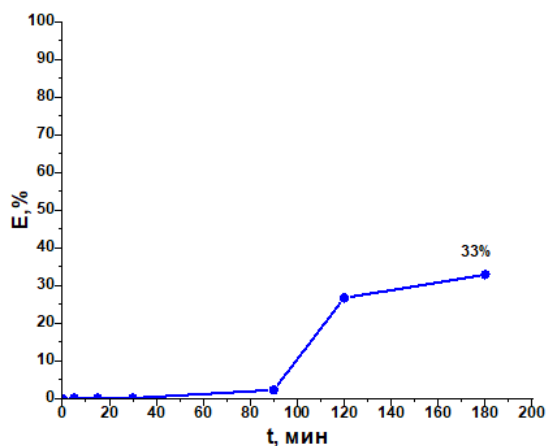


Рис. 2. Зависимость степени извлечения 4ММА исходной ШГ от времени ($C(\text{метаболита})=1$ мг/мл)

Согласно рис. 2, степень извлечения (E) 4ММА исходной ШГ составила 33%, что говорит о необходимости модификации ШГ для максимального связывания метаболита в водных растворах.

Шамотная глина была модифицирована поверхностно-активным веществом – лауретсульфатом натрия (SLES). При исследовании оптимальной концентрации SLES в пределах от 0,5 до 100 ККМ (критическая концентрация мицеллообразования) установлено, что оптимальной концентрацией является – 100 ККМ.

Модифицированная (лауретсульфатом натрия, $C=100\text{ККМ}$) шамотная глина (ШГ-SLES) была использована для сорбции 4ММА. Согласно литературным данным [5], 4ММА существует в растворе преимущественно в виде катиона. При модификации поверхности глины с помощью SLES, происходит образование новых отрицательных активных центров на поверхности ШГ, к которым притягиваются катионы 4ММА.

Степень извлечения 4ММА из водных растворов сорбентом ШГ-SLES составила 90% в течении 180 минут после контакта адсорбента с адсорбтивом (рис. 3).

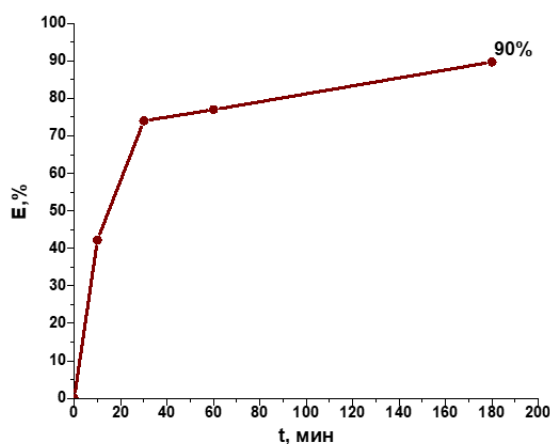


Рис. 3. Зависимость степени извлечения 4ММА сорбентом ШГ-SLES ($t=25^{\circ}\text{C}$, $C(\text{метаболита})=1$ мг/мл)

Таким образом, в ходе работы исследована адсорбционная активность шамотной глины по отношению к метаболиту анальгина - 4-метиламиноантипирину. Установлено время перехода анальгина в его метаболит при комнатной температуре 25°C (48 часов) и температуре тела человека $36-37^{\circ}\text{C}$ (3 часа). Получен сорбент на основе шамотной глины, модифицированной SLES (оптимальная концентрация модификатора – 100 ККМ). Степень извлечения метаболита исходной ШГ составила 33%. Модифицирование исходного объекта существенно повысило его сорбционную активность: степень извлечения 4ММА из водных растворов сорбентом ШГ-SLES составила 90%.

Список литературы

1. Springer, V., Pecini, E., & Avena, M. Magnetic nickel ferrite nanoparticles for removal of dipyrone from aqueous solutions. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 3882–3890. 2016.
2. Souza, H. de O., Costa, R. dos S., Quadra, G. R., & Fernandez, M. A. dos S. Pharmaceutical pollution and sustainable development goals: Going the right way? // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, p. 21. 2021.
3. Dariush A., Ayman A., David B., Justine D., Yves F., Yassine O., Ana G. P., Rama P. A comprehensive review on current technologies for removal of endocrine disrupting chemicals from wastewaters. // *Environmental Research*. p. 207. 2022.
4. Gómez, M. J., Sirtori, C., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A. R., & Agüera, A. Photodegradation study of three dipyrone metabolites in various water systems: Identification and toxicity of their photodegradation products. // *Water Research*, 42(10-11). p. 2698–2706. 2008.
5. Стоянова О.Ф., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф. Сорбционное выделение анальгина на сульфокатионообменниках. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. Вып. 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФΟΣФАТА ЦЕЗИЯ И СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ВИНИЛДИФТОРИДОМ

Кунгурцев Ю.Е., Багрянцева И.Н., Пономарева В.Г.

630090 Новосибирская обл., г. Новосибирск, Новосибирский Государственный Университет
630090 Новосибирская обл., г. Новосибирск, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
k.e88@mail.ru

Дигидрофосфат цезия относится к классу веществ с неупорядоченной сеткой водородных связей, обладающих высокой протонной проводимостью, что делает CsH_2PO_4 (CDP) основным претендентом для использования в среднетемпературных топливных элементах (200 – 400 °C). При температуре 228°C дигидрофосфат цезия претерпевает фазовый переход из непроводящей моноклинной ($P2_1/m$) в суперионную кубическую ($Pm-3m$) фазу. В высокотемпературной фазе протонная проводимость дигидрофосфата цезия увеличивается на 4-5 порядков в сравнении с моноклинной фазой и достигает значений $6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [1]. При дальнейшем увеличении температуры дигидрофосфат цезия дегидратирует, что существенно понижает протонную проводимость. В суперионной фазе увеличивается пластичность CsH_2PO_4 , что негативно сказывается на механических характеристиках. Для предотвращения дегидратации необходимо поддерживать определённое парциальное давление паров H_2O (~0.3 атм при $T \geq 230^\circ\text{C}$), а для увеличения механической прочности дигидрофосфата цезия могут быть введены различные полимерные добавки. В подобных композитах наблюдается небольшое уменьшение протонной проводимости, но прочностные характеристики систем « CsH_2PO_4 – полимерная добавка» существенно увеличиваются. В качестве полимерных добавок к дигидрофосфату цезия ранее были рассмотрены поливинилбутираль Butvar и эпоксидная смола [2, 3]. Рассмотренные полимеры обладают стабильностью в кислых/щелочных средах, высокими прочностными характеристиками и термостойкостью, гидрофобны, имеют высокую адгезию к CDP. В качестве гетерогенной добавки могут быть использованы различные фторполимеры.

В данной работе в качестве гетерогенной добавки использовался сополимер тетрафторэтилена с винилдифторидом (фторопласт-42, Ф-42). Данный фторполимер имеет высокую температуру разложения ($>350^\circ\text{C}$), высокие значения прочности на разрыв (до 45 МПа) [4], растворим в ацетоне и ДМФА, устойчив к кислотам и щелочам. Фторопласт-42 – полимер, обладающий достаточно высокой степенью кристалличности. Были получены композиты различного состава $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ф-42}$, где $x = 0.05-0.25$ (x-массовая доля) и исследованы их прочностные характеристики, протонная проводимость и фазовый состав. Композиты с $x = 0.05 - 0.15$ были получены из суспензии частиц CsH_2PO_4 в растворе Ф-42 в ацетоне, высушенной и спрессованной в таблетки с нанесением серебряных электродов. Системы с $x = 0.2; 0.25$ были получены в виде плёнок с использованием автоматического аппликатора методом tape-casting. По данным рентгенофазового анализа, Ф-42 является химически инертной добавкой по отношению к соли, моноклинная фаза CsH_2PO_4 сохраняется в композитах. Проводимость композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ф-42}$ в высокотемпературной фазе уменьшается ~ на 2 порядка для составов $x=0.1, 0.15$ в сравнении с проводимостью чистой соли CsH_2PO_4 , при этом механические свойства значительно улучшаются. Несмотря на снижение протонной проводимости в суперионной фазе, высокие прочностные характеристики, улучшенные гидрофобные свойства и возможность получения тонких плёнок делают исследованные композиционные электролиты перспективными для дальнейших исследований в качестве мембран среднетемпературных топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-00298.

Список литературы

1. A. I. Baranov. Crystals with Disordered Hydrogen-Bond Networks and Superprotonic Conductivity. Review // Physical properties of crystals. 2003. V. 48. № 6. P. 1012 – 1037.
2. G. Qing, R. Kikuchi et al. $\text{CsH}_2\text{PO}_4/\text{Epoxy}$ Composite Electrolytes for Intermediate Temperature Fuel Cells // Electrochimica Acta. 2015. V. 169. P. 219-226.
3. I. Bagryantseva, A. Gaydamaka, V. Ponomareva «Intermediate temperature proton electrolytes based on cesium dihydrogen phosphate and Butvar polymer // Ionics, 2020, .
4. Б. А. Логинов. Удивительный мир фторполимеров. М. 2009. 168 с

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КАТИОНА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ

Уваров Н.Ф., Улихин А.С., Матейшина Ю.Г.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
uvarov@solid.nsc.ru

Органические соли замещенного аммония - широкий класс ионных соединений, обладающих широким спектром физико-химических свойств. Многие соли обладают высокотемпературными ориентационно-разупорядоченными пластическими фазами, при этом имеется мало работ, посвященных исследованию ионной проводимости этих фаз. Тем не менее, имеющиеся данные показывают, что пластические фазы, представляющие собой промежуточные состояния между ионными жидкостями и твердыми электролитами, характеризуются необычными транспортными свойствами.

В данной работе представлен обзор данных по термодинамическим и транспортным свойствам соединений замещенного аммония с различными катионами, отличающимися размером и формой. На данном этапе работы нами были проанализированы зависимости термодинамических параметров плавления и полиморфных фазовых переходов от строения органического катиона замещенного аммония. В качестве варьируемых параметров были выбраны длина алкильных радикалов, локальная симметрия катиона и размер аниона.

Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что замена одного радикала в катионах $(C_2H_5)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$ на другой алкильный радикал сопровождается изменением термодинамических параметров фазовых превращений, причем температура плавления T_m может как возрастать, так и уменьшаться. Наиболее заметное уменьшение величины T_m наблюдается при замещении этильного радикала на атом водорода. Так как анионы BF_4^- и ClO_4^- имеют одинаковую геометрию и близки по размерам, то проведено сравнительное исследование тетрафторборатов и перхлоратов солей с одинаковыми катионами различного типа. Термодинамические данные для солей типа $(C_4H_9)_2R_1R_2NX$ с этими анионами представлены на рис. 2.

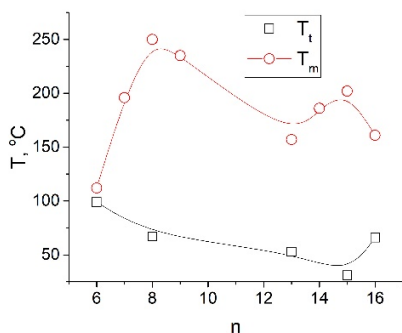


Рис. 1. Зависимость температур фазового перехода T_t и плавления T_m от количества атомов углерода в катионе замещенного аммония в солях $(C_2H_5)_3RNBF_4$, где $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ и $(C_4H_9)_3RNBF_4$, где $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$

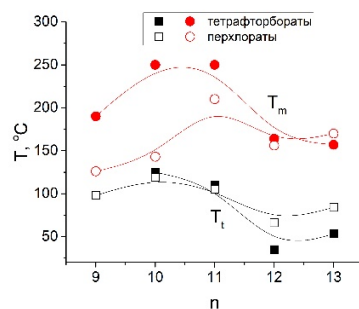


Рис.2. Изменение температур фазового перехода и плавления в тетрафторборатах и перхлоратах солей $(C_4H_9)_2R_1R_2NX$, где $R_1 = CH_3, R_2 = H, C_2H_5, C_3H_7$ и C_4H_9 в зависимости от общего количества углеродных атомов в катионе

Из приведенных данных видно, что изменение формы катиона $(C_4H_9)_3(CH_3)N^+$ за счет замещения радикала C_4H_9 на другие алкильные радикалы сопровождается изменением термодинамических параметров фазовых превращений. Температуры плавления и фазового перехода проходит через

максимум. Температура плавления тетрафторборатов выше, чем у перхлоратов, наиболее заметное уменьшение величины T_m наблюдается при замещении бутил-радикала на атом водорода.

В солях пирролидиния (C_4H_8)NR1R2X и пиперидиния (C_5H_{10})NR1R2X с катионами циклического строения атом азота образует две связи с алифатическим кольцом, состоящим из 4-х или 5-ти атомов углерода. Оказалось, что соли пирролидиния и пиперидиния при аналогичном количестве углеродных атомов характеризуются еще более низкими значениями температуры плавления по сравнению с солями замещенного аммония с симметричными и асимметричными катионами. Температуры плавления солей пирролидиния находятся в диапазоне 58-170 °С, а у солей пиперидиния в области 46-72 °С. На рис. 3 приведены кривые зависимости ионной проводимости от температуры как для перхлоратов с симметричными катионами R_4NClO_4 , так и для солей с несимметричными катионами $R_1R_2R_3NClO_4$ и $R_1R_2R_3NClO_4$, содержащими различные заместители R1, R2 и R3.

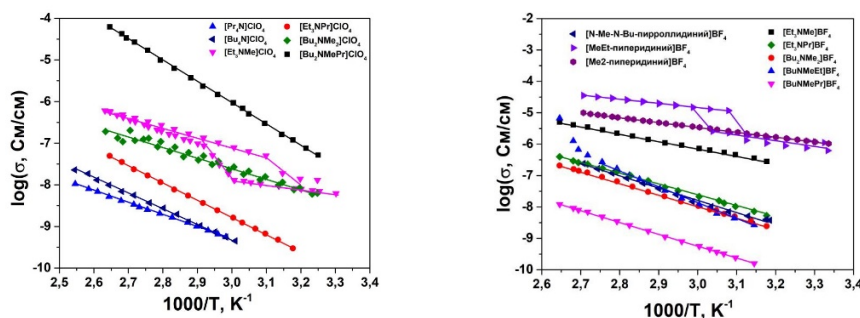


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости перхлоратов (слева) и тетрафторборатов (справа) замещенного аммония с симметричными и асимметричными катионами

Видно, что максимальным значением ионной проводимости обладает ионная соль, катион которой представляет собой наиболее сильно искаженный тетраэдр. Этот эффект можно объяснить тем, что искаженные тетраэдры катиона не позволяют образовать структуру с плотнейшей упаковкой, в результате чего система «разрыхляется» и становится разупорядоченной. Таким образом, чем сильнее искажен катион, тем в более разупорядоченном состоянии находится ионная соль, что в свою очередь способствует ионному транспорту. Как и в случае перхлоратов четвертичных аммонийных оснований, тетрафторбораты показывают рост ионной проводимости при переходе от симметричного четвертичного аммониевого основания к асимметричному (рис. 3).

Максимальные значения ионной проводимости наблюдаются для солей тетрафторборатов замещенного пиперидиния. Это обусловлено тем, что данные соли являются наиболее разупорядоченными и относятся к пластическим фазам, о чем свидетельствуют низкие значения энтропии их плавления, а высокая молекулярная подвижность этих пластических фаз приводит к существенному облегчению ионного переноса. В дальнейшем планируется более подробное исследование проводимости этих соединений.

Работа проведена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.

ПРОВОДЯЩИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Na}_{3,2}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}$, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОГО ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Шиндров А.А., Мищенко К.В., Семькина Д.О., Подгорнова О.А., Косова Н.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
e-mail: A.Shindrov@yandex.ru*

Твердотельные металл-ионные аккумуляторы (ТМИА) являются одной из важнейших технологий будущего по созданию высокоэнергоемких и пожаробезопасных аккумуляторов [1]. С появлением твердых электролитов с ионной проводимостью, соизмеримой с проводимостью жидких электролитов, ТМИА все больше привлекают огромное внимание исследователей. Как правило, выделяют две основные категории твердых электролитов: керамические и полимерные электролиты. Преимуществом керамических электролитов является высокое значение чисел переноса ионов щелочных металлов ($\sim 0,95$) по сравнению с полимерными электролитами ($\sim 0,5$), а также механическая прочность.

На сегодняшний день наиболее изучаемыми являются твердотельные натрий-ионные аккумуляторы (ТНИА). Среди керамических натрийсодержащих твердых электролитов наиболее перспективным является $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) со структурой типа NASICON, ионная проводимость которого равна $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ См/см [2]. Для увеличения ионной проводимости NZSP применяют различные методы, включающие введение легкоплавких добавок ($1,72 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹) [3], а также создание примесных дефектов ($4,0 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹) [4]. Однако для получения однофазных соединений необходимо индивидуально подбирать условия синтеза.

Нами предложен простой способ получения высокопроводящего твердого электролита NZSP ($1,4 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹) с использованием механически стимулированного твердофазного синтеза без введения легкоплавких добавок и создания примесных дефектов, а также изучены его электрохимические свойства.

NZSP с составом $\text{Na}_{3,2}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}$ и размером частиц порядка 0,5-2,0 мкм получен с использованием предварительной механической активации и термической обработки при 1200°C. (рис. 1б). NZSP кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$. Структура NZSP состоит из ZrO_6 октаэдров, соединенных вершинами с PO_4/SiO_4 тетраэдрами, образуя трехмерный каркас, в пустотах которого расположены ионы натрия. На рис. 1а приведена дифрактограмма продукта, уточненная методом Ритвельда. Параметры элементарной ячейки, равные $a = 15,65$ Å, $b = 9,06$ Å, $c = 9,19$ Å, соответствуют литературным данным.

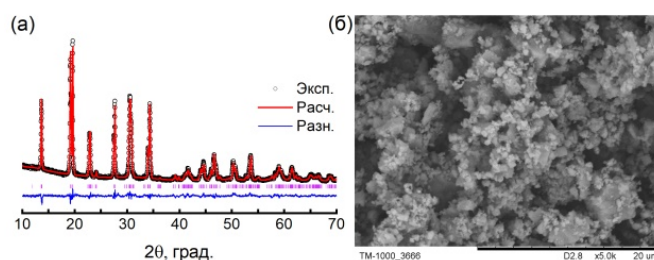


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и СЭМ изображение (б) синтезированного $\text{Na}_{3,2}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}$

Ионная и электронная проводимость были оценены с использованием переменного (AC) и постоянного (DC) тока. Для этого NZSP спекали в таблетках диаметром 10 мм и толщиной порядка $\sim 0,8$ мм при температуре 1150°C в течении 4 ч. Плотность таблеток составляла $\sim 3,0$ г·см⁻³.

На спектре импеданса (AC) присутствует полуокружность, которую можно отнести к сопротивлению границ зерен (рис. 2а). Полуокружность, относящаяся к объемному сопротивлению, не наблюдается, поскольку он находится вне частотного диапазона прибора. Исходя из полученных данных,

значения объемной проводимости и проводимости границ зерен равны $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Общее значение проводимости равно $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Значение электронной проводимости NZSP, измеренной на постоянном токе (DC), составляет $4,85 \cdot 10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Такое низкое значение электронной проводимости способствует подавлению роста натриевых дендритов в процессе циклирования.

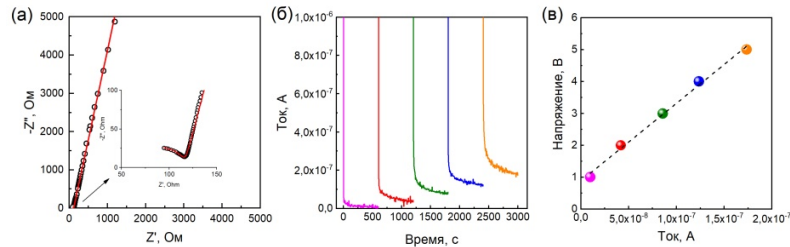


Рис. 2. Ионная (а) и электронная (б, в) проводимость ячейки $\text{Au}|\text{Na}_{3,2}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}|\text{Au}$

Стабильность NZSP была оценена в процессе заряда-разряда в симметричной натриевой ячейке (рис. 3а). Ячейку последовательно циклировали при постоянной плотности тока заряда-разряда, равной $0,1 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$. Из рисунка следует, что NZSP демонстрирует высокую стабильность в процессе циклирования. Значение поляризации составляет 9 мВ и практически не изменяется на протяжении 200 часов. Высокая стабильность в процессе циклирования обусловлена высокой межзеренной проводимостью ($2,9 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), а низкое значение поляризации - высокой проводимостью на границе раздела электрод/электролит ($2,1 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Исходя из расчета числа переноса t_{Na^+} , видно, что в процессе циклирования значение t_{Na^+} практически не изменяется (рис. 3). Благодаря высокой плотности образцов и низкому значению электронной проводимости роста дендритов через твердый электролит не наблюдается. В противном случае неограниченный рост дендритов привел бы к постепенному уменьшению значения числа переноса t_{Na^+} за счет увеличения электронной составляющей проводимости.

Таким образом, установлено, что высокопроводящий NZSP может быть получен с использованием механически стимулированного твердофазного синтеза. Благодаря высокой ионной проводимости, NZSP демонстрирует высокую стабильность в процессе длительного циклирования. Плотная структура ($\sim 3,0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и низкая электронная проводимость ($4,85 \cdot 10^{-9} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) являются препятствием для роста натриевых дендритов через твердый электролит.

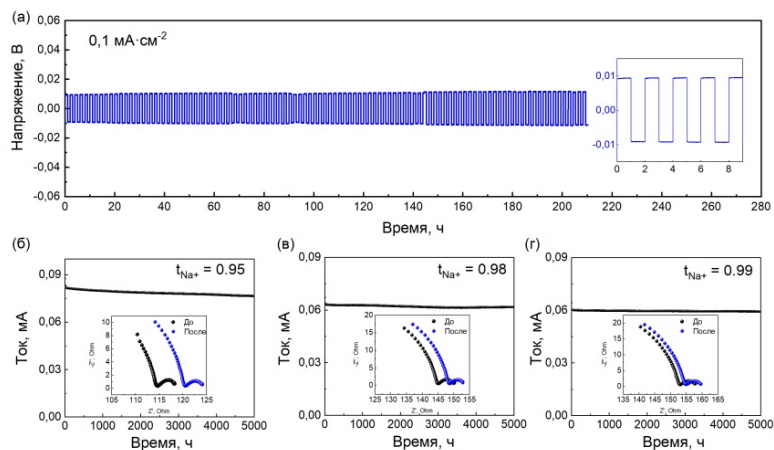


Рис. 3. Зависимость напряжения от времени в процессе заряда-разряда $\text{Na}|\text{Na}_{3,2}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}|\text{Na}$ при 25°C (а), рассчитанные значения числа переноса t_{Na^+} исходной ячейки (б), после 100 циклов (в), после 200 циклов (г)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-43-02028) и государственного задания (проект № 121032500072-3).

Список литературы

1. Janek J., Zeier W.G. A solid future for battery development // Nature Energy. 2016. Vol. 1. P. 16141.
2. Ruana Y., Guo F., Liu J., Song S., Jiang N., Cheng B. Optimization of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ceramic electrolyte and interface for high performance solid-state sodium battery // Ceramics International. 2019. Vol. 45. P. 1770–1776.
3. Zhao Y., Wang C., Dai Y., Jin H. Homogeneous Na^+ transfer dynamic at $\text{Na}/\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ interface for all solid-state sodium metal batteries // Nano Energy. 2021. Vol. 88. P. 106293
4. Ma Q., Guin M., Naqash S., Tsai C. L., Tietz F., Guillon O. // Scandium-Substituted $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ Prepared by a Solution-Assisted Solid-State Reaction Method as Sodium-Ion Conductors. Chem. Mater. 2016. Vol. 28. P. 4821–4828.

STUDY OF THE ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF MODIFIED SURGICAL SUTURES

Seidulayeva A.A., Ospanova A.K., Rakhmatullayeva D.T.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
Research supervisor: a.p. of chemical sciences, professor Ospanova A.K.
E-mail: seiduldaeva.aya@mai.com

Surgical sutures are used to close wounds and support the healing process of tissues. Being a foreign item, sutures in the postoperative period become the main object of bacterial adhesion, increasing the risk of surgical site infection, which may lead to additional treatment measures [1]. Currently, surgical sutures are indispensable in medicine, for this reason, the prevention of bacterial adhesion on the surface of sutures is a priority.

There are many methods to prevent the deposition of bacteria on the surface of sutures. The method described in this work, obtaining antibacterial coatings based on polyelectrolytes, is one of the most promising. Antibacterial coatings, when added with antiseptics, protect the surface of surgical sutures from bacteria settling for a long time. Thus, the purpose of this work is to establish optimal conditions and obtain biocompatible antibacterial coatings.

The work process was conducted according to the mechanism of multilayer assembly (LbL - layer-by-layer). This method consists in successive deposition of oppositely charged polyelectrolytes on the surface of the suture [2]. Positively charged chitosan, which has biocompatibility and antibacterial properties [3], and negatively charged sodium carboxymethylcellulose were used as polyelectrolytes [4]. To make the coatings more effective, antibacterial agents with high biocidal properties that inhibit the growth of bacteria (triclosan) have been added [5]. The technique for producing films with polyelectrolytes consists of immersing a surgical suture in a polyanion solution, including intermediate rinsing cycles in buffer solutions, to remove weakly adsorbed polyelectrolyte molecules from the surface of the suture. Then a similar procedure is carried out with a solution of polycation, returning the surface charge to the starting point.

The surface of clean sutures, sutures coated with multilayer polyelectrolytes and sutures coated with LbL impregnated with triclosan and chlorhexidine were examined using scanning electron microscopy to determine surface changes. The elemental composition of unmodified and modified threads with antibacterial agents was studied using EDS analysis. The antibacterial activity of the obtained modified surgical sutures was studied by the disk-diffusion method against the bacteria *S. Aureus* and *E. coli*.

Thus, obtaining polyelectrolyte multilayer materials based on biocompatible, environmentally friendly and affordable polyelectrolytes with further application of antibacterial coatings on their surface for medical devices and biological products is a good solution in surgical medicine.

This work was supported by the Project GF MES RK “Setting conditions for antibacterial application coatings on the surface of suture and biomedical materials”, IRN AP09260629. 2021-2023

References

1. Edmiston E.C. et. al, "Bacterial Adherence to Surgical Sutures: can antibacterial-coated sutures reduce the risk of microbial contamination?," Journal of the American College of Surgeons, 203, 481-489, 2006.

2. Harnet J.-C. et al., "Antibacterial protection of suture material by chlorhexidine-functionalized polyelectrolyte multilayer films," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(1), 185–193, 2008.
3. Gadkari R.R. et al., "Green synthesis of chitosan-cinnamaldehyde cross-linked nanoparticles: characterization and antibacterial activity," *Carbohydrate polymers*, 115298, 2019.
4. Liu X. et al., "Characterization and preservation effect of polyelectrolyte multilayer coating fabricated by carboxymethyl cellulose and chitosan," *Colloids and Surfaces A*, 529, 1016-1023, 2017.
5. Yuan G. et al., "Recent advances in antimicrobial treatments of textiles," *Textile research journal*, 78(1), 60-72, 2008.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОАЛМАЗОВ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОЛИ $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$

Алексеев Д. В., Матейшина Ю. Г.

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск
Новосибирский государственный технический университет
d.alekseev1@list.ru*

В современных научных исследованиях твердые электролиты представлены широким разнообразием неорганических, органических, композиционных ионных соединений.

Пластические кристаллы органических веществ представляют собой новый класс твердых электролитов с повышенной подвижностью ионов в твердом состоянии, вследствие возможных переходов твердое состояние-твердое состояние перед плавлением из-за поступательного, вращательного или конформационного движений ионов [1]. Одна из достоинств таких систем – это их пластичность, способствующая улучшению контакта между электродами и электролитом во время заряда/разряда при использовании подобных материалов в электрохимических устройствах [2]. Мало изученные транспортные свойства органических солей в твердом состоянии делают подобные исследования актуальными в настоящее время. Например, в соединении $[(C_2H_5)_4N]N(CN)_2$ наблюдается существенное увеличение проводимости при фазовом переходе из фазы I ($\sigma \sim 10^{-8}$ См/см при 240 °С) в фазу II (Тф.п.~ 282 °С) до значений $\sigma \sim 10^{-3}$ См/см при ~ 300 °С. Предполагается, что крупные катионы случайно разориентируются в фазе I, что приводит к увеличению объема и облегчению транспорта аниона [2].

В ходе работы были изучены транспортные свойства и электрохимические характеристики твердых композиционных электролитов $(1-x)(C_2H_5)_3CH_3NBF_4 - xC_{НА}$ (где $C_{НА}$ - нанодiamondы марки «УДА-С» с $S_{уд} = 300 \pm 20$ м²/г, $0 < x < 1$). Показано, что добавление нанодiamondной инертной добавки приводит к увеличению электропроводности композиционного электролита на 2 порядка до значения $1.7 \cdot 10^{-3}$ См/см при 200 °С при $x = 0.98$. Показана принципиальная возможность применения композиционных твердых электролитов с добавками нанодiamondов в электрохимических устройствах на примере твердотельного суперконденсатора $C/0.6(C_2H_5)_3CH_3NBF_4-0.4C_{НА}/C$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.

Список литературы

1. MacFarlane, D. R., Forsyth, M., Plastic crystal electrolyte materials: new perspectives on solid state ionics, *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, № 12-13, p. 957-966.
2. Pringle, J.M., Howlett, P. C., MacFarlane, D. R., Forsyth M., Organic ionic plastic crystals: recent advances, *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 2056–2062.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

Баронский М.Г., Зайцева Н.А., Костюков А.И., Снытников В.Н.

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

E-mail: baronskiymg@mail.ru

На сегодняшний день более половины мирового рынка промышленных катализаторов дегидрирования легких алканов приходится на $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы, что делает актуальным дальнейшее повышение их каталитических характеристик [1]. В то же время, в современной химической промышленности постоянно растет спрос на изобутилен. Это способствует поиску и изучению более эффективных катализаторов для его получения. Изобутилен широко применяется при получении продуктов с высокой добавленной стоимостью, среди которых можно выделить оксигенаты бензина, изооктан, полимеры, такие как полиизобутилен, бутилкаучук, используемые в производстве шин, антиоксидантов, смазочных материалов, адгезивов и других [2]. Гетерогенные алюмохромовые катализаторы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяют достичь высоких выходов изобутилена при сохранении высокой селективности и стабильности в течение длительного времени [3]. Несмотря на многолетний период их исследований до сих пор нет однозначного ответа на вопрос, что является активным центром $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях дегидрирования. В последнее время большинство исследователей склоняются к тому, что активность $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора обеспечивается координационно-ненасыщенными ионами Cr^{3+} , находящимися в поверхностных и/или приповерхностных слоях носителя [3]. При разработке таких катализаторов стремятся уменьшить долю других центров хрома, менее активных в реакции. Таким образом, важным является получение ответа на вопрос о роли отдельных состояний хрома в $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ системе в реакции дегидрирования.

Нами предлагается использовать модельные наноразмерные $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы, полученные методом лазерного испарения излучением непрерывного CO_2 -лазера в условиях окислительной и восстановительной атмосферы при испарении. Используемый лазерный метод синтеза позволяет управлять зарядовыми состояниями примесных ионов в них за счет изменения состава газа при испарении. Основной целью исследований является изучение формирования активных центров хрома на поверхности $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ наночастиц в зависимости от состава атмосферы при испарении и установлении их роли в каталитической активности в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен.

Получение наночастиц $x\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[x]=5,0$ масс.%) проводилось в два этапа. На первом этапе были получены микрокристаллические порошки заданного состава, из которых далее готовились керамические мишени $\text{Cr}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде таблеток для лазерного испарения. На втором этапе испарение происходило при фокусировке на мишени непрерывного излучения CO_2 -лазера ($\lambda=10,6$ мкм) в пятно диаметром 0,4–0,5 мм, где образовывалась зона кипения, а также зона расплава диаметром 2–3 мм. Выходная мощность лазерного излучения составляла 103 Вт (плотность мощности $5,5 \times 10^4$ Вт/см²). Нанопорошки 5,0% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ были синтезированы в аргоне (99,998%) и аргоне с добавлением кислорода (99,7%), водорода (99,999%) и метана в концентрации 20, 30 и 13 об.%, соответственно. После воздействия лазерного излучения на поверхность мишени производился ее нагрев и испарение материала мишени с последующей конденсацией паров в низкотемпературной зоне камеры. Затем газопылевой поток с наночастицами 5,0% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ пропускали через фильтр, где происходило их осаждение. В течение всей процедуры лазерного синтеза давление газовой смеси в испарительной камере составляло 0,1 атм. При таком давлении формируются ограниченные сферически-симметричные наночастицы со средним диаметром ~15 нм.

Фазовый и химический состав, как исходных мишеней, так и готовых нанопорошков 5,0% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ на всех этапах приготовления контролировали методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). По данным РФЛА концентрация Cr в полученных нанопорошках 5,0% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляла $4,8 \pm 0,05$ масс.%. На рисунке 1, а представлены фотографии образцов 5,0% $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированных в различных газовых атмосферах – Ar, (Ar+O₂), (Ar+H₂), (Ar+CH₄). Видно, что в зависимости от состава атмосферы во время испарения все полученные порошки имеют разную окраску. Из данных РФА (см. рис. 1, б) следует, что для каждого образца фазовый состав

соответствует преимущественно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с началом перехода в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В образце $5,0\%\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ar}+\text{O}_2)$ наблюдается присутствие фазы Cr_2O_3 . Для всех других нанопорошков хром преимущественно находится в приповерхностных слоях наночастиц, поскольку не происходит изменения параметров решетки, соответствующей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

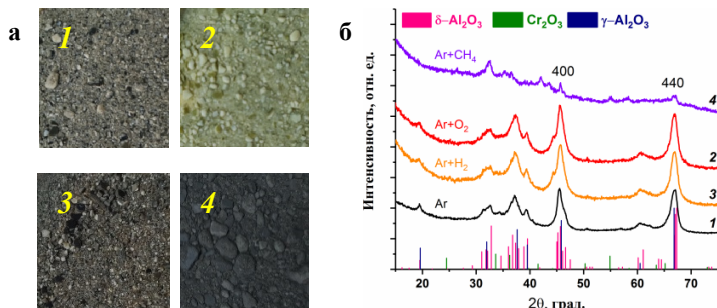


Рис. 1. Фотографии (а) и дифрактограммы (б) нанопорошков $5,0\%\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированных в различных атмосферах: 1–Ar; 2– $\text{Ar}+\text{O}_2$; 3– $\text{Ar}+\text{H}_2$; 4– $\text{Ar}+\text{CH}_4$

Электронные состояния ионов хрома в наноразмерных образцах $5,0\%\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ изучены методами фотолюминесценции (ФЛ) и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). В результате проведенных спектроскопических исследований практически во всех порошках $5,0\%\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ выявлены ионы $\text{Cr}^{3+}(\text{Oh})$ и $\text{Cr}^{6+}(\text{Td})$. Спектры ФЛ и ЭСДО представлены на рисунке 2.

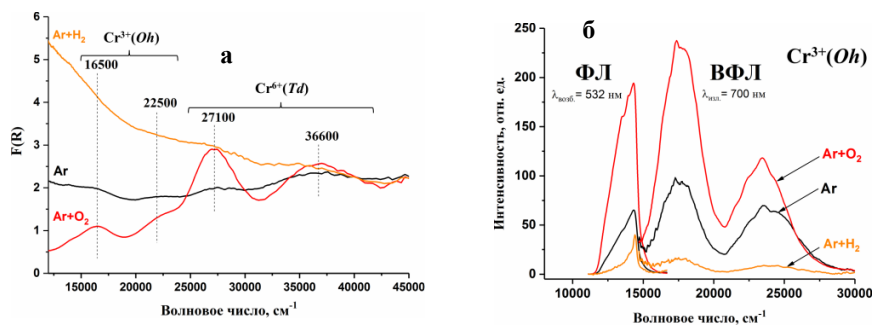


Рис. 2. Спектры ЭСДО (а) и ФЛ, ВФЛ (б) нанопорошков $5,0\%\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированных в атмосферах Ar; $\text{Ar}+\text{O}_2$; $\text{Ar}+\text{H}_2$

Из данных ФЛ установлено наличие в образцах $5,0\%\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ двух типов Cr^{3+} -центров. Первому типу соответствуют ионы Cr^{3+} , расположенные в объеме решетки Al_2O_3 в условиях сильного кристаллического поля ($Dq/B \geq 3$). Второй тип центров – ионы Cr^{3+} , находящиеся в приповерхностных слоях нанокристаллитов Al_2O_3 в слабом кристаллическом поле ($Dq/B=1,4-1,8$). Помимо этого, в результате проведенных спектроскопических исследований нанопорошков $5,0\%\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, синтезированных в различных газовых атмосферах (Ar, $\text{Ar}+\text{O}_2$, $\text{Ar}+\text{H}_2$, $\text{Ar}+\text{CH}_4$) было показано, что варьирование атмосферы газа-носителя в процессе испарения позволяет контролировать соотношение основных видов зарядовых состояний хрома $\text{Cr}^{6+}(\text{Td})/\text{Cr}^{3+}(\text{Oh})$ в объеме и на поверхности получаемых нанопорошков.

Все синтезированные нанопорошки $5,0\%\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ были испытаны в качестве модельных катализаторов в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен. Показано влияние выбора газовой атмосферы при испарении на каталитические свойства образцов (активность, селективность, конверсия и стабильность в реакции). В результате, наноразмерный катализатор $5,0\%\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученный в атмосфере ($\text{Ar}+\text{H}_2$) демонстрирует наибольшие значения конверсии изобутана (39%) и селективности по изобутилену (90,7%); наименьшие соответствующие величины конверсии (18,8%) и селективности (85,6%) характерны для образца, полученного в атмосфере ($\text{Ar}+\text{CH}_4$), что вызвано изначальной

закоксованностью его поверхности. Все образцы за исключением $5,0\%CrO_x/Al_2O_3(Ar+CH_4)$, характеризуются хорошей стабильностью от цикла к циклу по крайней мере до 15 циклов; образец $5,0\%CrO_x/Al_2O_3(Ar)$ стабилен по крайней мере до 26 циклов дегидрирование–регенерация. Катализатор $5,0\%CrO_x/Al_2O_3(Ar+CH_4)$ начинает плавно терять активность и селективность уже в первых циклах, и к 12-ому циклу падение конверсии изобутана и селективности по изобутилену составило 5% и 4 мол.%, соответственно. По совокупности полученных результатов показано, что формирование наиболее каталитически активных и селективных центров хрома в исследуемых наноразмерных катализаторах происходит для системы $5,0\%CrO_x/Al_2O_3$, синтезированной в атмосфере аргона с добавлением водорода, что связано с эффективным образованием поверхностных Cr^{3+} -центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-19-00429.

Список литературы

1. Fridman V.Z. Pathways of light compounds formation during propane and isobutane dehydrogenation on Al-Cr catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 382, №2. – P. 139-147.
2. Geilen F.M.A. et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Copyright. Wiley VCH Verlag GmbH & Co, KGaA.
3. Fridman V.Z., Xing R. Investigating the CrO_x/Al_2O_3 dehydrogenation catalyst model: II. Relative activity of the chromium species on the catalyst surface // Applied Catalysis A: General. – 2017. – Vol. 530. –P. 154-165.

СИНТЕЗ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДРОБЛЕННЫХ КУКУРУЗНЫХ СТЕРЖНЕЙ, С ЦЕЛЬЮ ИХ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Лазаренко Н.С., Головахин В.В., Баннов А.Г.

Новосибирский государственный технический университет

E-mail: 9139278003@mail.ru

На данный момент актуальность зеленой химии только растет на фоне заинтересованности мирового сообщества в экологии. При этом перспективным направлением в этом плане можно назвать сферу получения активированного угля (АУ), так как в ней возможен полный или частичный переход на вторичное сырье без потери качества производимых продуктов. На данный момент наиболее используемыми угольными материалами являются антрацит, бурый уголь и битумный уголь [1], также для получения АУ может применяться древесина различных пород, однако данный подход, несмотря на восполняемость используемого ресурса нельзя назвать экологичным в полной мере. С другой стороны переход на вторичное сырье позволит сократить нагрузки на свалки за счет переработки пищевых отходов [2] или отходов агропромышленного комплекса.

АУ является универсальным материалом, его прекрасные адсорбционные свойства позволяют найти ему применения как адсорбенту в чистом виде, в качестве улавливающего вещества в электро-химических газовых сенсорах, а также в виде модификатор для мембранных систем газо- и водоочистки. При этом АУ находит также широкое применение в качестве материала для создания суперконденсаторов [3], значительно выигрывая у других материалов в себестоимости.

Основными характеристиками, определяющими эффективность АУ в различных сферах, являются его высокая пористость, а также большое количество различных функциональных групп, на его поверхности, состав которых будет сильно отличаться, в зависимости от используемого прекурсора и пути активации. Наиболее важными функциональными группами, встречающимися на поверхности, АУ являются карбоксил, карбонил, фенол, лактон и хинон. При этом зачастую от АУ требуется максимальное содержание кислород- и азотсодержащих групп [4].

Наиболее исследованными на данный момент прекурсорами являются скорлупа семян кокоса, шелуха риса, бамбук, шелуха какао, а также семена и косточки различных фруктов. В целом естественными являются исследования, направленные на переработку в АУ культур свойственных для конкретных регионов. При этом исследования, посвященные АУ получаемую из ряда аграрных культур уникальных для СНГ региона, на данный момент не представлены так широко.

Для получения образцов использовался проточный микрореактор с возможностью контролируемой подачи нескольких газовых потоков и работы при температурном режиме до 900°C, оснащенный газовой ловушкой на выходе.

Термическая реакция производилась при токе Ar равном 100 мл/мин при этом температурный режим и время обработки. Данные параметры варьировались для подбора оптимальных условий, подходящих для получения наибольшего числа полезных групп на поверхности образца.

В исследования использовались дробленые кукурузные стержни. Реакции проводились для измельченных (<500 нм) и цельных образцов, для оценки влияния данного параметра на время обработки. Данная характеристика важна для дальнейшего расчета технологических процессов предприятий по получению АУ, т.к. стадия помолы требует высоких капитальных и энергетических затрат.

В более ранних работах авторами было показано, что повышение температурного режима может негативно сказываться на групповом составе получаемого материала. На рис. 1 представлено два показательных образца.

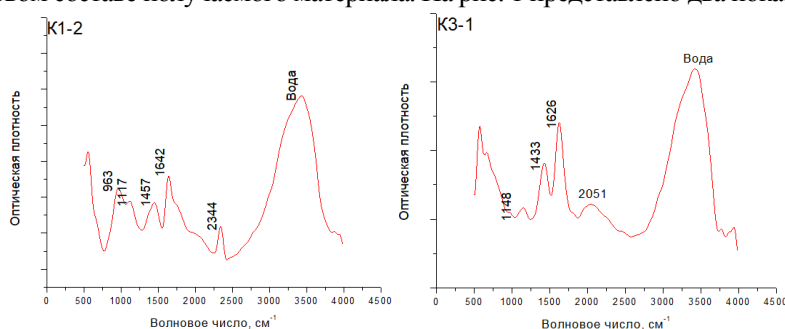


Рис. 1. – ИК спектры образцов, полученных при различной термической обработке: K1_2 – 500 °С и 120 минут, K3_1 – 700°С и 60 минут

Первые эксперименты показали, что обработанные образцы содержат как карбоксильные (пик 1630 см⁻¹), так и азотсодержащие группы (связи NH₃⁺, NH₂⁺, NH⁺, пик 2050 см⁻¹). Также стоит отметить наличие фосфорсодержащей органики в образце K1_2 (валентная связь Р-Н, пик 2344 см⁻¹), что может свидетельствовать не только о большем потенциале использования его как адсорбента, но и о меньшем вреде экологии, связанном с отходящими газами.

Также методом EDX было показано, что помимо снижения группового разнообразия при увеличении температуры обработки падает и общее содержание кислорода. Полученные данные приведены на рис. 2.

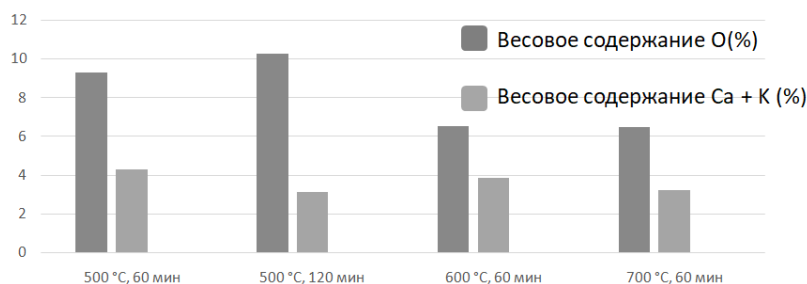


Рис. 2. – Зависимость весового содержания кислорода в получаемом образце от температуры и времени обработки

Исходя из полученных данных, можно явно назвать обработку при 500°C и 120 минутах наиболее выгодной для любых производств, нацеленных на получение функциональных материалов. Интересным можно считать меньшее количество кислорода в образце обработанном при 500°C и 60 минутах, данный эффект связан со скоростью протекающих процессов. Времени обработки не хватает для более полного разложения органического сырья, вследствие чего в образце остается большее количество примесных атомов, что негативно сказывается на относительном содержании кислорода.

Список литературы

1. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review / Z. Heidarinejad et al. // *Environmental Chemistry Letters*. Springer, – 2020. – Vol. 18, № 2. – P. 393–415.
2. Single Step, Direct Pyrolysis Assisted Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets Derived from Bamboo wood for High Energy Density Asymmetric Supercapacitor / S.S. Gunasekaran et al. // *J. Energy Storage*. Elsevier Ltd, – 2021. – Vol. 42.
3. Analysis of Characteristics of Activated Carbon from Cacao (*Theobroma cacao*) Skin Waste for Supercapacitor Electrodes / Y. Yetri et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing Ltd, – 2020. – Vol. 990, – № 1.
4. Modification of pumice with HCl and NaOH enhancing its fluoride adsorption capacity: Kinetic and isotherm studies / M. Yousefi et al. // *Hum. Ecol. Risk Assess.* Taylor & Francis, – 2019. – Vol. 25, – № 6. – P. 1508–1520.

КВЕРЦЕТИН-ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ФЕНОЛ-АМИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В., Матейшина Ю.Г.

*Сургутский государственный университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный технический университет
petrova_juju@surgu.ru*

Гидрофильные молекулярно-импринтированные смолы (МИС), которые получают с использованием гидрофильных мономеров, таких как фенолы, альдегиды, меламин или мочевины, в последнее время все больше привлекают внимание исследователей. Высокая плотность гидрофильных функциональных групп в получаемых МИС (гидрокси-, amino- и иминогрупп, а также эфирных связей) способствует образованию комплексов с молекулами темплатов посредством множественных водородных связей, π - π - и электростатических взаимодействий, что позволяет повысить эффективность молекулярного импринтинга. МИС находят широкое применение в методах разделения и концентрирования: резорцин-формальдегидные смолы использовали для разделения ионов металлов, бисфенола А, триазинов [1-3], аминофенол- и меламин-амино-формальдегидные смолы для распознавания регуляторов роста растений [4] и др. Среди их очевидных преимуществ можно выделить хорошую сорбционную емкость, высокую степень извлечения и селективность, а также возможность их многократного использования в водных растворах.

В работе применили метод молекулярного импринтинга в объеме для получения фенол-амино-формальдегидной смолы с молекулярными отпечатками кверцетина [5]. Для этого смешивали растворы флороглюцина и меламина с формалином, добавляли в полученный раствор полиэтиленгликоль в качестве порогена и кверцетин в качестве темплата, перемешивали 30 мин при нагревании (40°C), затем выдерживали 2 ч в воздушном термостате при 60°C и далее 24 ч при 80°C. Для извлечения темплата из полученных МИС провели серию последовательных отмывок смесью этанола с уксусной кислотой (9:1), время выдерживания 5 мин.

Для характеристики полученных МИС использовали методы лазерной дифракции и инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием. Средний размер частиц образца МИС (119.8 мкм) в два раза больше, чем частиц неимпринтированного образца (61.5 мкм). На ИК-спектрах идентифицированы полосы деформационных внеплоскостных колебаний N-H связей в области 811-814 см^{-1} , валентных колебаний C-O-C в области 1000-1111 см^{-1} , деформационных колебаний NH в ароматических аминах 1272-1370 см^{-1} , валентных колебаний C=C и C=N в области 1609-1614 см^{-1} и валентных колебаний O-H и N-H групп в области 3200-3400 см^{-1} .

Максимальная сорбционная емкость МИС после отмывки образцов раствором этанол-уксусной кислоты (9:1) достигает 1.9 мкмоль/г кверцетина. При этом максимальный импринтинг фактор составил 3.4 (через 55 мин). Кинетику сорбции на образцах как импринтированных, так и неимпринтированных смол лучше описывает модель псевдо-второго порядка. Следует отметить, что рассчитанная равновесная сорбционная емкость по этой модели импринтированного образца (~1.1 мкмоль/г) в 1.7 раза превышает

таковую для неимпринтированного образца смолы. Изотерма сорбции кверцетина при повторном связывании подчиняется эмпирическому уравнению Фрейндлиха, которая описывает сорбционные процессы на гетерогенной поверхности, в которой адсорбционные центры обладают различными энергиями связывания. Показано, что эмпирический коэффициент β (мкмоль/г), численно равный величине адсорбции при концентрации 1 М, в 3.8 раза больше для импринтированного образца по сравнению с неимпринтированным.

Список литературы

1. Hydrophilic Molecularly Imprinted Resorcinol–Formaldehyde–Melamine Resin Prepared in Water with Excellent Molecular Recognition in Aqueous Matrices / T. Lv [et al.] // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 11084–11091.
2. The building of molecular imprinted sites on the Stöber spheres of resorcinolformaldehyde resin: In situ organic vs. inorganic imprinting method / J. Ye [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 230. P. 239–248.
3. Multilayer Hydrophilic Poly(phenol-formaldehyde resin)-Coated Magnetic Graphene for Boronic Acid Immobilization as a Novel Matrix for Glycoproteome Analysis / J. Wang [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7, № 29. P. 16011–16017.
4. Newly designed molecularly imprinted 3-aminophenol-glyoxal-urea resin as hydrophilic solid-phase extraction sorbent for specific simultaneous determination of three plant growth regulators in green bell peppers / Y. Han [et al.] // *Food Chem.* 2019. V. 311. P. 1–31.
5. Molecularly imprinted phloroglucinol-formaldehyde-melamine resin prepared in a deep eutectic solvent for selective recognition of clorprenaline and bambuterol in urine / S. Liang [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2017. V. 951. P. 68–77.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $ZrO_2:Eu^{3+}$ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

Нашивочников А.А., Костюков А.И., Альбрехт Я.Н., Снытников В.Н.

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия
mataiassaiatam17@gmail.com*

Оксид циркония (ZrO_2) – материал, активно использующийся в самых разных отраслях науки и техники: в катализе, медицине, в качестве керамического материала. Перспективным на сегодняшний день также выглядит применение материалов на основе ZrO_2 для люминесцентных приложений. Так, введение европия в матрицу ZrO_2 позволяет получить материал, уникальная структура которого делает возможным использование $ZrO_2:Eu^{3+}$ и в качестве белого, и в качестве красного люминофоров. Активно развивается применение красной люминесценции $ZrO_2:Eu^{3+}$, обусловленной свечением Eu^{3+} , в датчиках температуры и биовизуализации. Белая люминесценция, обусловленная широким спектром излучения кислородных вакансий в сине-зеленой области спектра и узкими полосами Eu^{3+} в – красной, может найти свое применение в WLED (White Light Emitting Diode) технологиях. Однако структурные и люминесцентные характеристики $ZrO_2:Eu^{3+}$ преимущественно определяются концентрацией допанта и размером частиц. Поэтому целью данной работы являлся синтез наноразмерного $ZrO_2:Eu^{3+}$ методом лазерного испарения и исследование его структурных и люминесцентных свойств в зависимости от концентрации европия и размера частиц. Для этого методом пропитки по влагеомкости с последующим отжигом при 1200 °С была получена серия исходных микропорошков $ZrO_2:xEu^{3+}$, которые использовались для приготовления мишеней для испарения. С помощью излучения непрерывного CO_2 -лазера из полученных микропорошков были синтезированы две серии нанопорошков: концентрационная серия $ZrO_2:xEu^{3+}$ ($x = 0.07–9.95$ масс.%) с размером частиц ~10 нм для всех образцов и размерная серия $ZrO_2:4.26Eu^{3+}$ с размером частиц от 3 до 12 нм.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии показано, что все полученные нанопорошки имеют низкую степень агрегации и узкое распределение по размеру (Рис. 1).

Синтезированные частицы обладают преимущественно сферической формой, однако при размерах ниже 4 нм наночастицы являются ограненными. С помощью картирования элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) продемонстрировано, что европий равномерно распределен в матрице ZrO_2 и не образует отдельных кластеров Eu_2O_3 .

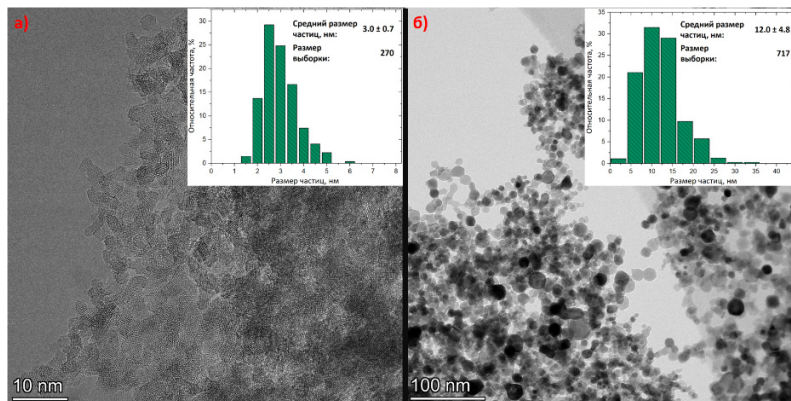


Рис. 1. – Снимки ПЭМ наночастиц с размером 3.0 (а) и 12.0 (б) нм. На вставках изображены соответствующие гистограммы распределения частиц по размеру

Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что нанопорошки и концентрационной, и размерной серии представлены преимущественно тетрагональной фазой ZrO_2 с небольшим содержанием моноклинной фазы. Увеличение концентрации Eu^{3+} способствует стабилизации тетрагональной фазы, в результате чего доля моноклинной фазы в концентрационной серии уменьшается с 16 до 4%. Согласно данным РФА, фазовый состав слабо зависит от размера частиц и остается примерно постоянным в размерной серии образцов: 90% тетрагональной фазы и 10% моноклинной фазы. Теоретические оценки предсказывают, что уменьшение размера зерна ZrO_2 ниже 10 нм должно способствовать стабилизации кубической фазы [1]. Однако близкая структура тетрагональной и кубической фаз, а также большая ширина пиков в дифрактограммах полученных наночастиц делает невозможным определение их количественного соотношения в размерной серии.

Показано, что красное излучение (575-725 нм) наноразмерного $ZrO_2:Eu^{3+}$ обусловлено главным образом $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ переходами в ионе Eu^{3+} с максимумом интенсивности около 606 нм (рис. 2). Интенсивность люминесценции увеличивается с ростом содержания Eu^{3+} и достигает максимума при концентрации около 8.39 масс.%. Уменьшение размера частиц с 12 до 3 нм приводит не только к снижению интенсивности красного излучения, но и к изменению формы спектра, что свидетельствует об изменении локального окружения Eu^{3+} в матрице ZrO_2 [2]. Несмотря на близкий фазовый состав для всех образцов размерной серии, для наночастиц с размером 3 и 3.6 нм наиболее интенсивной полосой является полоса с максимумом ~615 нм, соответствующая Eu^{3+} в моноклинной фазе [2]. Данные изменения в форме спектра могут косвенно свидетельствовать о стабилизации кубической фазы ZrO_2 , в которой Eu^{3+} также, как и в тетрагональной фазе, имеет максимум интенсивности ~ 606 нм, но интенсивность Eu^{3+} в которой гораздо ниже [3]. Продemonстрировано, что излучение в синей области спектра обусловлено свечением кислородных вакансий и адсорбированных на поверхности ОН-групп. Интенсивность люминесценции ОН-групп в синей области спектра существенно увеличивается с уменьшением размера частиц вследствие роста удельной поверхности.

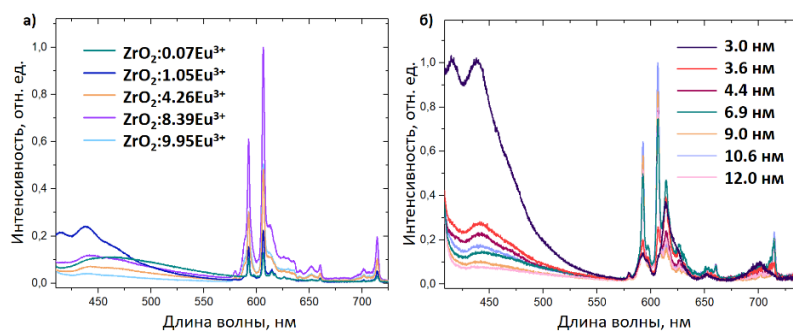


Рис. 2. – Спектры люминесценции наноразмерного $ZrO_2:xEu^{3+}$ в зависимости от концентрации Eu^{3+} (а) и в зависимости от размера частиц (б) для образца $ZrO_2:4.26Eu^{3+}$, записанные при $\lambda_{возб} = 395$ нм

Установлено, что абсолютный квантовый выход в области излучения европия (575-725 нм) увеличивается с ростом содержания Eu^{3+} и достигает значения $\sim 2\%$ при концентрации 8.39 масс.%. Квантовый выход в области 410-725 нм, включающей излучение кислородных вакансий и ОН-групп, также увеличивается при повышении концентрации Eu^{3+} , достигая $\sim 18\%$. Таким образом, продемонстрировано, что белое излучение $ZrO_2:Eu^{3+}$ гораздо эффективнее красного. Показано, что наибольший квантовый выход в размерной серии для $ZrO_2:4.26Eu^{3+}$ в области 410-725 нм достигается при размере частиц 10.6 нм и составляет $\sim 7\%$. Уменьшение размера частиц до 3 нм приводит к снижению квантового выхода белого излучения до $\sim 4\%$.

Показано, что кинетика затухания люминесценции наноразмерного $ZrO_2:Eu^{3+}$ имеет биэкспоненциальный характер, что обусловлено вкладом двух типов центров излучения Eu^{3+} : на поверхности и в объеме наночастиц. С ростом содержания Eu^{3+} время затухания при $\lambda_{исп} = 606$ нм снижается с 5.60 до 3.21 мс. Уменьшение размера частиц от 12 до 3 нм также приводит к снижению времени жизни $ZrO_2:4.26Eu^{3+}$ с 5.36 до 2.12 мс.

Установлено, что варьирование длины волны возбуждения люминесценции и концентрации Eu^{3+} позволяет получить цветовые координаты излучения $ZrO_2:Eu^{3+}$, близкие к идеальному белому свету. Таким образом, с учетом высоко квантового выхода белого излучения, продемонстрировано, что использование $ZrO_2:Eu^{3+}$ в качестве белого нанолюминофора имеет большие перспективы для WLED технологий.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390009-1) и частично гранта РФФИ No. 19-32-60027.

Список литературы

1. Shukla, S., Seal, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia // *Int. Mat. Rev.* – 2005. – V. 50. – N. 1. – P. 45–64.
2. Nashivochnikov, A.A., Kostyukov, A.I., Zhuzhgov, A.V., Rakhmanova, M.I., Cherepanova, S.V., Snytnikov, V.N. Shaping the photoluminescence spectrum of $ZrO_2:Eu^{3+}$ phosphor in dependence on the Eu concentration // *Opt. Mater.* – 2021. – V. 121. – P. 111620.
3. Bugrov A., Smyslov R., Zavalova A., Kirilenko D., Pankin D., Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline $ZrO_2:Eu^{3+}$ phosphors synthesized under hydrothermal conditions // *Nanosyst.-Phys. Chem. Math.* – 2018. – V. 9. – P. 378–388.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РН-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Михайленко М.А., Антонов И.М., Шахтшнейдер Т.П.,
Брызгин А.А., Ельцов И.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090,
Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
e-mail: iliya.antonov92@yandex.ru*

Умные материалы (smart materials), способные изменять свойства при воздействии температуры, света, pH среды и других внешних факторов, привлекательны для применения их при дизайне систем с контролируемым высвобождением биологически активного вещества в раствор [1].

Хитозан (рис. 1а) - биополимер, получающийся частичным или полным деацетилизацией хитина, одного из самых распространенных природных полисахаридов. Хитозан и его производные вызывают все больший интерес благодаря уникальным свойствам хитозана, связанным с его экологической чистотой, высокой биологической активностью, реакционной способностью, биосовместимостью и биоразлагаемостью [2]. Широко используются хитозан и его производные для разработки систем доставки лекарственных веществ [3]. Для получения производных хитозана, чувствительных к изменениям кислотности среды, часто используется процесс привитой полимеризации акриламида (рис. 1б) с использованием химических инициаторов, в том числе тяжелых металлов с переменной валентностью [4]. Альтернативным способом инициирования является использование ионизирующего излучения.

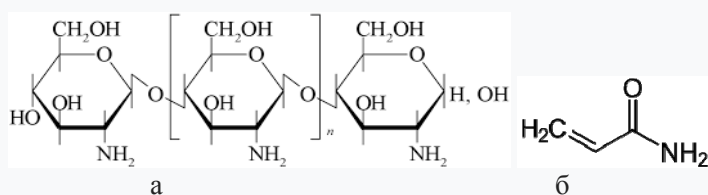


Рис. 1. Молекулярные структуры хитозана (а) и акриламида (б)

Целью данной работы было получение носителя на основе хитозана - растворимого материала, чувствительного к кислотности среды, с использованием ускоренных электронов.

Хитозан массой 4 г растворяли в 200 мл 2%-ного раствора уксусной кислоты при перемешивании до получения однородного прозрачного раствора. Затем при перемешивании раствора порциями добавляли 3,5 г акриламида (мольное соотношение компонентов 1 : 2). Перемешивание проводили в течение 30 минут.

Электронно-лучевую обработку осуществляли с использованием импульсного ускорителя электронов ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН, Россия). Энергия электронов - 2,4 МэВ, импульсный ток пучка - 328 мА, частота следования импульсов - 2,5 Гц. Обработку полученного раствора проводили при толщине слоя не более 1 см посредством перемещения раствора со скоростью 2 см/сек под выпускным окном ускорителя. Дозу облучения варьировали в интервале 6 - 160 кГр (Дж/г).

Получаемый продукт выделяли из реакционной смеси посредством высаживания трехкратным избытком ацетона. Исследована растворимость полученного продукта в воде при комнатной температуре и pH, близком к нейтральному, и проведена его характеристика с использованием методов гелепроницающей хроматографии (ГПХ), ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Зависимость степени протекания реакции и растворимости полученного продукта от дозы обработки приведена в таблице 1.

Таблица 1. Выход продукта, степень прививки и доля растворенного в воде вещества при различных дозах электронно-лучевой обработки

Доза, кГр	Степень прививки, %	Выход продукта, %	Растворимость, %
6	15	59	93
12	48	76	96
20	69	90	93
40	73	92	59
80	77	95	43
160	43	77	32

Из приведенных данных видно, что растворимость полученного продукта в воде с ростом дозы обработки сначала увеличивается, а затем уменьшается, проходя через максимум. Максимальная растворимость в воде достигается при дозах до 20 кГр. Исходный хитозан проявляет в аналогичных условиях растворимость не более 5%, что сопоставимо с ошибкой эксперимента. Применение более высоких доз обработки приводит сначала к падению доли растворенного в воде вещества, вследствие сшивки и образования гелей, а далее к существенной деструкции привитого полимера, которая выражается в снижении степени прививки и выхода продукта.

Исследование продуктов методом ИК-спектроскопии подтвердило протекание процесса модификации хитозана с участием amino- и гидроксильных групп.

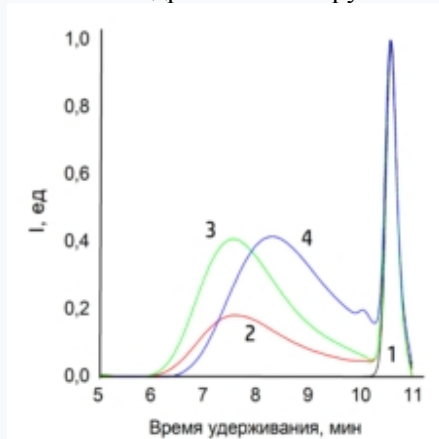


Рис. 2. Гель-хроматограммы образцов хитозана (1) и продуктов его сополимеризации с акриламидом, полученных при обработке дозами 6 (2), 12 (3) и 20 (4) кГр.

Исследование методом ГПХ (рис. 2) показало, что исходный «водорастворимый» хитозан представляет собой олигомер с $M_w \sim 1600$ ($n=10$). После обработки ионизирующим излучением появляются компоненты с меньшими временами удерживания и молекулярными массами порядка 100 кДа. В образцах сохраняется значительное количество не подвергнутого модификации хитозана, что может быть связано с неоднородным характером растворов при температурах до 30 °С. Для практически полностью растворимых образцов (дозы 6, 12, 20 кГр) сохраняется значительно большее по сравнению с нерастворимой частью содержание исходного хитозана. Возможное объяснение подобного «несоответствия» - это образование при растворении комплексов непрореагировавшего хитозана с его модифицированной частью.

Проведены тестовые эксперименты по получению композиций модифицированного хитозана с бетулином, показавшие увеличение выхода бетулина в раствор при защелачивании среды.

Таким образом, показана возможность модифицирования хитозана с использованием ионизирующего излучения с получением продукта, обладающего хорошей растворимостью в воде и способностью реагировать на изменение кислотности среды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 122032600007-3) и государственного задания ИЯФ СО РАН (проект 121040800034-3).

Список литературы

1. Smart Materials for Drug Delivery : Complete Set // Ed. by Angel Concheiro and Carmen Alvarez-Lorenzo. Royal Society of Chemistry 2013, Cambridge, UK, 900 p.
2. Khajavian M., Vatanpour V., Castro-Munoz R., Boczkaj G. Chitin and derivative chitosan-based structures - Preparation strategies aided by deep eutectic solvents: A review. Carbohydrate Polymers. 2022. Vol. 275. Art. 118702. DOI 10.1016/j.carbpol.2021.118702.
3. Pari R. Drug delivery applications of hitin and chitosan: a review. Environmental Chemistry Letters. 2020. Vol. 18. Iss. 3. P. 577-594. DOI: 10.1007/s10311-020-00963-5.
4. Joshi J.M., Sinha V.K. Ceric ammonium nitrate induced grafting of polyacrylamide onto carboxymethyl chitosan. Carbohydrate Polymers. 2007. Vol. 67. Iss. 3. P. 427-435.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ ПЕРИЛЕНДИИМИДНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В., Зеленцов Д.О., Матейшина Ю.Г.

*Сургутский государственный университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный технический университет
petrova_juju@surgu.ru*

Перилендиимидные (PDI) красители – акцепторы известных органических полупроводниковых систем [1]. Их часто используют в органических фотовольтаических ячейках, в которых достигаются низкие значения ширины запрещенной зоны, однако PDI имеют большую склонность к самоагрегации. Сенсibilизированные красителями солнечные элементы являются отличным альтернативным источником электроэнергии. В качестве полупроводника в таких элементах используют диоксид титана (TiO_2). Преимущества его применения, по сравнению с другими материалами, – химическая стойкость, нетоксичность и невысокая стоимость. Главной же его особенностью является значительная фотоактивность.

В работе применили метод поверхностного молекулярного импринтинга [2] для создания пленок на поверхности наночастиц TiO_2 с отпечатками перилендиимидных красителей: 1-Н-пирроло- N,N' -бис(3-пентил) перилен-3,4,9,10-бис-(ди-карбоксимид)-5-гексил-11-1Н-1,2,3-триазол-1-ил-пентановой кислоты (PDI-Taz- C_5OON), N,N' -бис(3-пентил) перилен-3,4,9,10-бис(дикарбоксимид) (EP-PDI) и N,N' -диметил-3,4,9,10-перилендикарбоксимид (Me-PTCDI), обладающих акцепторными свойствами. Молекулярно-импринтированные композиты получали золь гель методом с использованием буюксида титана в качестве прекурсора с соотношением прекурсор:темплат от 1:81 до 1:445.

Для характеристики композитов использовали методы лазерной дифракции, инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрический анализ. Например, средний диаметр частиц EP-PDI композита составил от 3 до 9 мкм. На ИК-спектрах идентифицированы полосы валентных колебаний алифатических и ароматических C-N связей, а также валентных колебаний карбонильной и двойной связей. Кроме того, в случае молекулярно-импринтированных образцов (PDI-МИП@ TiO_2) наблюдали полосы колебаний валентные колебания N=N триазола и C-N связей имидной группы. Дифференциальный термический анализ проводили в окислительной среде (воздух). В области 454-472°C наблюдали экзотермический максимум, который можно объяснить окислительной деструкцией красителя.

Ширина запрещенной зоны, найденная методом спектроскопии диффузного отражения для непрямозонного полупроводника [3], наиболее эффективно снижается на 0.03 эВ для Me-PTCDI- и EP-PDI-МИП@ TiO_2 , что определяет батохромный сдвиг поглощения в видимую область на ~4 нм. Сорбционная емкость после отмычки образцов этанолом достигает 0.75 мкмоль/г PDI-Taz- C_5OON , а

после прокаливания при 400°C – 1.8 мкмоль/г EP-PDI. При этом молекулярно-импринтированный (МИП) материал повторно связывает в 2 раза больше PDI-Taz-C₅ООН, чем неимпринтированный (НИП).

Список литературы

1. Zhan C., Yao, J. More than Conformational “Twisting” or “Coplanarity”: Molecular Strategies for Designing High-Efficiency Nonfullerene Organic Solar Cells // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 1948-1964.
2. Huang Z., Zhang Z., Xia Q., Li C., Yun Y. Surface molecularly imprinted polymer microspheres based on nano-TiO₂ for selective recognition of kaempferol // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. Art. 44888.
3. Lopez R., Gomez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 61. P. 1-7.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ВИСМУТА ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Тимакова Е.В., Мищенко К.В.

Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

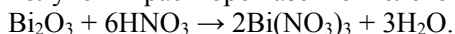
E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

Мировое потребление висмута составляет 17–21 тысяч тонн в год, при этом порядка 77 % висмута используется в виде соединений [1]. Слоистые соединения на основе оксида висмута (титанаты, ниобаты, силикаты, германаты, ванадаты, ферриты, молибдаты и др.) обладают акустическими, сцинтилляционными, сверхпроводящими, каталитическими, сегнето- пьезо-, фото-, магнитоэлектрическими свойствами, что позволяет использовать их в материаловедении для многоцелевого применения [2]. При этом функциональные материалы на основе оксида висмута моноклинной модификации получают обычно по твердофазной технологии, что требует использования оксида висмута с высокой реакционной способностью.

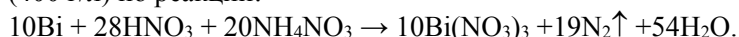
Получают соединения висмута из металла марки Ви1 (не менее 98,0 % Vi) путем растворения гранул металла в азотной кислоте. При этом стадия приготовления растворов связана с выделением азотной кислоты в газовую фазу в виде токсичных оксидов азота, а реакция растворения имеет следующий вид:



Показана целесообразность получения растворов различных солей висмута из металла путем его предварительного окисления до Vi₂O₃ с последующим растворением оксида в различных минеральных кислотах. Окисление висмута осуществляли путем введения в его расплав 20 % оксида висмута, нитрата аммония или карбоната натрия при (350±50) °С и перемешивании с последующим повышением температуры процесса до (400–600) °С. При этом удается устранить выделение оксидов азота на стадии получения растворов азотнокислого висмута, т.к. растворение протекает по уравнению:



Выделение в газовую фазу оксидов азота может быть устранено также при растворении металлического висмута в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л в присутствии нитрата аммония (400 г/л) по реакции:



При этом удается снизить выделение в газовую фазу оксидов азота с 66,0 % до менее 0,01 % и использовать на стадии растворения висмута раствор нитрата аммония, получаемый в процессе гидролитической очистки висмута.

Исследован процесс получения оксида висмута из металлического висмута путем переработки азотнокислых растворов. Растворение висмута в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л проводили в присутствии нитрата аммония с концентрацией 325–558 г/л. Последнее позволяет получать растворы с содержанием висмута 415–450 г/л. Висмут осаждали из данных растворов в результате их разбавления в 10 раз водой при температуре (60±3) °С в виде соединения состава [Vi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O с последующим переводом его при промывке водой в соединение состава [Vi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O,

сушкой осадка при 100 °С и прокаливанием его до оксида квалификации «осч» при (630±30) °С. При данных условиях висмут осаждается в виде хорошо окристаллизованного соединения состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое представляет собой сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером в базисной плоскости 1–5 мкм и толщиной 1–3 мкм (рис. 1а). При промывке осадка водой он полностью переходит в результате гидролиза в оксогидроксонитрат состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по реакции $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$.

Получаемый при этом оксогидроксонитрат висмута, согласно данным электронной микроскопии, представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–50 мкм и толщиной порядка 1–5 мкм (рис. 1б). Удельная поверхность оксогидроксонитрата висмута составляет при этом 0,58 м²/г, а насыпная плотность 1,55 г/см³. Прокаливанием данного оксогидроксонитрата висмута при температуре (630±30) °С получен оксид висмута моноклинной модификации, частицы которого представляют собой сростки оплавленных зерен размером 10–30 мкм (рис. 1в). Размер зерен, составляющих сростки, 2–6 мкм. Удельная поверхность полученного оксида равна 0,52 м²/г, а насыпная плотность 1,90 г/см³.

С целью получения мелкокристаллического оксида висмута и устранения выделения в газовую фазу оксидов азота на стадии прокалывания основного нитрата рассмотрен вариант предварительного перевода оксогидроксонитрата висмута в основной карбонат в результате обработки раствором карбоната аммония при молярном отношении карбоната аммония к основному нитрату висмута, равном 0,55.

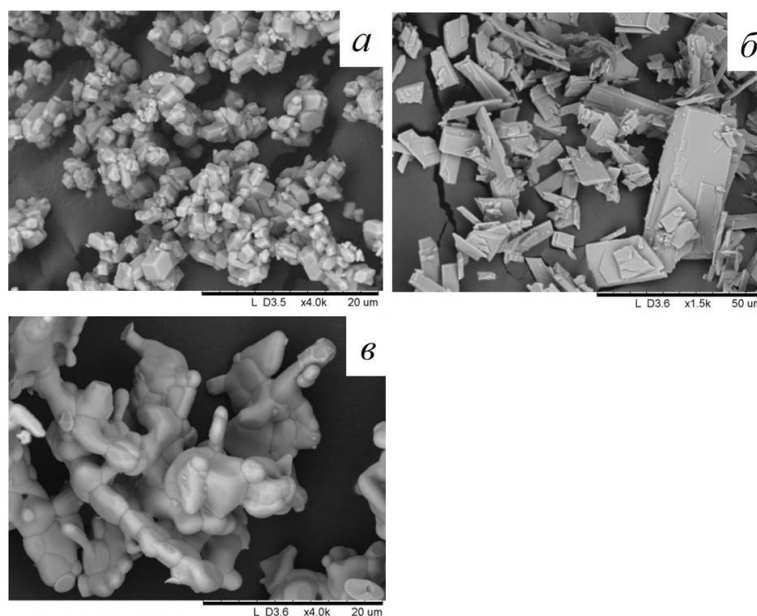


Рис. 1. Микрофотографии образцов оксогидроксонитратов висмута $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б), а также оксид Bi_2O_3 , полученный термическим разложением $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в)

В результате обработки оксогидроксонитрата висмута раствором карбоната аммония при $\text{pH} \geq 8$ имеет место замещение нитрат-ионов на карбонат-ионы с образованием основного карбоната состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ по реакции $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 3(\text{BiO})_2\text{CO}_3 + 5\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Прокаливанием данного основного карбоната висмута (рис. 2а) при температуре (380±20) °С в течение 5 ч получен оксид висмута, представляющий собой оплавленные пластинчатые кристаллы размером порядка 0,5 мкм (рис. 2б). Удельная поверхность полученного оксида висмута составляет 1,45 м²/г, а насыпная плотность 1,81 г/см³.

При обработке оксогидроксонитрата состава $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ раствором карбоната аммония также имеет место образование основного карбоната висмута по реакции:

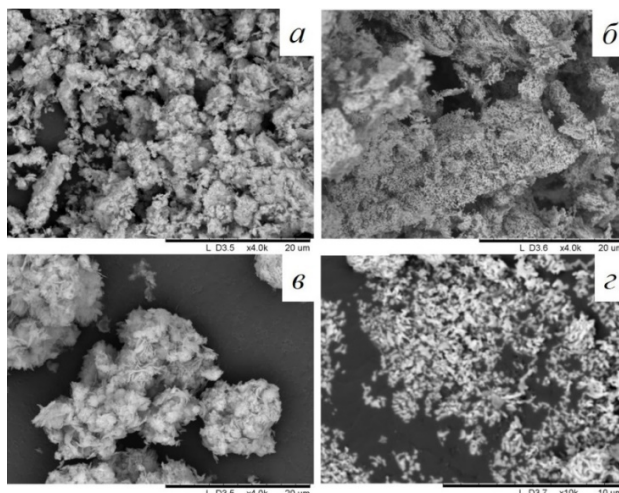
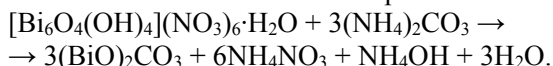


Рис. 2. Микрофотографии образцов основного карбоната висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (а, в), полученного обработкой $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ раствором карбоната аммония соответственно, а также оксида висмута, полученного термическим разложением данных образцов основного карбоната (б, г)

В результате прокаливания данного основного карбоната (рис. 2в) при $(380 \pm 20)^\circ\text{C}$ в течение 5 ч получен оксид висмута, представляющий собой оплавленные частицы размером 0,5–0,7 мкм (рис. 2г). Удельная поверхность оксида висмута в данном случае равна $4,40 \text{ м}^2/\text{г}$, а насыпная плотность $0,85 \text{ г}/\text{см}^3$.

Список литературы

1. Bismuth Market. Global Market Study on Bismuth: Supply to Remain Dominated By China during Forecast Period 2016-2024. Persistence Market Research. July, 2016.
2. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2001. 360 с.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Семькина Д.О., Шиндров А.А, Косова Н.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
rezepova_do@yahoo.com*

Современные исследования в области вторичных источников тока преимущественно направлены на поиск путей повышения плотности энергии, мощности и пожаробезопасности аккумуляторов. Перспективной технологией являются полностью твердотельные аккумуляторы, в которых жидкий электролит заменён на катионпроводящие твёрдые соли - твёрдые электролиты (ТЭ). Они являются негорючими, вследствие чего обладают повышенной безопасностью; имеют широкий диапазон рабочих температур (от -30 до $+100^\circ\text{C}$) и могут работать в паре с металлическим анодом, что позволяет повысить плотность энергии аккумулятора. В настоящее время активно изучаются как твердотельные литий-ионные аккумуляторы (ТЛИА) так и натрий-ионные (ТНИА). Принцип работы НИА аналогичен ЛИА и основан на обратимой (де)интеркаляции Na^+ в структуру электродных материалов. Основные причины

поиска альтернатив ЛИА – это финансовый и экологический аспекты. Достоинством натрия является его значительно большая распространенность в природе, что заметно снижает цены на сырьё.

Твёрдые электролиты обладают собственным окном электрохимической стабильности. Если рабочее напряжение твердотельного аккумулятора находится за пределами этой области, то электролит подвергается окислительно-восстановительному разложению. Так, например, ТЭ на основе сульфидов подвергаются разложению при 2,0-2,5 В отн. Li^+/Li и не могут быть использованы в паре с высоковольтными катодными материалами, такими как LiCoO_2 или $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$. Поэтому поиск подходящих пар электродный материал – твердый электролит является важной задачей в разработке ТЛИА.

Расчёты энергии реакции разложения электролита на межфазной границе (Рис. 1) показывают, что в наименьшей степени разложение ТЭ реализуется при использовании полианионных катодных материалов ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и др.) совместно с полианионным ТЭ $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$. Таким образом, из соображений химической стабильности для изучения в качестве катодных материалов ТЛИА и ТНИА были выбраны натрий- и литийсодержащие полианионные катодные материалы на основе смешанных фосфатов ванадия и ионов щелочных металлов: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Материалы обладают прочной каркасной структурой и относятся к НАСИКОН-подобным. Их среднее рабочее напряжение составляет 3,8 и 3,4 В соответственно, что находится в пределах окна стабильности фосфатных твёрдых электролитов.

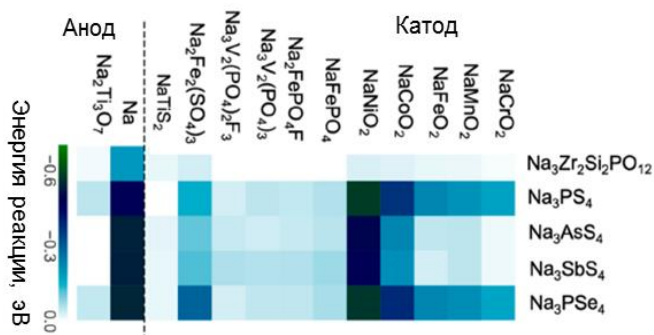


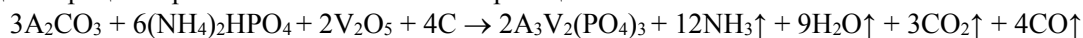
Рис. 1. Рассчитанные энергии разложения твёрдых электролитов на межфазной границе с различными электродными материалами [1]

Известно, что контакт ТЭ с поверхностью катодных материалов с высокой электронной проводимостью (композиции с углеродом) будет способствовать их разложению [1]. С другой стороны, размер частиц катодного материала сильно влияет на межфазный контакт и электрохимические характеристики. Чем меньше размер частиц, тем выше электронная проводимость при сохранении высокой ионной проводимости, что приводит к более быстрой кинетике и более высокому коэффициенту использования катодного материала [1].

В связи с этим, первостепенное значение имеет оптимизация состава, условий синтеза и морфологии частиц композиционных катодных материалов с использованием минимального количества электропроводящего углерода при сохранении высоких электрохимических характеристик катода. Таким образом, целью настоящей работы стала разработка подходов к синтезу Li- и Na-содержащих композиционных катодных материалов с каркасной структурой $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Известно несколько основных методов синтеза электродных материалов: гидротермальный, сольватермальный, золь-гель и твердофазный. Наиболее простым в реализации является твердофазный метод, благодаря чему он был выбран в настоящей работе. Реакционная смесь подвергалась предварительной кратковременной механической активации (МА), позволяющей значительно снизить температуру и время последующей термической обработки, и как следствие, обеспечить получение продукта в высокодисперсном состоянии. Полученные образцы изучали методами порошковой рентгеновской дифракции с уточнением структур по методу Ритвельда, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, гальваностатического электрохимического циклирования.

Для получения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ был использован карботермический подход, включающий взаимодействие реагентов в твердой фазе с одновременным восстановлением V^{+5} до V^{+3} углеродом, что является экономически выгодным, поскольку V_2O_5 – наиболее доступное соединение ванадия. Процесс протекает в соответствии с реакцией:



Избыток углерода расходуется на создание высокопроводящей углеродной матрицы и зависит от соотношения CO_2/CO , которое в свою очередь зависит от температуры отжига. Количество углерода в реакционной смеси варьировали с целью установления минимально необходимого для восстановления V_2O_5 . Для регулирования пористости продукта варьировали прекурсоры фосфора и натрия.

Было показано, что наличие углерода в реакционной смеси дополнительно предотвращает рост кристаллитов в ходе МА и отжига и обеспечивает получение порошков субмикронных размеров. Кроме того, при таком подходе электропроводящее углеродное покрытие на поверхности частиц катодного материала образуется *in situ* в ходе синтеза (Рис. 2а). По результатам СЭМ, образцы обладают неоднородной пористой морфологией; средний размер первичных частиц составил порядка 200-300 нм.

Образцы показывают устойчивое электрохимическое циклирование в полуячейках с металлическими Li и Na анодами. Обратимая разрядная ёмкость $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ составила 112 мАч/г, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ – 100 мАч/г.

Особенностью $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ является электрохимическая активность пары $\text{V}^{+3}/\text{V}^{+2}$ в низковольтной области, что позволяет использовать данные материалы не только в качестве катодов, но и в качестве анодов. Как следствие, появляется возможность конструировать симметричные и полусимметричные электрохимические ячейки. На Рис. 2б приведены зарядно-разрядные кривые циклирования полусимметричной ячейки $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 // \text{LiPF}_6 // \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Такая ячейка показала довольно устойчивое циклирование; обратимая разрядная ёмкость составила 50 мАч/г.

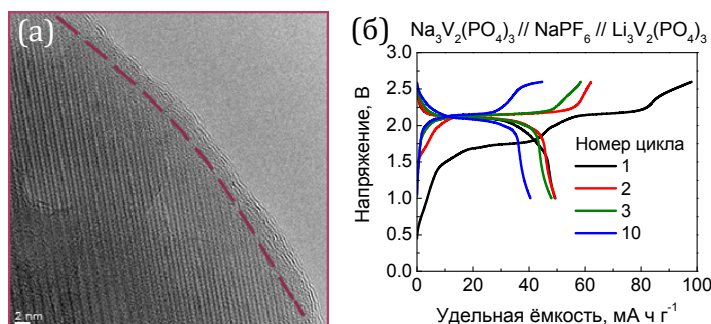


Рис. 2. (а) – микрофотография ПЭМ высокого разрешения $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с углеродным покрытием, полученного методом карботермического восстановления, (б) – циклирование полусимметричной электрохимической ячейки с фосфатами ванадия-натрия и ванадия-лития в качестве электродов

Таким образом, в ходе настоящей работы было установлено влияние количества углерода и состава реакционной смеси на морфологию, фазовый состав и электрохимические свойства композиционных катодных материалов на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Показана возможность их применения в симметричных и полусимметричных полностью фосфатных электрохимических ячейках различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №22-43-02028.

Список литературы

1. Banerjee A., Wang X., Fang C., Wu E. A., Meng Y. S. Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes // Chemical reviews. – 2020. – Vol. 120. – P. 6878-6933.

СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ И ОКСИФТОРИДОВ С РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ КАМЕННОЙ СОЛИ

Мищенко К.В., Криницына А.А., Косова Н.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского Отделения Российской академии наук
Новосибирский государственный университет
mishenko.k@solid.nsc.ru*

В настоящее время во всем мире растёт спрос на высокоэнергоемкие аккумуляторы. Исследования последних лет показали возможность использования в качестве катодных материалов оксидов $Li_xM_1(M_2)_yO$ с разупорядоченной структурой каменной соли (DRX) с удельной емкостью 300 Ач/кг [1]. Для повышения плотности энергии и устойчивости при длительном циклировании катодных материалов проводится частичное замещение O^{2-} на ионы F^- . Известно, что фтор плохо растворяется в упорядоченных оксидах, однако хорошо растворяется в DRX оксидах с разупорядоченной структурой. В данной работе проведено сравнительное исследование кристаллической и локальной структуры на электрохимические характеристики оксидов и оксифторидов $Li-Mn-Nb-O(F)$.

Образцы с общей формулой $Li_{1+x}Mn_{1-2x+0,5y}Nb_{x-0,5y}O_{2-y}F_y$ с $x = 0,20, 0,25, 0,30$ и $y = 0, 0,05, 0,10, 0,15$ (далее, L1,2F0, L1,2F5, L1,2F10, L1,25F0, L1,25F5, L1,25F10, L1,3F0, L1,3F5, L1,3F10) были получены с применением предварительной механической активации (МА) с использованием планетарной мельницы АГО-2 и последующим отжигом при температуре $950^\circ C$ в атмосфере Ag . Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и гальваностатического циклирования в диапазоне напряжений 1,5-4,8 В со скоростью C/40.

Данные РФА свидетельствуют об образовании однофазных и хорошо окристаллизованных оксидов и оксифторидов с разупорядоченной структурой каменной соли и пр. гр. $Fm-3m$ (Рис. 1). Параметры решетки, уточненные методом Ритвельда, представлены в Табл. 1 и коррелируют с приведенными в литературе данными [1]. С увеличением концентрации фтора в образцах параметр решетки уменьшается вследствие разницы ионных радиусов кислорода и фтора, а с повышением содержания Li - увеличивается.

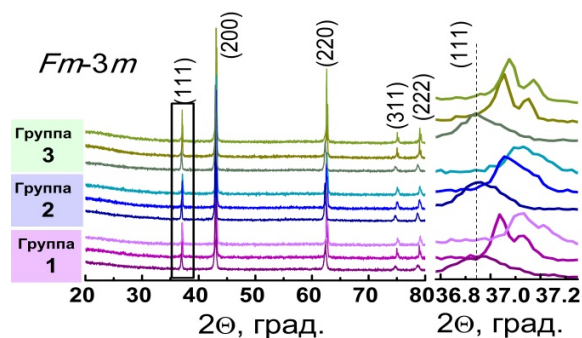


Рис. 1. Рентгенограммы составов оксидов и оксифторидов из групп 1, 2, 3, представленных в табл. 1 (а), а также область 2θ (111) рефлексов (б)

Таблица 1. Параметры решетки образцов, размеры ОКР и средние размеры частиц D_{50}

Группа	Образец	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$R_{wp}, \%$	GOF	ОКР, нм	$D_{50}, \text{мкм}$
1	L1,2F0	4,2028(1)	74,24	4,38	1,20	31	3,0
	L1,2F05	4,1872(5)	73,24	3,68	1,39	102	17,0
	L1,2F10	4,1840(1)	73,41	3,54	1,29	56	17,0
2	L1,25F0	4,2031(2)	74,25	3,94	1,06	41	3,5
	L1,25F05	4,1885(6)	73,48	4,23	1,86	49	16,1

	L1,25F10	4,1873(1)	73,41	3,69	1,46	48	16,1
3	L1,3F0	4,2038(2)	74,29	4,27	1,09	40	3,7
	L1,3F05	4,1854(4)	73,32	5,22	2,60	144	15,8
	L1,3F10	4,1832(5)	73,20	5,07	2,56	146	16,1

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанные с помощью уравнения Шеррера, имеют максимальные значения для образцов L1,3F5 и L1,3F10 с наибольшим содержанием Li и F. Результаты СЭМ свидетельствуют об образовании частиц произвольной формы со средним размером (D_{50}) частиц 3,0-3,7 мкм для оксидов и 15,8-17,0 мкм для оксифторидов (рис. 2а). Для увеличения электронной проводимости были получены композиты с углеродом с использованием МА. При этом значения D_{50} уменьшаются до 0,9-2,8 мкм для всех образцов. В качестве примера на рис. 2а (вставка) представлено распределение частиц по размерам для образца L1,25F10/С, механически обработанного углеродом.

Известно, что для оксидов, содержащих Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$, $S=2$) отсутствует парамагнитный сигнал на спектрах ЭПР. Однако для всех синтезированных образцов наблюдаются широкие линии Лоренцевой

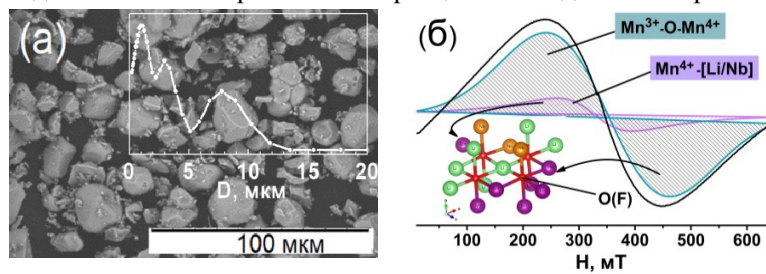


Рис. 2. Изображение СЭМ образца L1,25F10 (вставка - распределение частиц по размерам L1,25F10/С) (а) и спектр ЭПР образца L1,3F10 (б)

формы с максимумом поглощения при ~ 350 мТл и g фактором ~ 2 (рис. 2б). Причиной появления широкого сигнала является возникновение непрямого обменного взаимодействия между ионами Mn присутствующими в системе в различной степени окисления [2]. Интенсивность сигнала соответствует степени кластеризации ионов Mn, которые изолированы от остального каркаса диамагнитными ионами [3]. Количество парамагнитных центров (п.ц.) уменьшается с уменьшением содержания Mn в образцах. Наименьшая интегральная интенсивность сигнала ЭПР для образца L1,3F10 свидетельствует о минимальном содержании п.ц., которое составляет 0,22 ат.% от общего содержания Mn. На рис. 2б показано разложение широкого несимметричного ЭПР-сигнала с шириной линии между точками максимального наклона $\Delta H_{max} \sim 226$ мТл. Линия представляет собой суперпозицию двух состояний Mn, соответствующих релаксации спиновой системы $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ и ионов Mn^{4+} в диамагнитном $[Li^+/Nb^{5+}]$ окружении [2]. Появление узкого сигнала связано с увеличением в образце избытка Li на 30%. Однако из соотношения интегральных интенсивностей широкого и узкого сигналов следует, что количество кластеров в образце L1,3F10 значительно больше, чем ионов Mn^{4+} .

Из сравнения данных гальваностатического циклирования образцов трех групп с одинаковым количеством F (y) наблюдается увеличение разрядной емкости (рис. 3) за счет избытка лития и образования большего количества связей Li-O-Li, а также включения в работу анионной редокс пары O_2^{2-}/O^- [4]. Более значительное падение емкости при циклировании оксидов по сравнению с оксифторидами свидетельствует о необратимой реакции окисления O^{2-} с выделением его из решетки в виде O_2 . Для образцов первой группы разрядная емкость близка к теоретической только за счет вклада редокс пары Mn^{3+}/Mn^{4+} (118, 184, 193 мАч/г для $y=0, 0,05, 0,10$).

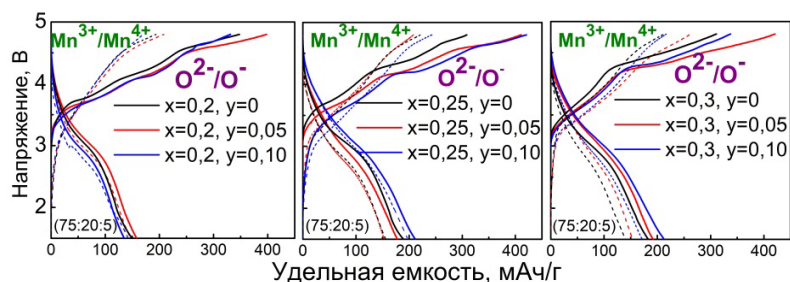


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые оксидов и оксифторидов с общей формулой $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-2x+0.5y}\text{Nb}_{x-0.5y}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$. Пунктирные линии соответствуют второму циклу

С избытком Li (группы 2, 3) увеличивается и мольная доля диамагнитного Nb, что приводит к изолированию отдельных кластеров, тем самым прерывая миграционный путь ионов Li [3]. С другой стороны, уменьшается и мольная доля Mn, который обеспечивает электрохимическую стабильность. Компромисс может быть достигнут при более высоком фторировании ($y=0,10$) и оптимальным содержанием Li ($x \geq 0,25$), при этом вклад в общую емкость вносит и редокс пара $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$.

Таким образом, допирование литий-избыточных (>25% Li) DRX оксидов фтором (>0,10) улучшает их емкость и циклируемость, увеличивает порог перколяции и подавляет реакцию окисления O^{2-} с выделением в виде O_2 из решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 21-73-20064.

Список литературы

1. Cle'ment R. J., Lun Z., Ceder G. Cation-disordered rocksalt transition metal oxides and oxyfluorides for high energy lithium-ion cathodes // *Energy Environ. Sci.* – 2020. – V. 13. – P. 345-373
2. Stoyanova R., Gorova M., Zhecheva E. EPR of Mn^{4+} in spinels $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 0.1$ // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – V. 61(4). – P. 609-614
3. Semykina D. O., Morkhova Ye. A., Kabanov A. A., Mishchenko K. V., Slobodyuk A. B., Kirsanova M. A., Podgornova O. A., Shindrov A. A., Okhotnikov K. S., Kosova N. V. Effect of transition metal cations on the local structure and lithium transport in disordered rock-salt oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – V. 24. – P. 5823-5832
4. Lun Z., Ouyang B., Cai Z., Clément R. J., Kwon D.-H., Huang J., Papp J. K., Balasubramanian M., Tian Y., McCloskey B. D., Ji H., Kim H., Kitchaev D. A., Ceder G. Design principles for high-capacity mn-based cation-disordered rocksalt cathodes // *Chem.* – 2020. – P. 153-168

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ EU-СОДЕРЖАЩИХ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ МОНОКЛИННОЙ ФАЗЫ Y_2O_3 С УЛУЧШЕННЫМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Костюков А.И., Нашивочников А.А., Панченко В.Н.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук»
ant.kostyukov@mail.ru*

В последнее время все больше внимания уделяется изучению люминесцентных наночастиц в связи с качественным и количественным изменением их свойств по сравнению с крупнокристаллическими аналогами [1]. При этом для некоторых приложений, необходимо получение именно наноразмерных люминофоров [2]. Например, в дисплеях с высоким разрешением и в технологиях биовизуализации требуется уменьшение размеров частиц люминофора. Однако в наноструктурной форме эффективность излучения таких люминофоров резко уменьшается, поэтому разработка нанолюминофоров с высоким квантовым выходом остается большой научной и практической проблемой.

В настоящее время одним из наиболее доступных и часто применяемых красных неорганических люминофоров является $Y_2O_3:Eu^{3+}$ на основе кубической фазы ($c-Y_2O_3$). Наряду с кубической фазой, Y_2O_3 может кристаллизоваться в моноклинной и гексагональной фазах. Данные по синтезу и люминесцентным характеристикам люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$ на основе моноклинной фазы ($m-Y_2O_3$) весьма ограничены по сравнению с обширной литературой по кубической структуре. Ранее мы синтезировали и показали, что люминесцентные характеристики $m-Y_2O_3:Eu^{3+}$ значительно отличаются от $c-Y_2O_3:Eu^{3+}$ в лучшую сторону, а именно он обладает улучшенными цветовыми координатами по сравнению со стандартными красными люминофорами [3, 4].

Цель работы заключалась в оптимизации условий приготовления нанолюминофора, легированного Eu^{3+} , на основе $m-Y_2O_3$ для повышения квантового выхода фотолюминесценции.

Изучено влияние кислорода при испарении на морфологию, структуру и фотолюминесцентные свойства наночастиц $m-Y_2O_3:Eu^{3+}$. На рис. 1 показана СЭМ снимок полученного нанолюминофора и его моноклинная кристаллическая структура. Видно, что наночастицы имеют средний размер около 20 нм. Добавление кислорода при испарении приводит к значительному увеличению квантового выхода фотолюминесценции с 25% до 36%.

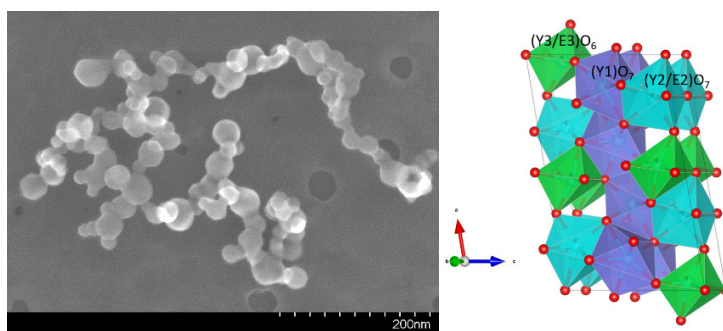


Рис. 1. Снимок СЭМ и кристаллическая структура $m-Y_2O_3:Eu^{3+}$

С помощью широкого спектра физико-химических методов анализа изучено влияние температуры отжига в диапазоне 250-750 °С свеже синтезированного нанолюминофора $m-Y_2O_3:Eu^{3+}$ на квантовый выход, морфологию, структуру, оптические и фотолюминесцентные свойства. Показано, что высокий квантовый выход более 60% при возбуждении на длине волны 395 нм, может быть достигнут путем добавления кислорода при лазерном синтезе и последующей термообработкой $m-Y_2O_3:Eu^{3+}$ на воздухе при 750 °С. При таком отжиге происходит уменьшение концентрации дефектов, в том числе кислородных вакансий, удаление тушителей фотолюминесценции и увеличение кристалличности образцов.

На рис. 2 приведен спектр фотолюминесценции $m-Y_2O_3:Eu^{3+}$, после отжига на воздухе при 750 °С. Наблюдаемые полосы в спектрах $m-Y_2O_3:Eu^{3+}$ относятся к переходам с $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-2$). Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ доминирует в спектре и ответствен за красное свечение полученного нанолюминофора.

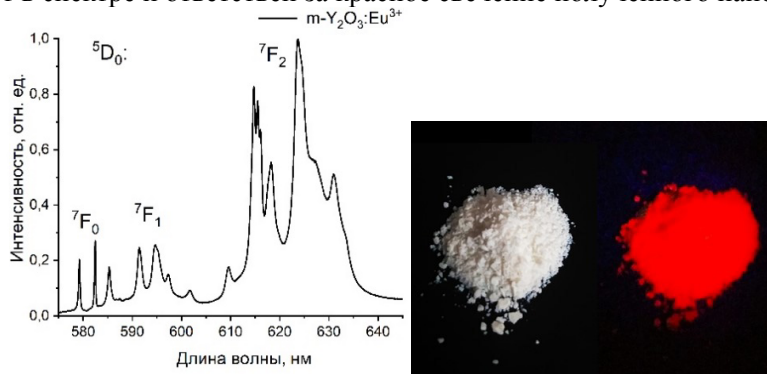


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции $m-Y_2O_3:Eu^{3+}$ и фотографии нанолюминофора без облучения и после облучения светом с длиной волны 395 нм

Рассчитанные цветовые координаты (0.659, 0.332), высокая чистота цвета (более 96%) и высокий абсолютный квантовый выход фотолюминесценции указывают на возможность использования полученного наноломинофора в многочисленных люминесцентных приложениях.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты № АААА-А21-121011390009-1 и № АААА-А21-121011490008-3) и гранта РФФИ No. 19-32-60027.

Список литературы

1. Berends A.C., Haar M.A., Krames M.R. YAG:Ce³⁺ Phosphor: From Micron-Sized Workhorse for General Lighting to a Bright Future on the Nanoscale // Chem. Rev. – 2020. – №120. – P. 13461–13479.
2. Jadhav A. P., Pawar A. U., Palc U., Kang Y. S. Red emitting Y₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors with >80% down conversion efficiency // J. Mater. Chem. C. – 2014. – №2. – P. 496 – 500.
3. Kostyukov A.I., Snytnikov V.N., Snytnikov V.I. et al. Luminescence of monoclinic Y₂O₃:Eu nanophosphor produced via laser vaporization // Optical Materials. – 2020.– №104 (109843). – P.1–5.
4. Kostyukov A.I., Panchenko V.N., Rakhmanova M.I. et al. Optical properties of composites based on polyethylene and monoclinic Y₂O₃:Eu³⁺ nanoparticles // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – №273 (125140). – P.1–8.

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ LiFePO₄

Коренева О.А., Зима Т.М.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный технический университет
e-mail: lisi.hook@mail.ru*

Литий железо фосфат (LiFePO₄, LFP) относят к одному из наиболее перспективных и безопасных катодных материалов для разработки и создания перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов [1-3]. Это соединение характеризуется высокой химической устойчивостью при нагревании, позволяющей выдерживать большое количество зарядно-разрядных циклов без значительного изменения удельных характеристик, высокой теоретической емкостью (170 мА·ч/г), невысокой стоимостью исходного сырья, низкой токсичностью. Несмотря на успешную коммерциализацию материала в промышленном масштабе, низкие значения электронной и литий-ионной проводимости, которые связаны со скоростью зарядки и низкотемпературными характеристиками, а также низкая насыпная плотность, ведущая к увеличению объема батарей, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к современным катодным материалам.

С целью преодоления этих ограничений и улучшения электрохимических характеристик материала в последние годы разрабатываются новые подходы к синтезу частиц LFP путем их нанокристаллизации [2, 3].

В настоящей работе сообщается о низкотемпературном сольвотермальном синтезе высококристаллизованных наночастиц LFP с контролируемой морфологией. Целью данной работы было изучение условий образования наноразмерных и наноструктурированных частиц LFP при сольвотермальной обработке реагентов. В качестве исходных реагентов были выбраны FeSO₄·7H₂O, (NH₄)₂HPO₄, LiOH·H₂O и аминотерефталевая кислота (АТФК); в качестве растворителей – глицерин, изопропанольно-глицериновая смесь (3:1) и изопропанол. Для формирования углеродсодержащих слоев на поверхности частиц LFP использовался водный раствор сахарозы. Продукты синтеза до и после прокаливания в атмосфере очищенного аргона/вакуума при 550 °С охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), ИК- и КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), элементного энергодисперсионного анализа (ЭДС).

Результаты проведенных исследований показали, что фазовый состав высушенных при 80 °С осадков, образующихся в результате сольвотермальной обработки реагентов в глицерине при 180 °С в

течение как 12, так и 24 ч, соответствует орторомбической фазе LiFePO_4 с пространственной группой симметрии $Pnma$ (ICDD, карта № 83-2092). Прокаливание высушенных порошков при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона (либо в вакууме) не приводит к изменению фазового состава продуктов. Согласно данным ИК-спектроскопии, в ИК-спектре присутствуют полосы при $544, 583, 632$ и 648 см^{-1} , обусловленные колебаниями связей O-P-O с асимметричным изгибом. Кроме этого, в ИК-спектре регистрируются полосы при 947 и 970 см^{-1} , относящиеся к симметричному валентному колебанию P-O связи PO_4^{3-} групп, и три полосы при $1060, 1098$ и 1138 см^{-1} , относящиеся к асимметричным валентным колебаниям P-O связи. Показано, что в области $500\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, для исходных и прокаленных при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в аргоне/вакууме образцов, изменений в количестве полос, их интенсивности и ширины, не наблюдается. По данным электронной микроскопии, при 12-ти часовом сольвоотермальном синтезе кристаллизуются наночастицы LFP (рис. 1а), длина которых достигает $\sim 150\text{ нм}$, а ширина варьируется в

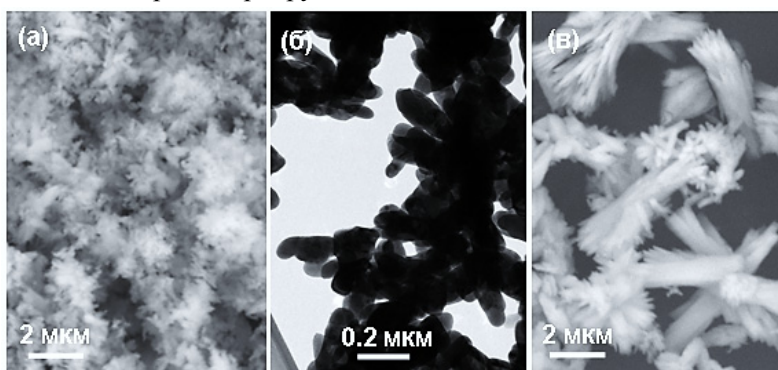


Рис. 1. Типичные СЭМ и ПЭМ изображения высушенных порошков, полученных при сольвоотермальном синтезе в течение 12-ти (а, б) и 24-х (в) часов при $180\text{ }^\circ\text{C}$

диапазоне от 50 до 100 нм (рис. 1б). Эти частицы имеют преимущественно овальную форму. Детальное изучение их микроструктуры с наблюдаемыми межплоскостными расстояниями, показало, что первичные нанокристаллы LFP разориентированы и имеют разные направления преимущественного роста. Это ведет к образованию многочисленных дефектов на границах зерен. Увеличение времени сольвоотермального синтеза приводит к образованию иерархически структурированных частиц, имеющих преимущественно гантелеподобную форму (рис. 1в). В КР-спектре таких, прокаленных при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме, образцов наблюдаются две широкие полосы в области $1300\text{--}1600$ и $1750\text{--}2300\text{ см}^{-1}$. Интенсивность этих полос заметно увеличивается после пропитки порошка LFP водным раствором сахарозы с последующим прокаливанием при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что метод сольвоотермального синтеза позволяет получать высоко окристаллизованные наночастицы LFP с контролируемой морфологией. Контроль морфологии и размера частиц осуществляется посредством изменения условий проведения синтеза. Образующийся в результате низкотемпературной нанокристаллизации материал можно успешно использовать для разработки и создания нового поколения перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 20-58-53055)

Список литературы

1. Gong C., Xue Z., Wen S., Ye Y., Xie X. Advanced carbon materials/olivine LiFePO_4 composites cathode for lithium ion batteries // J. Power Sources. – 2016. –V. 318. – P. 93-112.
2. Zhang B., Wang S., Li Y., Sun P., Yang C., Wang D., Liu L. Review: Phase transition mechanism and supercritical hydrothermal synthesis of nano lithium iron phosphate // Ceram. International. – 2020. –V. 46. –P. 27922–27939.
3. Alsamet M. A.M.M., Burgaz E. Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO_4 by using consecutive combination of sol-gel and hydrothermal methods // Electrochimica Acta. – 2021. –V. 367. – Article 137530.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЛИТЬЕВОГО ПОЛИУРЕТАНА

Вентлянд Е.П., Горбунов Ф.К., Фаина А.А., Михайленко М.А.

Новосибирский государственный технический университет, Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
katerina.ventlyand@mail.ru

Полиуретановые эластомеры являются универсальными материалами. Эти материалы сочетают в себе долговечность и прочность металлов с эластичностью резины, что делает их пригодными для замены металлов, пластмасс и резины в некоторых инженерных изделиях. Наибольший практический интерес представляют полиуретановые эластомеры, которые характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру, износостойкости, хорошими диэлектрическими свойствами и устойчивостью к внешним воздействиям, в том числе ультрафиолетовому (УФ) и ионизирующему излучениям.

Одним из перспективных направлений в исследовании материалов является создание новых изделий с использованием модифицирующих добавок на основе полимерных матриц и наноразмерных неорганических наполнителей. Особую актуальность приобретают исследования по созданию высокопрочных полимерных наноматериалов, соответствующих экологическим требованиям, изготавливаемые по энергосберегающим технологиям. Так в работе [1] авторы рассматривают модифицирование полиуретанов низкотемпературного отверждения наноматериалами на основе SiO₂, модифицированных оксидами металлов, положительно влияющее на характеристики композитов.

Перед использованием многие полимерные изделия и компоненты для их получения подвержены длительному хранению, поэтому необходимо обеспечивать условия, исключающие изменение свойств материалов [2]. Согласно литературным данным, практически отсутствуют исследования, направленные на изучение изменений свойств полимерных материалов в процессе их хранения, поэтому это направление является актуальным.

В настоящей работе образцы литьевого полиуретана (ЛПУ) получали на основе отвердителя «МОСА» и преполимера «СКУ ПФЛ-100», которые были изготовлены за месяц (1) и за год (2) до синтеза композитов. В качестве модифицирующей добавки был выбран нанодисперсный диоксид кремния «Tarkosil®» (Т-100) [3], которая вводилась в количестве 0,005 масс. % в преполимер «in situ» на стадии смешения исходных компонентов синтеза [4]. Образцы до и после воздействий (ионизирующее и УФ излучения) испытывались по ГОСТ на твёрдость, прочность и относительное удлинение при растяжении.

В ходе выполнения работы были получены образцы исходного и модифицированного ЛПУ наночастицами диоксида кремния. Проведено исследование влияния длительного хранения (12 месяцев) исходных компонентов смеси на эксплуатационные свойства полимерных композитов в результате воздействия ионизирующего и УФ излучений.

Физико-механические характеристики образцов ЛПУ на основе преполимеров СКУ ПФЛ-100 разных партий представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технические характеристики композиционного материала

№	Компоненты	Содержание модификатора, масс. %	Твёрдость, Шор А	Предел прочности при растяжении, МПа (Н/мм ²)	Относительное удлинение при растяжении ЛПУ, %
1	1	–	92,6±0,5	23,2±2,6	382,0±190,2
2	2	–	94,1±0,5	26,7±2,9	442,2±42,3
3	2	0,005	94,5±0,5	27,6±2,8	418,3±43,8

Из данных таблицы 1 видно, что в результате модифицирования ЛПУ происходит улучшение его эксплуатационных характеристик относительно немодифицированных материалов: твёрдость на 2 %, прочность при растяжении на 13 %, относительное удлинение на 9,5 %. Изменение свойств композитов происходит в результате структурной перестройки полимерной матрицы [5].

Сравнительный анализ характеристик модифицированных композиционных материалов и без добавления Т-100 представлен в таблицах 2 и 3.

Определено, что в результате воздействия ионизирующего излучения происходит увеличение прочности при растяжении до 30 % и относительного удлинения до 65 % образцов, изготовленных на основе компонентов (2). При этом воздействие ионизирующего излучения практически не влияет на прочностные характеристики образцов, изготовленных на основе компонентов (1). Вероятно, при хранении исходных компонентов синтеза ЛПУ NCO-группы в преполимере взаимодействуют с влагой в воздухе с последующим образованием мочевиновых групп, что приводит к снижению прочности при растяжении с 26,7 до 23,2 МПа, а также к структурированию макромолекул при воздействии ионизирующего излучения. При этом не наблюдается сильного межмолекулярного взаимодействия, что приводит к высоким показателям относительного удлинения (более 600 %) (табл. 2).

Таблица 2. Физико-механических характеристик полимерных материалов при воздействии ионизирующего излучения

№	Свойство	Компо- ненты	Исходное значение	Ионизирующее излучение, Гр			
				500	1000	1500	2000
1	Твердость, Шор А	1	92,6	95,3	94,4	94,9	94,9
		2	94,5	94,3	94,3	94,8	95,2
		2*	92,7	94,4	94,6	94,4	94,3
2	Предел прочности при растяжении, МПа (Н/мм ²)	1	23,2	30,6	30,2	27,8	30,1
		2	26,7	26,9	26,9	28,3	25,5
		2*	27,6	27,6	25,6	25,8	24,8
3	Относительное удлинение при растяжении, %	1	382,0	622,0	627,4	559,3	629,0
		2	442,2	552,4	535,9	588,7	511,2
		2*	418,3	551,2	538,9	561,2	542,2

*модифицированные добавкой Т-100 в количестве 0,005 масс. %

Таблица 3. Физико-механических характеристик полимерных материалов при УФ воздействии

№	Свойство	Компо- ненты	Исходное значение	УФ излучение (140 Вт/м ²), ч			
				20	60	80	100
1	Твердость, Шор А	1	92,6	94,2	95,3	93,9	95,7
		2	94,5	95,3	95,4	95,6	95,9
		2*	92,7	95,5	92,4	94,4	95,4
2	Предел прочности при растяжении, МПа (Н/мм ²)	1	23,2	24,6	26,2	28,3	29,2
		2	26,7	27,5	27,7	28,0	29,5
		2*	27,6	30,3	29,7	30,2	25,7
3	Относительное удлинение при растяжении, %	1	382,0	537,3	508,0	451,3	482,3
		2	442,2	426,0	421,3	440,0	452,0
		2*	418,3	465,0	523,7	503,0	455,7

*модифицированные добавкой Т-100 в количестве 0,005 масс. %

По табличным данным видно, что образцы ЛПУ на основе компонентов (2) более устойчивы к воздействию УФ излучения по сравнению с образцами на основе компонентов (1). При этом в результате УФ воздействия в течение 20 ч происходит увеличение относительного удлинения с 382 % до 537 % (табл. 3), а через 100 ч воздействия показатель удлинения снижается на 11 % в результате УФ-деструкции полимерной матрицы: обрыв цепей макромолекул с образованием окисленных низкомолекулярных соединений.

Показано, что введение в ЛПУ в количестве 0,005 % нанодисперсный диоксид кремния «Tarkosil®» (Т-100) не способствует значительному изменению физико-механических показателей композитов, а структурные изменения ЛПУ в результате воздействия УФ и ионизирующего излучений требует дополнительных исследований.

Список литературы

1. Карманов В. И., Терешатов В. В., Волкова Е. Р., Кондрашова Н. Б. Быстроотверждающиеся полиуретаны, модифицированные мезопористыми наноматериалами на основе диоксида кремния: статья // Перспективные материалы, 2013, № 10. с. 5-12.

2. ГОСТ ISO 2230-2013. Изделия резиновые. Руководство по хранению (с Поправкой = Rubber products. Guidelines for storage: введ. 2016-01-01 / принят Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии: офиц. издание. М.: Стандартиформ, 2016.

3. S. P. Bardakhanov, A. I. Korchagin, N. K. Kuksanov, A. V. Lavrukhin, R. A. Salimov, S. N. Fadeev, and V. V. Cherepkov. Materials Science and Engineering: B, 132.

4. Горбунов Ф.К., Полубояров В.А., Бердникова Л.К., Сапрыкин А.И., Кадимова А.В. Структура и эксплуатационные свойства литьевого полиуретана до и после модификации его керамическими наночастицами // Известия высших учебных заведений. технология легкой промышленности. Т. 38, № 4, 2017. с. 76-80.

5. Горбунов Ф.К., Полубояров В.А., Байкина Л.К., Волоскова Е.В. Влияние нанодисперсного корунда на прочностные характеристики литевых полиуретанов горячего отверждения // Перспективные материалы, №3, 2013. с. 71-76.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4,5,6,7-ТЕТРАФТОР-2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА ЗАМЕЩЕНИЕМ ФТОРА С-НУКЛЕОФИЛАМИ

Рейх Э.А., Макаров А.Ю.

*Новосибирский государственный технический университет, 630073, Россия,
Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20*

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, пр-т. акад. Лаврентьева, 9*

E-mail: reich2824@gmail.com

В настоящей работе впервые исследованы реакции 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазола (**1**) с С-нуклеофилами, представляющие собой новый метод синтеза его производных, перспективных в плане создания функциональных материалов для органической электроники [1; 2], а также синтеза разнообразных азотистых гетероциклов, включая обладающие перспективной биологической активностью [3; 4].

Реакция соединения **1** с карбанионом, генерированным из малонитрила действием NaH протекает при комнатной температуре в ТГФ и приводит к 2-(4,6,7-трифтор-2,1,3-бензотиадиазол-5-ил)малонитрилу (**2**) (рис. 1), строение которого подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 2). Аналогичные реакции с циануксусным и малоновым эфирами идут достаточно быстро только при повышенной температуре и приводят к соединениям **3** и **4**. Состав и строение полученных продуктов установлены спектроскопией ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁹F и масс-спектрометрией. Региоселективность замещения фтора во всех случаях высокая, содержание минорных изомеров в реакционной смеси не превышает 6% (по данным ЯМР ¹⁹F и хроматомасс-спектрометрии).

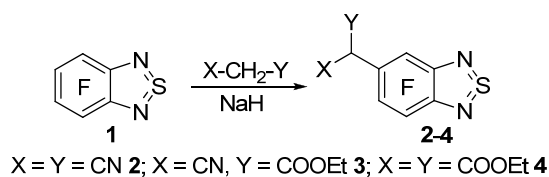


Рис. 1. Замещение атома фтора С-нуклеофилами

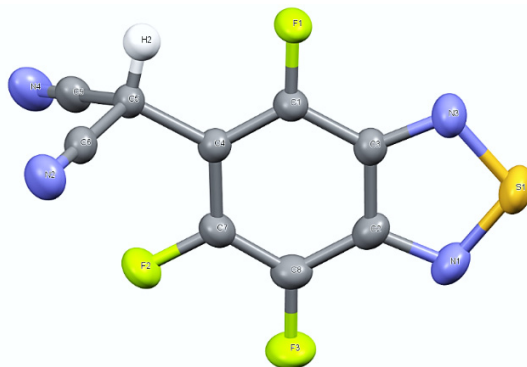


Рис. 2. Строение соединения **2** по данным РСА

Для соединения **2** наблюдается сольватохромия, обусловленная, очевидно, прототропной таутомерией (рис. 3), ранее описанной для 2-(4-нитрофенил)пропандинитрила [5]. Спектры ЯМР ^{19}F (рис. 4) в CDCl_3 (бесцветный) и CD_3CN (оранжевый) соответствуют бесцветному СН-таутомеру **2** (рис. 3), наблюдаемому в кристаллическом состоянии (рис. 2). При переходе к смеси $\text{EtOH-CD}_3\text{CN}$ 3:1 (красный) пики значительно уширяются (рис. 4), но положение сигналов меняется мало, т. е., СН-таутомер **2** преобладает и в этом случае. В спектре ЯМР ^{19}F (рис. 5) соединения **2** в ДМСО- d_6 (тёмно-красный с пурпурным оттенком) наблюдаются сигналы окрашенного NH-таутомера **2a** хиноидного строения, причём значительно уширен только один из них.

Медленный гидролиз соединения **2** во влажном ДМСО приводит к 2-(4,6,7-трифтор-2,1,3-бензотиадиазол-5-ил)циануксусной кислоте (рис. 6).

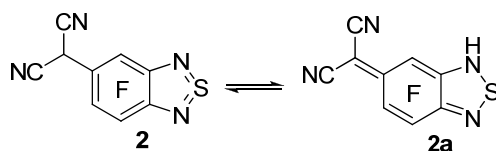
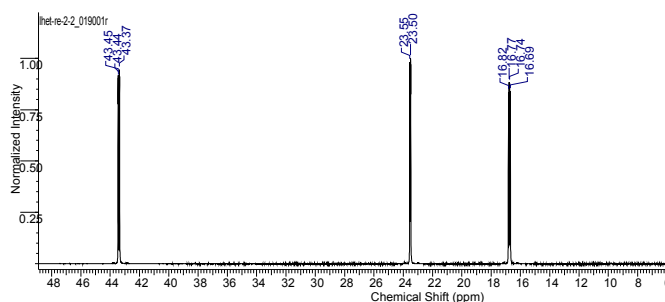


Рис. 3. Прототропная таутомерия соединения **2**



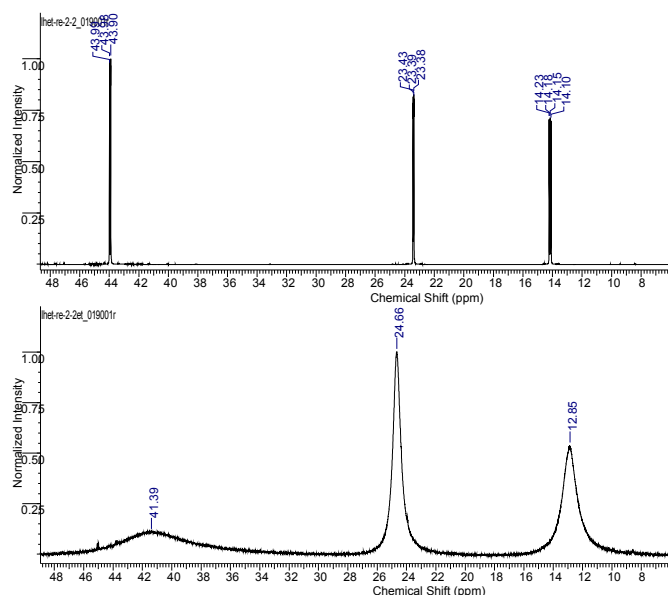


Рис. 4 – Спектр ЯМР ^{19}F соединения **2** в CDCl_3 (вверху), в CD_3CN (в центре) и в смеси $\text{EtOH-CD}_3\text{CN}$ 3:1 (внизу); стандарт C_6F_6

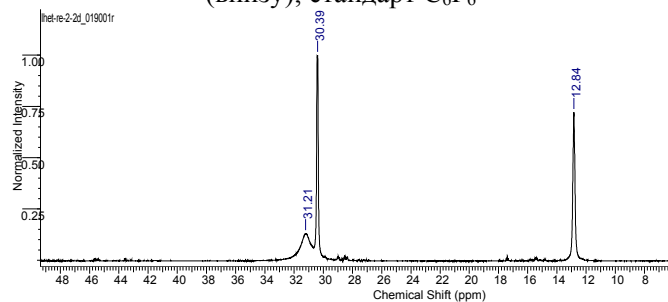


Рис. 5 – Спектры ЯМР ^{19}F соединения **2** в DMCO-d_6 ; стандарт C_6F_6

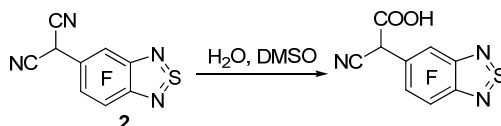


Рис. 6 – Гидролиз соединения **2** в DMCO .

Список литературы

1. Князева Е.А., Ракитин О.А. Влияние структурных факторов на фотовольтаические свойства сенсibilизированных красителем солнечных ячеек // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 10. – С. 1146–1183.

2. 2,2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules / B.A.D. Neto, A.A.M. Lapis, E. N. da Silva Júnior, J. Dupont // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – Vol. 2013, iss. 2. – P. 228–255.

3. Carbocyclic functionalization of quinoxalines, their chalcogen congeners 2,1,3-benzothia/selenadiazoles, and related 1,2-diaminobenzenes based on nucleophilic substitution of fluorine / Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Yu., Makarov A.Yu., Pritchina E.A., Bagryanskaya I.Yu., Vorontsova E.V., Ivanov I.D., Tikhova V.D., Gritsan N.P., Slizhov Yu.G., Zibarev A.V. // J. Fluorine Chem. – 2016. – Vol. 183. – P. 44–58.

4. Fluorine-Containing n-6 and Angular and Linear n-6-n' (n, n' = 5, 6, 7) Diaza-Heterocyclic Scaffolds Assembled on Benzene Core in Unified Way / Prima D.O., Makarov A.G., Bagryanskaya I.Yu., Kolesnikov A.E., Zargarova L.V., Baev D.S., Eliseeva T.F., Politanskaya L.V., Makarov A.Yu., Slizhov Yu.G., Zibarev

A.V. // ChemistrySelect. – 2019. – Vol. 4. – P. 2383–2386.

5. Anomalous reaction of arylmalononitriles with nitric acid. Para-directing nature of dicyanomethyl group and a through-ring nitro/*aci*-nitro tautomerism of 4-nitrophenylmalononitrile / Suzuki H., Koide H., Ogawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1988. – Vol. 61. – P. 501-504.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С ОДНОВРЕМЕННЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ НА ИОНЫ ЦИНКА И КРЕМНИЯ

Макарова С.В., Шацкая С.С., Голубева Ю.А., Ключова Л.С., Булина Н.В.

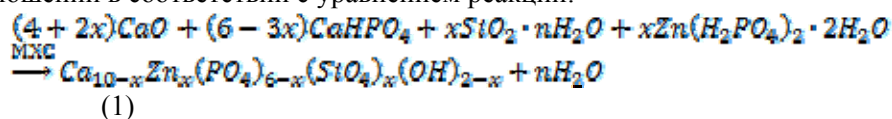
*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирский государственный университет*

*Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики ФИЦ ФТМ СО РАН
e-mail: makarova@solid.nsc.ru*

Гидроксиапатит (ГА) относится к классу важной биоактивной керамики, поскольку является аналогом по химическому составу костной ткани человека и зубов. ГА – неорганический материал с химическим составом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, имеет гексагональную структуру с пространственной группой симметрии $R6_3/m$ [1]. ГА активно применяется в медицине: стоматология, челюстно-лицевая хирургия [2]. Известно, что стехиометрический ГА имеет низкую скорость резорбции, что является негативным фактором для биорезорбируемых материалов на основе ГА [2]. Кроме того, ГА не обладает антибактериальными свойствами. Введением ионов-заместителей в структуру ГА можно улучшить требуемые характеристики. Так ионы цинка и серебра придают материалу антибактериальные свойства, а ионы кремния приводят к уменьшению степени кристалличности материала, а также к усилению остеointegrации и биосовместимости [3, 4].

Данная работа посвящена исследованию процесса механохимического синтеза цинк-силикат-замещенного ГА и изучению его свойств.

Методом быстрого механохимического синтеза (МХС) в планетарной мельнице АГО-2 был получен ГА с одновременным катион-анионным замещением катионов кальция на цинк и фосфат-анионов на силикатные. Синтез проводился в стальных барабанах со стальными шарами с диаметром 0,8 см. Исходные реагенты – CaO , CaHPO_4 , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – были взяты в стехиометрическом соотношении в соответствии с уравнением реакции:



где $x = 0.0; 0.2; 0.6; 1.0$ и 2.0 моль.

Проведенные исследования показали, что полная конверсия исходных реагентов по реакции (1) наблюдается после 30 мин механохимического воздействия (рис. 1). Следовательно, оптимальным временем синтеза цинк-силикат-замещенного ГА является 30 мин. Установлено, что пределом замещения является концентрация $x = 1.0$ моль. Выше данной концентрации синтезируемый материал содержит большое количество аморфной фазы (рис. 1).

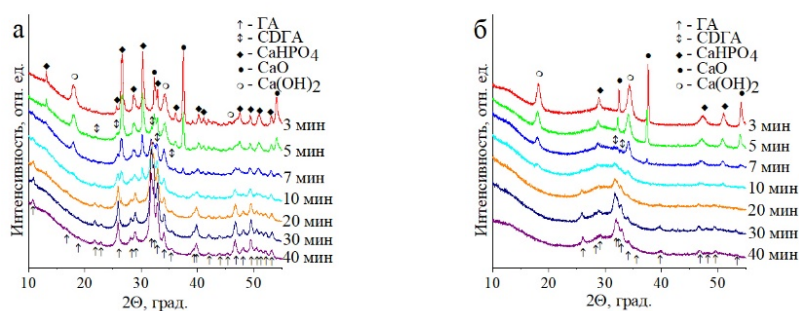


Рис. 1. Дифрактограммы порошков при $x = 1.0$ (а) и $x = 2.0$ (б) моль в зависимости от времени механического воздействия

Исследование термической стабильности показало, что замещенный ГА имеет более низкую термостабильность, чем незамещенный ГА, при этом, чем выше концентрация ионов цинка и кремния, тем ниже его термическая стабильность. В замещенных образцах при высоких температурах обработки наблюдается выделение фаз оксида цинка и $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 2). С увеличением концентрации вводимых заместителей ZnO начинает выделяться при более низких температурах.

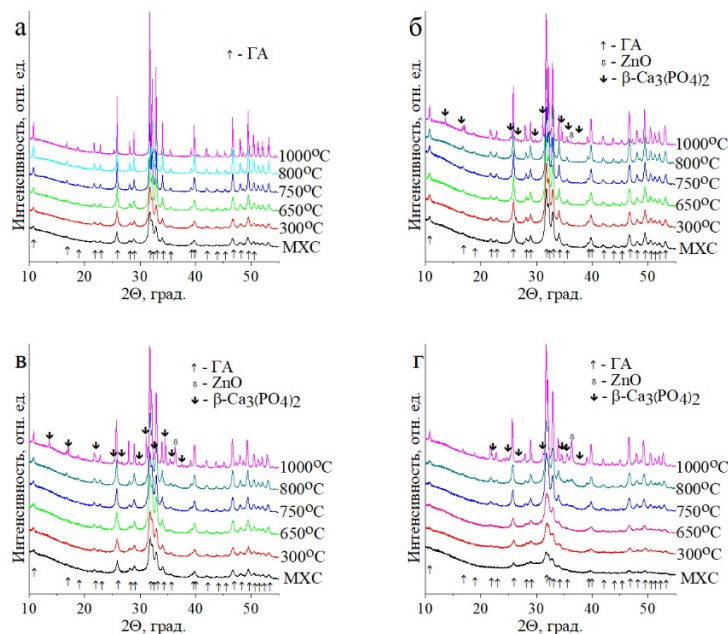


Рис. 2. Дифрактограммы отожженных порошков $x = 0.0$ (а), $x = 0.2$ (б), $x = 1.0$ (в) и $x = 2.0$ (г) моль в зависимости от температуры отжига

Анализ параметров решетки фазы ГА, уточненных методом Ритвельда, показал, что значение параметра a для образцов, прошедших термообработку, при концентрации цинка и кремния $x = 0.2$; 0.6 и 1.0 моль растет с повышением температуры до 750°C , далее увеличение температуры обработки приводит к падению параметра a . Параметр c увеличивается во всем диапазоне исследованных температур. Образец $x = 2.0$ моль имеет иную зависимость параметров: параметр a падает с ростом температуры, а c – растет. Изменение параметра a при термообработке очевидно связано с уменьшением концентрации цинка в замещенном ГА, поскольку при отжиге в них образуется примесная фаза оксида цинка, при этом ее концентрация коррелирует с уменьшением параметра a . Увеличение параметра c во всех замещенных образцах может быть связано с миграцией силикат-ионов в решетке гидроксиапатита. Сравнение данных по растворимости цинк-силикат-замещенного и незамещенного ГА, полученных методом атомной абсорбции, показало, что растворимость цинк-силикат-замещенного ГА выше, чем

незамещенного ГА (табл. 1). Можно сделать вывод, что введение ионов цинка и кремния приводит к увеличению растворимости апатита, полученного с помощью МХС.

Таблица 1. Результаты элементного анализа

Время выдержки, сутки	Концентрация, мкг/мл					
	x = 0.0		x = 0.2			
	Ca	P	Ca	P	Si	Zn
1	2.8 ±0.4	0.7±0.	5.0±0	2.1±0.	0.7±0.	0.13±0.0
		1	.6	3	1	2
3	3.6 ±0.5	2.0±0.	3.3±0	1.4±0.	1.3±0.	0.
		3	.5	2	2	06±0.01
5	1.7±0.4	1.0±0.	2.4±0	1.1±0.	0.7±0.	0.08±0.0
		1	.4	2	1	1

Исследование цитотоксической активности и биосовместимости проводилось на клеточных линиях Нер2 (клетки рака гортани) и Нек293 (клетки эмбриональной почки человека) при концентрации порошка апатита в воде в диапазоне 0,01–50 мг/мл. Исследования показали, что введение ионов цинка и кремния повышает биосовместимость материала. Цитотоксические свойства наблюдаются только при высоких концентрациях материала в воде (50 мг/мл), при этом показатель цитотоксичности уменьшается при наличии ионов заместителей. Минимальное значение зарегистрировано для образца с концентрацией цинка и кремния $x = 0.2$ моль.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500064-8). Исследование биосовместимости и цитотоксичности проводилось с использованием оборудования ЦКП «Протеомный анализ» при поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2021-691).

Список литературы

1. De Leeuw N. H. Local ordering of hydroxy groups in hydroxyapatite // *Chemical Communications*. – 2001. – №. 17. – С. 1646-1647.
2. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine // *Materials*. – 2009. – Т. 2. – №. 2. – С. 399-498.
3. Patel N. et al. A comparative study on the in vivo behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2002. – Т. 13. – №. 12. – С. 1199-1206.
4. Anwar A. et al. Novel continuous flow synthesis, characterization and antibacterial studies of nanoscale zinc substituted hydroxyapatite bioceramics // *Inorganica Chimica Acta*. – 2016. – Т. 453. – С. 16-22.

PHASE-DEPENDENT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF BULK AND EXFOLIATED DEFECT-CONTROLLED FLAKES OF LAYERED COPPER SULFIDES UNDER SIMULATED SOLAR LIGHT

Telkhozhayeva M., Konar R., Nessim G.D.

The Department of Chemistry, Bar-Ilan University, Ramat Gan 52900, Israel.

Bar-Ilan Institute of Nanotechnology & Advanced Materials, Bar-Ilan University, Ramat Gan 52900, Israel.

E-mail: telkhozhayeva@gmail.com

Photocatalysis is a green and economically and environmentally friendly approach to mitigate ecological problems and energy shortages. The scope of photocatalytic materials has been growing as the number of polluted aqueous sources is increasing nowadays. However, the photocatalytic performance of traditional catalysts (e.g., TiO₂) is still far from satisfactory due to their limited light absorption ability, fast recombination rate of photoinduced electron-hole pairs, and low surface reactive sites [1]. Therefore, it remains crucial to explore alternative photocatalysts that are highly efficient, stable, and inexpensive. With regard to the design of

advanced photocatalysts, low-dimensional morphologies, such as one-dimensional (1D) nanotubes and two-dimensional (2D) nanosheets, show tremendous prospects due to their unique surface and electronic properties. To date, numerous studies on the photocatalytic activity of 2D materials are mainly focused on graphene and transition metal dichalcogenides (TMDs). Among the various inorganic semiconductors, copper sulfides (Cu_{2-x}S , $0 \leq x \leq 1$) have aroused considerable interest owing to their low cost, high element abundance, nontoxic nature, structural and compositional versatility, and possible applications in photovoltaic devices, superionic materials, battery electrodes, and photocatalysis. Here, we report a systematic study on the preparation of bulk copper sulfides, focusing on the different phase transitions during the reactive thermal annealing in ambient pressure chemical vapor deposition (AP-CVD), followed by their top-down exfoliation and their possible applications in photocatalysis under simulated solar light irradiation [2].

Based on the previous report of our group on the reactive thermal annealing of a Cu foil and elemental S, we successfully synthesized bulk digenite (i.e., Cu_9S_5) by APCVD [3]. Then, we studied the effect of gradual thermal annealing under an inert or reducing atmosphere on the phase transitions in the copper sulfide system. The X-ray diffraction (XRD) measurements confirm the chemical transformation from Cu_9S_5 (digenite) to $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ (djurleite) and finally to the Cu_2S (low chalcocite) (Fig. 1). Also, from high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) data we observed a few 2D planar defects, such as stacking faults in different portions of Cu_2S , which most probably were introduced during the annealing process in a reducing (Ar-95%/H₂-5%) atmosphere.

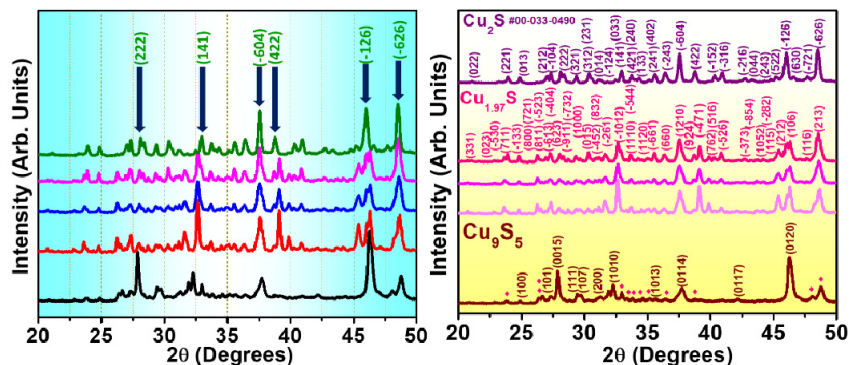


Fig. 1. XRD patterns of digenite (Cu_9S_5), djurleite ($\text{Cu}_{1.97}\text{S}$), and low chalcocite (Cu_2S) obtained by annealing at different temperatures (from 700 to 850 °C) for 2 h under an Ar gas atmosphere

Subsequently, as we reported recently, we thinned down the bulk copper sulfides into few-layer flakes using liquid exfoliation via sonication at higher frequencies [4]. We measured the average thickness to be around 4 nm for the exfoliated flakes by atomic force microscopy (AFM), which indicated the 2D architecture of the copper sulfide flakes with a relatively large lateral size of up to 10 μm (Fig. 2).

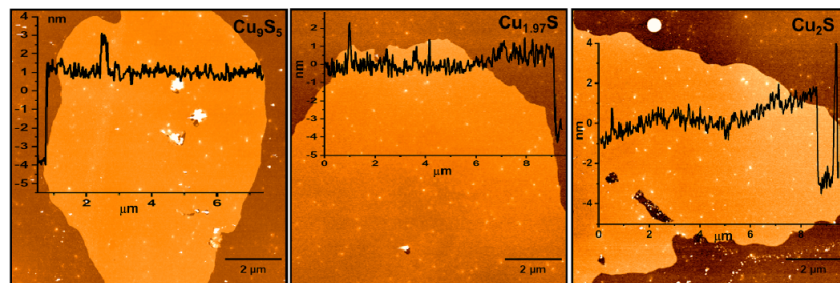


Fig. 2. Representative AFM images and the corresponding height profiles of (a) Cu_9S_5 , (b) $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$, and (c) Cu_2S

We chose methyl orange (MO) dye as a model pollutant to evaluate the photocatalytic activities of copper sulfides with different stoichiometry under simulated solar light irradiation. We found that MO dye can hardly

be degraded in the presence of Cu_9S_5 or $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ catalysts. This is probably attributed to the high hole concentration, leading to a degenerate semiconductor, which eventually affects the photocatalytic performance. Interestingly, the photocatalytic degradation of MO is significantly altered when using pure Cu_2S , with an average photodegradation efficiency of $\sim 71\%$, implying that the photocatalytic performance of copper sulfides depends on the Cu/S ratio. As expected, almost complete MO removal (91%) was achieved when using the exfoliated Cu_2S flakes, demonstrating the superior activity to the bulk counterpart. This high photocatalytic efficiency of exfoliated Cu_2S could be predominantly attributed to the unique 2D structure and morphology. Thus, benefiting from the ultrathin thickness down to several nanometers, the exfoliated flakes can provide an ultrahigh fraction of surface atoms, which could serve as the active sites for the photodegradation of MO. We can also assume that defected sites of exfoliated Cu_2S acted as active centers, which promote the surface reactions and greatly expand their spectral responses. Then, we measured the kinetic rate constants for each of the above materials using the Langmuir–Hinshelwood model. The photocatalytic degradation rate followed a pseudo-first-order kinetic behavior. Compared to the other samples, exfoliated Cu_2S flakes have the highest degradation rate of 0.007 min^{-1} , which is roughly 24 and 16 times higher than those of bulk $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ and Cu_9S_5 and almost twice higher than bulk Cu_2S , assuring its superior catalytic activity (Fig. 3).

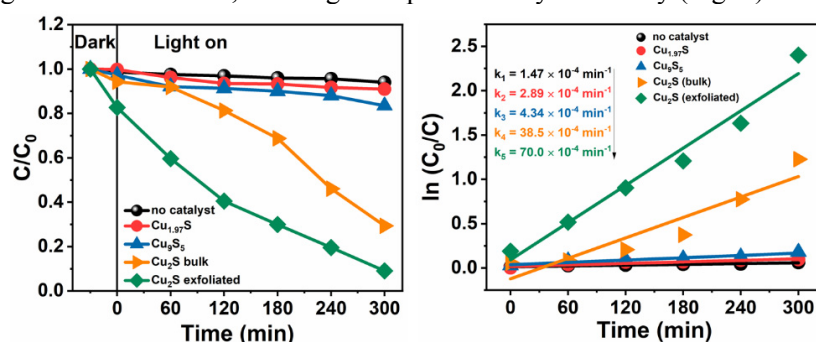


Fig. 3. Photocatalytic degradation of MO and its kinetics in the absence and presence of copper sulfides under simulated solar light irradiation

Photocatalytic trapping experiments and electron paramagnetic resonance (EPR) data indicate that both superoxide radicals and holes served as dominant active species during the photocatalytic reaction. Furthermore, to understand the origin of superior photocatalytic activity of exfoliated Cu_2S flakes under full-spectrum irradiation, we investigated their electronic band structures. We determined the band gap (E_g) to be about 1.65 eV, while valence band maximum (VBM) was fitted to be 0.31 eV from the Fermi level. Due to the quantum confinement effect, the estimated band gap of exfoliated Cu_2S is widened compared to the bulk counterpart. Therefore, exfoliated Cu_2S is expected to have an increased photocatalytic performance, which we already explored in detail above. This work brings new insight into the development of efficient copper sulfide-based photocatalysts and their application in environmental purification.

References

1. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
2. M. Telkhozhayeva, R. Konar, R. Lavi, E. Teblum, B. Malik, S. Ruthstein, E. Moretti, G.D. Nessim, Phase-Dependent Photocatalytic Activity of Bulk and Exfoliated Defect-Controlled Flakes of Layered Copper Sulfides under Simulated Solar Light, (2021). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04545>.
3. A. Itzhak, E. Teblum, O. Girshevitz, S. Okashy, Y. Turkulets, L. Burlaka, G. Cohen-Taguri, E. Shawat Avraham, M. Noked, I. Shalish, G.D. Nessim, Digenite (Cu_9S_5): Layered p-Type Semiconductor Grown by Reactive Annealing of Copper, *Chem. Mater.* 30 (2018) 2379–2388. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00191>.
4. M. Telkhozhayeva, E. Teblum, R. Konar, O. Girshevitz, I. Perelshtein, H. Aviv, Y.R. Tischler, G.D. Nessim, Higher Ultrasonic Frequency Liquid Phase Exfoliation Leads to Larger and Monolayer to Few-Layer Flakes of 2D Layered Materials, *Langmuir.* 37 (2021) 4504–4514. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03668>.

МИКРОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Загоруйко А.Н., Лопатин С.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

Тюменский государственный университет, Россия

zagor@catalysis.ru

Использование многоуровневого геометрического структурирования каталитических систем открывает путь для создания новых высокоэффективных типов катализаторов с улучшенной наблюдаемой активностью, высокой эффективностью массопереноса и низким перепадом давления. В течение последних 20 лет прорыв в этой области был достигнут за счет применения микроволокнистых, в частности, стекловолокнистых катализаторов (СВК) (рис.1). СВК демонстрируют высокую активность и стойкость к дезактивации в различных каталитических реакциях, таких как глубокое окисление летучих органических соединений, селективное окисление H_2S , окисление SO_2 , селективное гидрирование ацетиленовых углеводородов и др. [1,2].

В качестве активных компонентов в таких катализаторах могут использоваться различные благородные металлы (Pt, Pd и др.), а также оксиды переходных металлов (Cu, Fe, V, Ni и пр.).

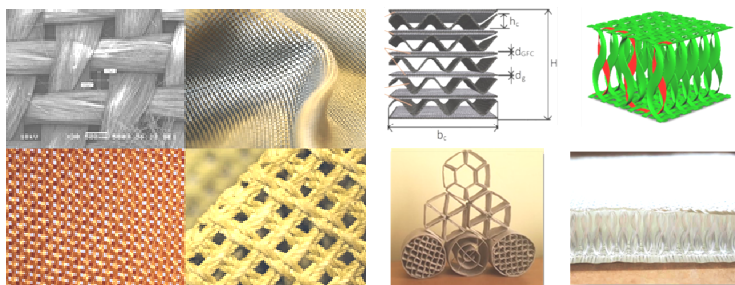


Рис. 1. Различные СВК (слева) и структурированные системы на их основе (справа)

Важным инженерным достоинством СВК является возможность их структурирования в виде картриджей с однородной структурой, интенсивным тепло-и массообменом, низким гидравлическим сопротивлением. Экспериментально показано [1], что по совокупности практически важных характеристик (интенсивность массопереноса, использование потенциала активных компонентов, удельный перепад давления) картриджи на основе СВК представляются одной из наиболее эффективных форм катализаторов среди всех известных типов каталитических структур. При этом полезные характеристики СВК напрямую связаны с их механической гибкостью: под действием движущегося реакционного потока ткань катализатора может подвергаться механическим колебаниям, что приводит к большей турбулизации потока и, как следствие, лучшему массообмену. Такие явления принципиально невозможны в случае традиционных твердых катализаторов.



Рис. 3. Реакторы и каталитические устройства различного назначения на основе СВК

Наиболее перспективными областями применения таких катализаторов являются быстрые реакции в газовой и жидкой фазах, а также реакции, в которых селективность чувствительна к диффузионным ограничениям.

В докладе обсуждаются существующие и перспективные применения каталитических процессов на основе СВК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты АААА-А21-121011390054-1, АААА-А21-121011390010-7) и программы СТАРТ-1 Фонда Содействия Инновациям (грант №2462ГС1/39055).

Список литературы:

1.А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.

OBTAINING ANTIBACTERIAL COATINGS ON TEXTILE PRODUCTS FOR MEDICAL PURPOSE BY THE METHOD OF MULTILAYER ASSEMBLY

Sailau A.G., Rakhmatullayeva D.T, Ospanova A.K.

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
e-mail: deresprite@gmail.com*

Medical textiles are widely used in medicine and healthcare, such as surgery, wound dressings, orthopedic splints, and cardiovascular grafts. Textile materials, like human skin, can promote microbial growth, transmission or cross-contamination of diseases [1]. Medical products based on natural fibers are known to be a suitable medium for promoting the growth of microorganisms, therefore microbial attacks are easy to occur on these surfaces, hence posing a potential health risk. In order to prevent this problem, medical textiles are coated with antimicrobial agents [2]. Therefore, the development of promising and affordable medical textiles with pronounced antibacterial properties is an urgent topic for research.

To eliminate the above problems, in this scientific work, a method was chosen that provides an antibacterial effect for textiles and this most promising, simple and effective method is the method of applying various types of coatings (multilayers) to the surface [3]. The method is performed by alternately applying oppositely charged polyelectrolytes to the tissue surface based on environmentally friendly and biodegradable

polyelectrolytes (chitosan and sodium carboxymethylcellulose) and antibacterial agents (chlorhexidine and triclosan) [4].

By applying an antibacterial coating to textile materials, it is possible to prevent the risk of contamination and the formation of unpleasant odors, to prevent the appearance of harmful bacteria (*E. coli*, *S. Aureus*) and to avoid loss of quality [5].

In this work, the morphological structure of treated and untreated tissue samples was studied using a scanning electron microscope (SEM). Surface analysis by SEM demonstrated that antiseptic coated fabrics had a uniform and compact coating compared to samples coated with chitosan/CMC-Na or chitosan/CMC-Na with added antiseptic. Based on this, the optimal coating time was 2 and 5 minutes for tissues. Longer immersion times increased coating thickness in an uncontrolled manner, resulting in brittle and unstable coatings upon drying.

The antibacterial activity of medical textiles has been tested against the bacterium *E. coli*. From the data obtained, it can be said that textiles for medical purposes treated with a solution of CMC-Na-chitosan and triclosan inhibit the growth of the test strain. These results tell us that all coated fabrics demonstrated significant antibacterial efficacy against bacteria *in vitro*.

Thus, obtaining polyelectrolyte multilayer textile products based on biocompatible, environmentally friendly and affordable polyelectrolytes with further application of antibacterial coatings on their surface is a good solution in medicine.

This work was supported by the Project GF MES RK «Setting conditions for antibacterial application coatings on the surface of suture and biomedical materials», IRN AP09260629. 2021-2023.

References

1. Rajendran S., Anand S. C. Woven textiles for medical applications // *Woven Textiles*. 2012. P. 414–441.
2. Chiereghin A, Felici S, Gibertoni D, Foschi C, Turello G, Piccirilli G, Gabrielli L, Clerici P, Landini MP, Lazzarotto T. Microbial Contamination of Medical Staff Clothing During Patient Care Activities: Performance of Decontamination of Domestic Versus Industrial Laundering Procedures // *Current Microbiol*. 2020. Vol. 77, №7. P. 1159–1166.
3. Mohammadi H., Alihosseini F., Hosseini S. A. Improving physical and biological properties of nylon monofilament as suture by Chitosan/Hyaluronic acid. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020.
4. Abate M. T., Ferri A., Jinping G., Chen G., Ferreira J. A., Nierstrasz V. Single-step disperse dyeing and antimicrobial functionalization of polyester fabric with chitosan and derivative in supercritical carbon dioxide. 2018.
5. Morais D., Guedes R., Lopes M. Antimicrobial Approaches for Textiles: From Research to Market. // *Materials*. 2016.

ПОЛУЧЕНИЕ КОКСА ИЗ ФРАКЦИИ ГИДРООБРАБОТАННОЙ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

Ермекбаева Г.Т., Ақан А.

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Научный руководитель: к.х.н., доцент Смагулова Н.Т.
yermekbayeva99@gmail.com

Большая часть исследовательских работ коксохимической индустрии сконцентрировано на интенсификации переработки каменноугольной смолы, так как её химический состав и физические характеристики значительно оказывают влияние на количество и качество получаемых товаров [1].

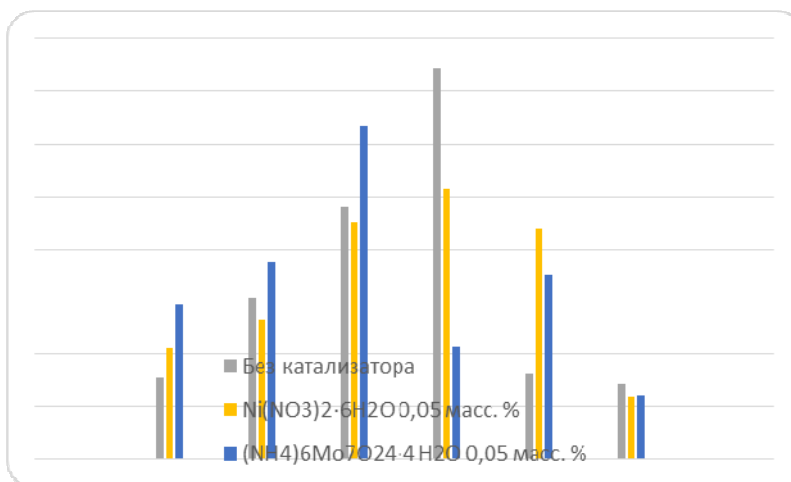
На данный момент химические продукты из углей в основном получают с использованием процессов термического разложения углей — коксования и полукоксования. Каменноугольная (коксохимическая) смола, которая в основном состоит из конденсированных ароматических углеводородов и других высокомолекулярных соединений, является наиболее сложным в переработке сырьем. Несмотря на высокую температуру его производства (900 °С или выше), смола содержит

значительное количество реакционноспособных соединений, которые подвергаются дальнейшей конденсации при нагревании до 350-400 °С в соответствии с традиционной процедурой первичной дистилляции. С одной стороны, это снижает выход легких дистиллятных фракций (сырья для получения ценных химических продуктов), а с другой стороны, препятствует получению высококачественного пека, так называемого игольчатого кокса, на стадии коксования [2-3].

В качестве исходного сырья использовали смолу без предварительного обезвоживания (содержание воды 3,4 %) в смеси с приготовленным катализатором и остатком дистилляции с т. кип. выше 320°С нефти месторождения Шубарколь (Республика Казахстан), взятых в массовом соотношении 1:1. Для проведения опыта использовалась установка высокого давления с пустотельным реактором объемом 0,25 дм³ и перемешивающим устройством. Рабочее давление составляло 3,0-4,0 МПа, температура 350-450°С, время реакции 15 мин.

Изготовление катализатора выполняли добавлением в смолу водный раствор нитрата никеля 3,0 % (мас.) от сырья, а еще сульфидирующей добавки элементарной серы (в виде порошка) в количестве 0,03 % от массы катализатора. Концентрация Мо составила 0,025; 0,05 и 0,12 % (мас.) в расчете на сырье. Полученную смесь диспергировали в гомогенизаторе при температуре 130°С и скорости вращения пластинок 1500 об/мин.

По результатам эксперимента было показано, что для гидрогенизации каменноугольной смолы эффективным катализатором является доля 0,05 масс % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и эффективная температура 400°С. Так как в этом случае содержание жидкой фракции составляет 65,1 масс.% было. При этом доля фракции остатка составляет 22,8 масс.% . Результаты показаны на гистограмме.



Дистиллятные фракций гидрогенизата каменноугольной смолы фильтровали при температуре 180°С, под давлением 1,0 МПа сквозь материал бельтинг с 2-мя слоями фильтровальной бумаги.

Коксование фракции с температурой кипения – 280-320°С, полученной фильтрацией, проводили в лабораторном реакторе при давлениях 4 и 2 МПа при температуре 550°С. В ходе исследования оптимальная температура процесса коксования составила 550°С, значение давления 4,0 МПа.

Список литературы

1. Maloletnev, A.S., Gyul'maliev, A.M., and Maz neva, O.A., Khim. Tverd. Topl. (Moscow), 2014, no. 1, p. 12.
2. Бейлина Н Ю , Заманов В В , Кричко А А , Озеренко А А , Фросин С Б и др Новая концепция переработки коксохимической смолы // Химия твердого топлива, 2006
3. Beilina, N.Yu., Zamanov, V.V., Krichko, A.A., et al., Khim. Tverd. Topl. (Moscow), 2006, no. 5, p. 22.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА ZSM-23 И СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Цимбулова Е.А., Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С.

*Новосибирский Государственный Технический Университет, г. Новосибирск, Российская Федерация
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация
etsimbulova@mail.ru*

Высокий спрос на низкозастывающие сорта топлив в России обусловлен расположением значительной части страны в условиях холодного климата. Улучшение низкотемпературных свойств топлив достигается путём снижения содержания высококипящих парафинов нормального строения за счёт каталитических реакций гидроизомеризации. Катализаторами гидроизомеризации являются бифункциональные катализаторы, сочетающие в себе кислотную и металлическую функции. Кислотную функцию выполняют носители, содержащие одномерные среднепористые цеолиты и силикоалюмофосфаты, так как их структура и размер каналов способствуют селективному образованию изомеров и подавлению реакций крекинга. Металлическую функцию традиционно выполняют благородные металлы платиновой группы, обеспечивающие высокую гидро/дегидрирующую (ГДГ) активность, необходимую для успешного протекания реакции гидроизомеризации. В силу дороговизны металлов платиновой группы и их низкой устойчивости к каталитическим ядам, активно ведутся разработки альтернативных каталитических систем, в которых в качестве гидро/дегидрирующего компонента используются переходные металлы (Ni, Mo, W), обладающие большей устойчивостью к каталитическим ядам [1].

В ходе данной работы были приготовлены бифункциональные катализаторы на основе одномерного среднепористого цеолита ZSM-23 и сульфидов переходных металлов NiMo и NiW, которые традиционно являются активным компонентом катализаторов гидроочистки. Для оценки каталитических показателей была использована модельная реакция превращения *n*-декана ($P=3,5$ МПа, $N_2/\text{сырьё}=450$ Нм³/м³, массовая скорость подачи сырья=2,5 ч⁻¹, $T=320-370^\circ\text{C}$). Непосредственно перед испытанием катализаторы сульфидировали *in-situ* по методике, описанной в [2]. В качестве реального сырья брали гидроочищенную дизельную фракцию с содержанием серы и азота не более 5 ppm, содержанием фракции с температурой кипения до 180°C не более 6% и предельной температурой фильтруемости (ПТФ) равной -5°C.

Образцы катализаторов были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (ИК-Пу), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).

Носитель (60% ZSM-23+40% Al₂O₃) готовили экструзией формовочной пасты, содержащей порошок цеолита (Si/Al=24) и псевдобемит в качестве связующего, с последующей сушкой и прокалкой при температуре 550°C в течение 4 ч. Приготовление катализаторов осуществляли методом вакуумной пропитки полученного носителя избытком раствора. Пропиточные растворы, содержащие предшественники активного компонента, готовили путём последовательного растворения в воде лимонной кислоты, гидроксида никеля и парамолибдата (метавольфрамата) аммония. После пропитки катализаторы сушили при температуре 120°C в течение 4 ч.

Каталитические испытания образцов в превращении модельного сырья показали более высокую активность и селективность NiW катализатора (рис. 1). Максимальный выход изомеров, достигаемый на данном образце, сравним с показателем, полученным нами ранее для платиновых образцов [3].



Рис. 1. График зависимости конверсии н-декана от температуры процесса (слева), и выхода продуктов изо-С₁₀ от конверсии н-декана (справа) для NiW (1) и NiMo (2) катализаторов

Методами ИК-Ру и ПЭМВР было обнаружено, что оба катализатора имеют сопоставимые концентрации Бренстедовских кислотных центров и идентичные морфологические характеристики активного компонента (табл. 1). Согласно данным РФЭС содержание NiMoS и NiWS фазы в соответствующих катализаторах составляет 65 и 52% (рис. 2), что показывает затрудненность процесса сульфидирования системы на основе вольфрама и согласуется с литературными данными [4]. Таким образом, повышенная селективность NiW образца может быть объяснена более высокой ГДГ активностью NiWS фазы, которая при том же значении кислотной функции обеспечивает снижение вклада реакций крекинга [4-5].

Таблица 1. Состав и физико-химические свойства катализаторов

Показатель	Катализатор	
	NiMo	NiW
C(Ni), мас. %	4	3
C(Mo/W), мас. %	12	19
Мольное отношение Ni/Mo(W)	0,5	0,5
Концентрация БКЦ, мкмоль/г	47	49
Средняя длина частиц, нм	4,8	4,4
Среднее число слоёв в пакете	1,9	1,8
Среднее количество слоёв на 1000 нм ²	47	47

Помимо модельного сырья синтезированные образцы были также протестированы в конверсии гидроочищенной дизельной фракции с целью улучшения ее низкотемпературных свойств. В соответствии с результатами, полученными в превращении модельного сырья, NiW образец продемонстрировал более высокую селективность и активность, о чем свидетельствуют более высокий выход жидкого гидрогенизата и более низкая температура процесса, которая потребовалась для получения продукта с ПТФ ≤ -38 °С (табл. 2).

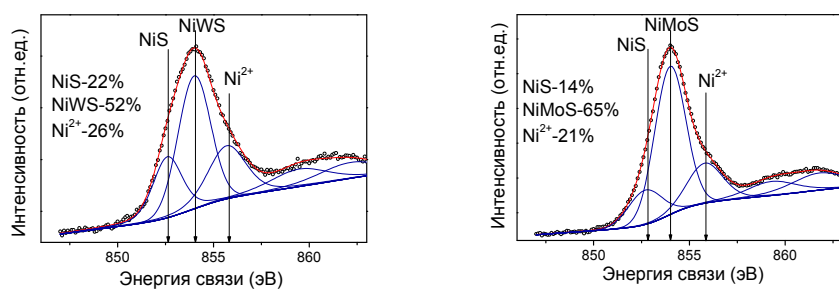


Рис. 2. Ni_{2p_{3/2}} спектры образцов NiW (слева) и NiMo (справа)

Таблица 2. Каталитические показатели NiW NiMo образцов в превращении гидроочищенной дизельной фракции

Образец	Температура процесса, °C	C(БФ) ¹ , %	Выход гидрогенизата, %
NiMo	347	9,0	92,6
NiW	340	9,8	93,0

¹-содержание бензиновой фракции.

Полученные данные демонстрируют перспективность каталитической системы на основе NiW и цеолита ZSM-23 для получения низкозастывающих видов топлив.

Работа выполнена при финансовой поддержке АО «Газпромнефть-ОМПЗ».

Список литературы

1. Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2022. в печати.
2. Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Chesalov Y.A., Litvak G.S., Noskov A.S. // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 19-27.
3. Bogomolova T.S., Lisitsyn A.S., Ayupov A.B., Gerasimov E.Yu., Klimov O.V., Noskov A.S., Smirnova M.Yu. // EJC. 2022. doi/10.1002/ejic.202200085.
4. Kabe T., Qian W., Funato A., Okoshi Y., Ishihara A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 921-927.
5. Guisnet M., Catal. Today 2013, 218-219, 123–134.

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Белобаба А.Г.

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

В современном производстве приборов, различных изделий электронной техники широко используются печатные платы (ПП). Предъявляются высокие экологические и экономические требования к процессам изготовления ПП, в частности, к регенерации аммиачно-хлоридных растворов травления [1,2].

Для одного из предприятий г. Новосибирска медьсодержащие аммиачно-хлоридные растворы образуются при барботировании через воду вентиляционных выбросов от процессов травления ПП и электрохимической регенерации травильного раствора. Объем этих растворов 100 л/сут., концентрация Cu 0 - 5 г/л. Растворы орошения: Cu^{2+} = 1,1 – 1,3 г/л, Cl^- = 2,8 г/л, pH = 10, удельное электрическое сопротивление исходного раствора ρ = 150 Ом · см. Вольтамперные характеристики исходного раствора приведены на рис. 1.

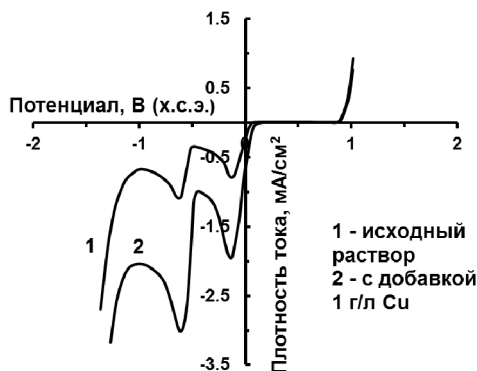


Рис. 1. Вольтамперограммы щелочного аммиачно-хлоридного раствора. Механически обновляемый графитовый электрод, скорость развертки 20 мВ/с

Из поляризационной кривой видно, что на графите анодный процесс начинается при $\varphi = 1$ В, т.е. заметно раньше процесса выделения O_2 и разрушения графита ($> 1,5 - 1,7$ В). Скорее всего, это связано с окислением NH_4^+ , т.к. заметного анодного разрушения графита при электролизе раствора орошения не происходит. На катодной ветви поляризационной кривой наблюдается два пика (- 0,2 и - 0,6 В), связанные со ступенчатым восстановлением аммиакатных комплексов 2-х валентной меди: сначала до Cu^+ , а затем – до металлической. Таким образом, металлическая Cu выделяется в области потенциалов от - 0,5 до - 1,2 В. Подъем тока при более отрицательных потенциалах связан с выделением H_2 на меди.

Эксперименты по извлечению Cu из растворов проведены на лабораторном электролизере, работающем в циркуляционном режиме. Объем перерабатываемого раствора 1 л. Анод изготовлен из графита. В качестве плоского катода использовали титан ($S = 0,5$ дм²), проточного пористого катода - углеродные волокнистые материалы с высокой (карбопон В-22) и низкой электропроводностью (КНМ). Габаритная площадь пористых электродов $S \approx 0,4$ дм². В ходе экспериментов контролировали рабочий ток, а также концентрацию Cu по катодным вольтамперограммам на обновляемом графитовом электроде. Для надежности параллельно концентрацию Cu определяли методом титрования трилоном Б, эффективность процесса электролиза оценивали по величине степени извлечения меди и выходу Cu по току.

Поскольку в растворе существуют как Cu^{2+} , так и Cu^+ , способная к обратному окислению на аноде, было исследовано влияние разделения электродных пространств на процесс извлечения меди (рис. 2).

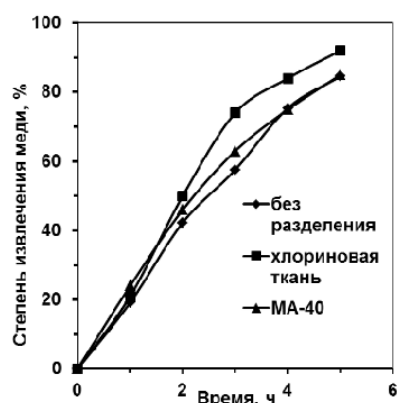


Рис. 2. Зависимость степени извлечения меди из щелочных аммиачно-хлоридных растворов от времени на плоском титановом катоде без разделения и с разделением электродов разными материалами.
 $\varphi_k = -1\text{В}$

Показано, что разделение хлориновой тканью немного увеличивает степень извлечения. Однако, учитывая усложнение конструкции электролизера, можно вести электролиз без разделения катодного и анодного пространств. Были испытаны также плоский титановый катод и проточные пористые катоды из углеродистых волокон КНМ и Карбопон В-22. Оказалось, что применение пористых электродов (ПЭ) в данном случае бесперспективно. По-видимому, из-за низкой проводимости раствора процесс электрохимического восстановления Си практически не проникает внутрь ПЭ. Более того, из-за высокой травящей способности щелочного аммиачного раствора мелкие частицы Си плохо сцепляются с углеродными нитями. Поэтому при протоке раствора через ПЭ они легко смываются, уносятся в объем раствора и растворяются в нем. При осаждении на плоский катод процесс осаждения протекает более устойчиво, но осадок Си по-прежнему рыхлый и порошкообразный.

Улучшить процесс извлечения Си можно за счет подкисления раствора до $\text{pH} = 1-2$. При этих условиях прочные аммиачные комплексы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ разрушаются до менее прочных хлоридных комплексов и процесс их восстановления должен происходить более легко. Поляризационные кривые кислых аммиачно-хлоридных растворов приведены на рис.3.

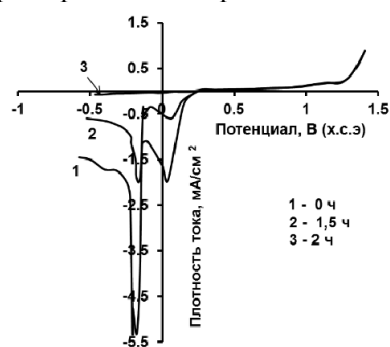


Рис. 3. Вольтамперограммы при извлечении Си из кислых аммиачно-хлоридных растворов на проточный пористый катод из металлизированного синтепона. $\varphi_k = -1\text{В}$. $\text{pH} = 1,6$

Из них можно оценить рабочий диапазон потенциалов для выделения металлической Си (- 0,5 - - 0,7 В), а также среднюю плотность тока ($\approx 0,5-0,6 \text{ А/дм}^2$ при исходной концентрации Си $\approx 1 \text{ г/л}$).

Извлечение Си из кислого аммиачно-хлоридного раствора проводили на плоский титановый катод и проточный ПЭ катод, изготовленный из металлизированного серебром синтепона. Результаты экспериментов приведены на рис. 4.

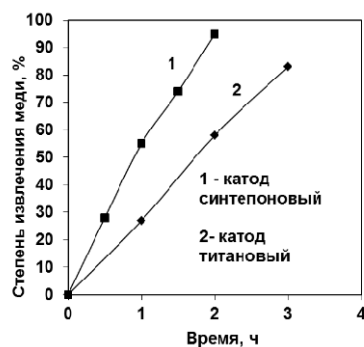


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Cu из кислых аммиачно-хлоридных растворов от времени на различные типы катодов. $\varphi_k = -0,7$ В

Видно, что скорость выделения Cu на ПЭ в 1,5 – 2 раза выше, чем на плоский катод, но ПЭ дороже и без тока также способен растворяться в кислом электролите, как и в щелочном. Средняя скорость переработки составляет 0,5 л/ч·дм², рекомендуется потенциостатический режим электролиза при $\varphi_k = -1$ В (х.с.э).

Из сравнения данных, приведенных на рис. 2 и рис. 4, видно, что подкисление аммиачно-хлоридных растворов ускоряет процесс извлечения Cu. При использовании плоского титанового катода степень извлечения Cu 85 % достигается в щелочных растворах за 5 ч, а в кислых – за 3 ч. Выход по току при этом составляет 56 %, что практически совпадает со значением для щелочных растворов (53 %). Плотность тока осаждения Cu из кислых растворов составляет $\approx 0,6$ А/дм². Осадок Cu на катоде более равномерный и лучше связан с подложкой. Заметного разрушения графитового анода при этом не наблюдалось. Таким образом, по результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Для электрохимического извлечения меди из растворов орошения рекомендуется их предварительное подкисление до $\text{pH} = 1 - 2$ для разрушения аммиакатных комплексов меди и проведение электролиза в потенциостатическом режиме при $\varphi_k = -0,5 - -0,7$ В;
2. Возможным вариантом решения поставленной задачи является подкисление раствора (например, раствором подтравливания печатных плат) до $\text{pH} = 5-6$ осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или смеси гидроксида и хлорида меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ - хлорокись меди) с последующей фильтрацией и удалением осадка;

Список литературы

1. В.А. Ильин. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. Вып. 2. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». – Москва, 1994.

АКТИВНОСТЬ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ CO, C₃H₈ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO

Голяшова К.Е., Загоруйко А.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
e-mail: g.k.e.95@mail.ru*

Выхлопные газы, которые образуются в результате сжигания угля и дизельного топлива, содержат оксиды азота, оксид углерода (II) и углеводороды. Все эти вещества даже в небольших количествах отрицательно воздействуют на состояние окружающей среды и здоровье человека, поэтому существует необходимость очистки отходящих газов от CO, NO и углеводородов. Перспективными катализаторами для очистки газов одновременно от вышеперечисленных вредных примесей могут быть стекловолокнистые катализаторы (СВК). Структурированные каталитические системы отличаются

высокой активностью в реакциях окисления СО и углеводородов, высокоэффективным массообменом и низким гидравлическим сопротивлением [1].

Цель данной работы – установить влияние активного компонента, метода приготовления стекловолокнистых катализаторов, типа структурирующих элементов и направления течения потока на активность СВК в реакциях окисления монооксида углерода и углеводородов и восстановления оксида азота.

В работе исследованы СВК на основе платины, синтезированные различными методами (Табл.1). Были приготовлены образцы катализаторов на основе Се-Mn, взятых в различных соотношениях, и Fe-V.

Таблица 1. Исследованные образцы СВК

Образец	Метод синтеза	Содержание АК, масс. %
Pt/СВК-і	Пропитка+ по верхн. термосинтез	0,085
Pt/СВК-s	Распыление+ по верх. термосинтез	0,022
Pt/Zr/СВК-і	Пропитка+ выщелачивание [2]	0,026
Се-Mn 4:1	Пропитка	Се – 1,42; Mn – 0,59
Се-Mn 1:1	Пропитка	Се – 0,72; Mn – 1,22
Се-Mn 1:4	Пропитка	Се – 0,29; Mn – 2,02
Fe-V	Пропитка	V – 0,62; Fe – 0,58

Одна из особенностей стекловолокнистых систем – возможность различной организации каталитических слоёв. Были проведены эксперименты с продольным и поперечным направлением течения потока относительно поверхности стеклоткани. Для поперечного направления потока через катализатор слои стеклоткани укладывались на плоскую металлическую сетку и закреплялись стенками из сетки из нержавеющей стали. Для продольного течения потока стеклоткань структурировалась в картриджи, где поочередно уложены слои стеклоткани и структурирующих элементов. В роли структурирующих элементов были использованы гофрированная и плоская металлическая сетка и объемная металлическая сетка. Размер картриджей 52 × 44 × 44 мм.

Испытание стекловолокнистых катализаторов проводилось на лабораторной установке в проточном реакторе. Расход газовой смеси, состоящей из СО, NO, C₃H₈ и воздуха, составлял 1,85 л/мин на картридж катализатора. В ходе испытания проводился нагрев газовой смеси от 20 °С до 500 °С, а затем температура снижалась до 100 °С.

На рис.1 показана зависимость степени превращения СО, NO и C₃H₈ от температуры для различных образцов.

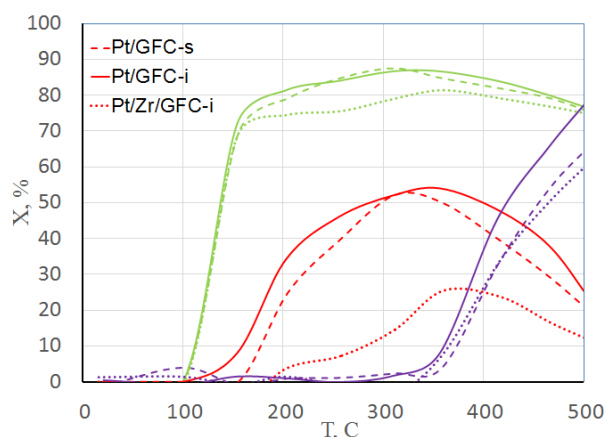


Рис. 1. Зависимость степени превращения CO (зеленый), NO (красный) и C₃H₈ (синий) от температуры для различных способов синтеза (слева) и различных структурирующих элементов (справа)

Окисление CO начинается при достаточно низких температурах и достигает 70% при 150 °C, с дальнейшим ростом температуры конверсия CO увеличивается медленно, не достигая 100%, что связано с внешнедиффузионными торможениями реакции. При температурах выше 400 °C наблюдается начало реакции окисления пропана и снижение степени превращения CO, что указывает на то, что пропан окисляется с образованием CO₂ и CO. Наибольшая конверсия C₃H₈ составляет 80% и 68% в зависимости от катализатора. Превращение NO начинается при 200 °C, проходит через максимум при температуре 300 – 350 °C и затем снижается за счёт более активного окисления CO и C₃H₈ кислородом, а не NO.

Видно, что активность образца, синтезированного методом пропитки, немного более высокая. Однако следует отметить, что содержание платины в образце Pt/CBK-i в 4 раза выше, чем содержание Pt в Pt/CBK-s и Pt/Zr/CBK-i. Расчёт удельной активности катализатора на единицу массы платины показал, что образец, синтезированный методом поверхностного термосинтеза с нанесением предшественника активного компонента путём распыления (Pt/CBK-s) в 3-4 раза более активный, чем образец, полученный методом пропитки, а также в 2 раза более активный, чем Pt/Zr/CBK-i. Большая активность напыленного образца связана с наличием высокодисперсных частиц на поверхности стекловолокна.

Активность образцов на основе платины значительно превышает активность Mn-Ce/CBK и Fe-V/CBK. Также для Mn-Ce/CBK после первого эксперимента наблюдалось значительное снижение активности, при дальнейших опытах дезактивация завершилась. Активность Mn-Ce/CBK с различным соотношением активных компонентов отличается незначительно. Максимальная конверсия по CO для образцов Mn-Ce 60%, по NO 16%, по C₃H₈ 60%. Fe-V/CBK проявляет наименьшую активность и наибольшие температуры зажигания.

Экспериментальное сравнение направления течения потока показало, что степень превращения CO, NO и C₃H₈ при продольном движении потока в структурированных картриджах выше конверсии в многослойных укладках с поперечным движением потока (Рис. 2).

Различие в активности укладок связано с распределением реакционного потока. В многослойных упаковках поток распределяется неравномерно по объему блока, а в структурированных картриджах образуются каналы, по которым проходит реакционный поток. Также структурированные картриджи более предпочтительны, поскольку они более стабильные и прочные и могут быть использованы в условиях запыленных потоков, что необходимо для очистки газов угольных ТЭЦ.

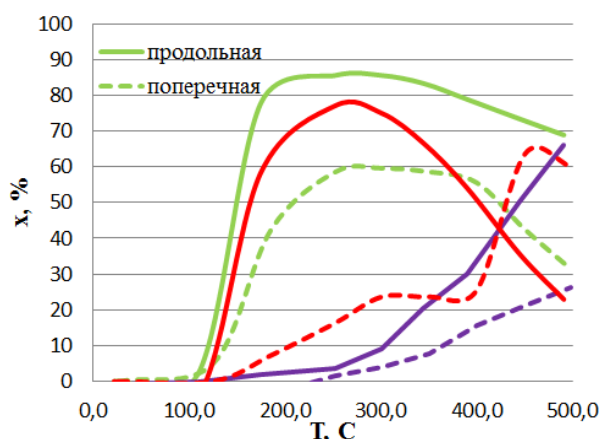


Рис. 2. Зависимость степени превращения CO (зеленый), NO (красный) и C₃H₈ (синий) от температуры для поперечного и продольного режимов течения потока

Исследование влияния структурирующих элементов проведено на примере блоков, структурированных гофрированной сеткой и специальной объемной сеткой. Геометрия структурирующих элементов, по-видимому, не оказывает влияния на активность в реакциях окисления CO и пропана, но воздействует на реакцию восстановления оксида азота. Объемная металлическая сетка обеспечивает более эффективный массообмен и более высокую конверсию NO по сравнению с гофрированными и плоскими элементами.

Список литературы

1. А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.
2. B.S. Balzhinimaev, E.A. Paukshtis, S.V. Vanag, A.P. Suknev, A.N. Zagoruike, Glassfiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection, Catal. Today 151, 2010, 195–199.3.

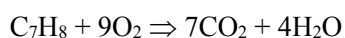
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКТОРЕ С БОКОВОЙ ПОДАЧЕЙ СМЕСИ В РЕВЕРС-ПРОЦЕССЕ

Зажигалов С. В., Загоруйко А. Н.

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

В области защиты атмосферы важное место занимает проблема очистки отходящих газов различных предприятий от летучих органических соединений (ЛОС). Для выбросов с низкими концентрациями наилучшими экономическими и экологическими показателями обладают адсорбционно-каталитические и каталитические реверс-процессы [1, 2], каждый в своем диапазоне содержания примесей. Каталитические реверс-процессы способны перерабатывать газовые смеси с содержанием ЛОС выше 1 г/м³ в автотермичном режиме, т.е. не требуя дополнительных энергетических затрат.

В данной работе методом математического моделирования рассмотрена реализация реверс-процесса в цилиндрическом реакторе, имеющем нестандартное расположение входного и выходного патрубков. Газ поступает и покидает слой не в аксиальном направлении, а сбоку аппарата. Моделирование процесса проводилось в ПО Comsol Multiphysics на примере реакции окисления толуола [3]:



Каталитический слой рассматривался, как пористая среда в трехмерной геометрии, модель учитывала изменение скорости газа и давления (уравнения Бринкмана), изменение концентраций компонентов среды (конвективный, диффузионный переносы и химическая реакция) и изменение

температуры. В нулевой момент времени слой имел температуру 400 °С, в реактор подавался газ температурой 20 °С, содержащий 1000 ppmv толуола. При этом направление подачи газовой смеси менялось с определённым периодом. Для каждого периода вычисления проводились либо до стабилизации циклов, либо до затухания слоя. На рис. 1 показаны зависимости средней конверсии толуола и максимальной температуры слоя от времени процесса для циклов длительностью 40 (слева) и 50 мин (справа). При 40-минутном цикле процесс стабилизируется после 3 цикла, а при цикле 50 мин процесс затухает и слой остывает к 8 циклу.

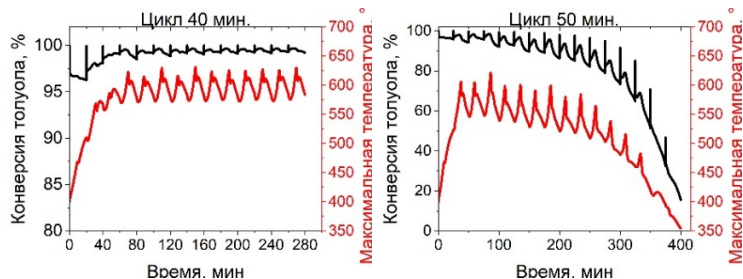


Рис. 1. Конверсия толуола и максимальная температура при 40 и 50-минутных циклах

Для сравнения данной модификации процесса с его классическим вариантом, было также проведено моделирование системы с осевой подачей газа в двумерной осесимметричной постановке.

На рис. 2 и 3 представлено распределение температуры и концентрации толуола в различные моменты стабилизированного цикла для боковой (40 мин) и осевой (60 мин) подачи газа. Было показано, что тепловая волна, формируемая в аппарате с боковой подачей газа приводит к неравномерному распределению температуры в пристеночных областях, и процесс протекает в асимметричных нестационарных режимах, которые не могут обеспечить такую же стабильность, как симметричные, что и подтверждено на рис. 4.

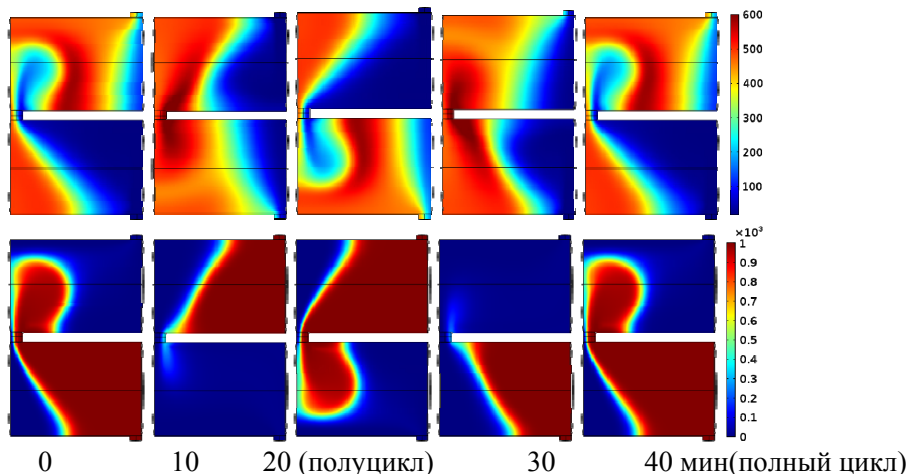


Рис. 2. Распределение температуры (верхний ряд, °С) и концентрации толуола (нижний ряд, ppmv) для слоя с боковой подачей газа в различные моменты цикла

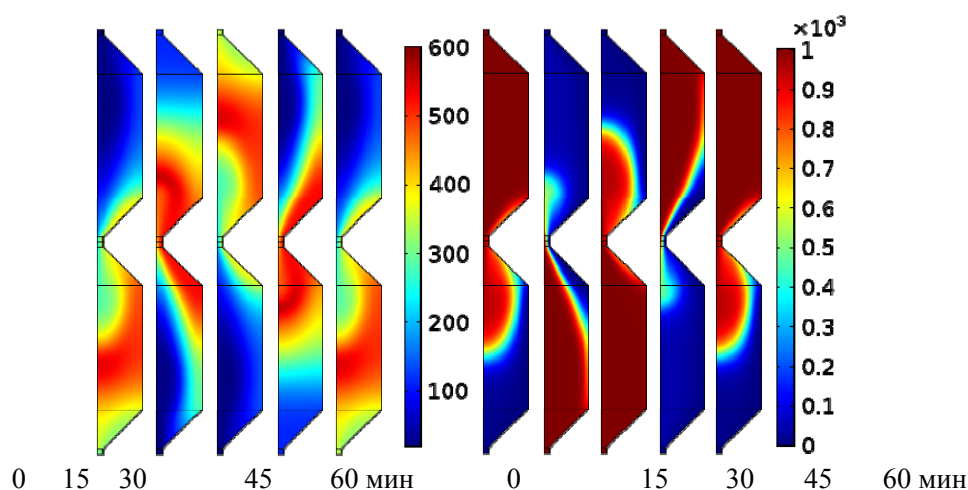


Рис. 3. Распределение температуры (слева, °С) и концентрации толуола (справа, ppmv) для слоя с аксиальной подачей газа в различные моменты цикла

Из рис. 4 видно, что в случае боковой подачи газовой смеси, максимальная длительность цикла сокращается примерно на треть. На основании выполненных исследований можно заключить, что геометрия и расположение входного и выходного потоков может значительно влиять на устойчивость и эффективность реверс-процесса.

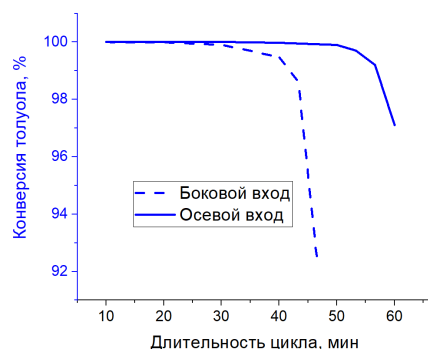


Рис. 4. Средняя за цикл конверсия толуола для различных длительностей цикла

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390010-7).

Список литературы

1. Yu.Sh. Matros, G.A. Bunimovich. Reverse-Flow Operation in Fixed Bed Catalytic Reactors. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1996, 38, с.1-68.
2. A.N. Zagoruiko. The reverse-flow operation of catalytic reactors: history and prospects. Current Topics in Catalysis, 2012, vol.10, с.113-129.
3. Zazhigalov S.V., Chumakova N.A., Zagoruiko A.N. Adsorption-Catalytic Process for Removal of Volatile Organic Compounds from Lean Waste Gases: Optimization of the Adsorbent-Catalyst Bed Geometry. Chemical Eng Process 2018; 132: с. 1-10

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ КАРТРИДЖАХ НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ И СТРУКТУРОЙ НОСИТЕЛЯ

Баранов Д.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.

*Институт Катализа имени Г.К. Борескова,
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
E-mail: dmitriy.bdv@gmail.com*

Каталитическая нейтрализация паров органических растворителей, для снижения загрязняющего воздействия на экологию важная задача в современном мире. Одним из направлений для её решения является исследование реакций окисления на стекловолоконистых катализаторах. Такие катализаторы представляют интерес, так как обладают высокой эффективностью массообмена, низким гидравлическим сопротивлением, и очень малым содержанием драгоценных металлов, по сравнению с другими каталитическими системами [1]. В данном исследовании рассматривается влияние на активность различного расположения слоев стекловолоконистого катализатора в структурированных картриджах, использование структурирующих элементов различной геометрии и тканей различного типа плетения.

В качестве активного компонента использовалась платина. Раствор предшественника наносился на стеклоткань методом пропитки по влагоемкости. После приготовления катализатор структурировался в картриджах различными способами. Исследования проводились на лабораторном реакторе проточного типа. Расход реакционной смеси толуола и воздуха составлял 2,5 л/мин. На один грамм катализатора. Вариация по температуре была от 100 до 450° С и обратно. Ткань для катализатора использовалась с плетением: «сатин» и «ажур». Слои стеклоткани в картриджах располагались продольно и поперечно потоку. В качестве структурирующих элементов использовалась объемная металлическая сетка или слой плоской и гофрированной сетки между слоями катализатора. При упаковке катализатора продольно потоку слои располагаются следующим образом, гофрированная сетка-ткань-плоская сетка-ткань, до набора нужной высоты каталитического картриджа. При структурировании трехмерной сеткой слои стекловолоконистого катализатора располагаются между сетками как с использованием плоских сеток (в качестве дополнительного структурирующего элемента), так и без них. При поперечной укладке слои катализатора располагаются непосредственно друг над другом. Примеры структурирующих элементов, способ структурирования в картриджи и типы стеклотканей представлены на рисунке (рис. 1).

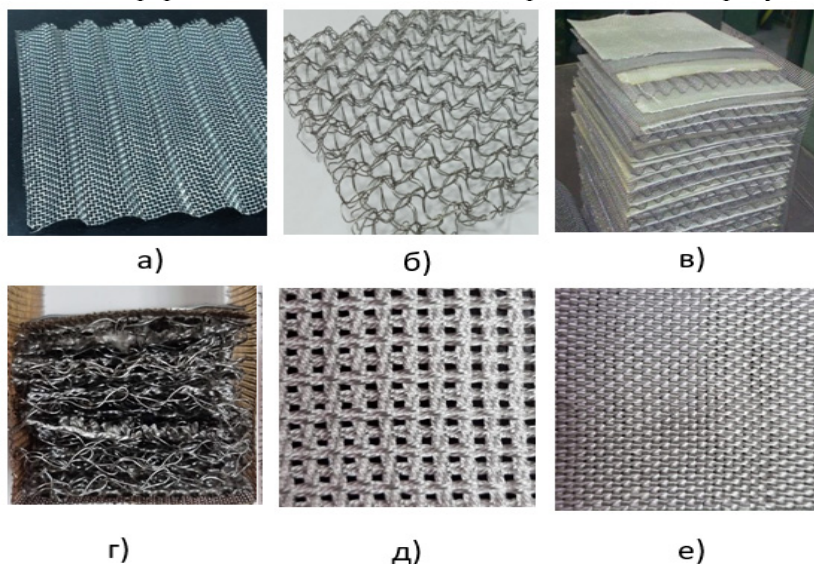


Рис. 1 Структурирующие элементы,- гофрированная сетка (а), объемная сетка (б); способ структурирования в каталитический картридж – продольная упаковка катализатора (в), поперечная упаковка катализатора (г); плетение «ажур» (д), плетение «сатин» (е)

На представленных графиках (рис. 2) приведено сравнение наблюдаемой активности некоторых из исследованных образцов.

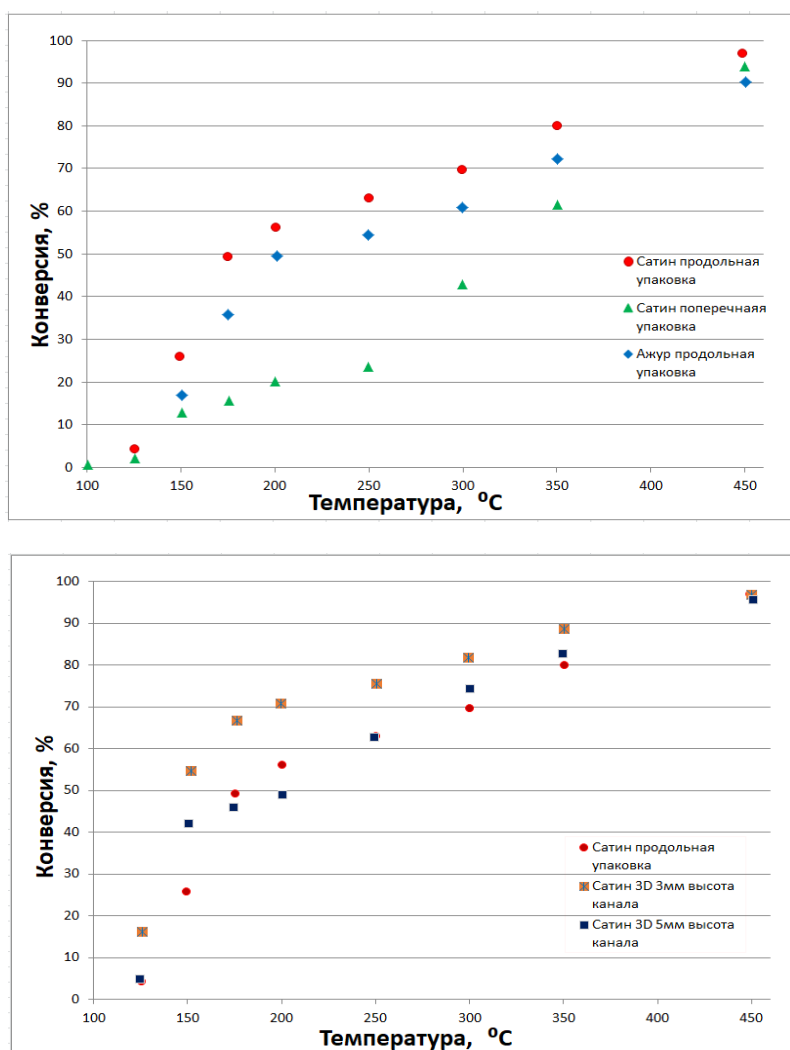


Рис. 2 Сравнение наблюдаемой активности исследуемых образцов

На первом графике представлены образцы структурированные гофрированной сеткой продольно потоку, и образец с послышной упаковкой поперечно потоку. Видно, что при продольной упаковке катализатора, ажурное плетение несколько уступает по активности сатиновому. Однако при поперечной упаковке плетение «сатин» проявляет более низкую активность, поскольку слои катализатора, перекрывающие друг друга, имеют высокий перепад давления, что заставляет реакционный поток находить локальные проходы с повышенной проницаемостью, что ухудшает доступ реагентов к поверхности катализатора. На втором графике сравниваются образцы структурированные гофрированной металлической сеткой и объемной сеткой с различной высотой канала. Видно, что геометрия канала также влияет на массоперенос. При продольном расположении каналов и высоте 5 мм, - 3D сетка проявляет активность, сравнимую со структурированием гофрированной сеткой; образец, структурированный 3D сеткой с высотой канала 3 мм, показал самую высокую наблюдаемую активность среди всех исследованных образцов из-за более интенсивного внешнего массообмена в нем.

Таким образом, можно заключить, что при поперечной упаковке катализатора плетение типа «ажур», является предпочтительным, поскольку обладает более высокой проницаемостью, и соответственно большим доступом к поверхности катализатора. Образец, в котором между слоями

катализатора используется структурирующий элемент объемная сетка, проявляет активность сопоставимую с упаковкой структурированной гофрированной сеткой при одинаковой высоте канала. При уменьшении высоты канала активность возрастает, однако возрастает и гидравлическое сопротивление, что может быть критичным при практическом применении.

Список литературы

1. А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолнистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ, 2018, 204 с.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ ШУБАРКОЛЬСКОГО УГЛЯ

Жанбырбаева Л.Д., Акан А., Смагулова Н.Т.

*Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби
zhanbyrbayeva.laura@mail.ru*

Анализ литературы показывает, что большинство исследований в области коксохимии направлено на интенсификацию процессов переработки каменноугольных смол (КУС), в связи с тем, что их химический состав и физические свойства оказывают существенное влияние на количество и качество получаемых дистиллятных фракций, пеков и других коксохимических продуктов [1].

Объектами исследования являются первичная необезвоженная смола АО “Сары Арка Спецкокс”, г. Караганда, Республика Казахстан, полученная полукоксованием каменного угля Шубаркольского месторождения, и выделенные из смолы дистиллятные фракции с т.кип. 230-280 °С.

Цель проекта - разработка гидрогенизационных процессов переработки дистиллятных фракций каменноугольной смолы с применением нетрадиционных методов (озонолиза) для улучшения качества компонентов моторных топлив, а также смеси сырого коксохимического бензола и нафталиновой фракции смолы для получения низкосернистого нафталина, высокочистого бензола для органического синтеза, и увеличения выхода нафталина в результате гидродеметилирования его гомологов, содержащихся в исходном сырье.

В ходе исследование определены химический состав исходной смолы, дистиллятных фракций с т.кип. 230-280 °С и гидрогенизатов методами газожидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии.

Химический состав дистиллятных фракций смолы, определенный методом ГЖХ. Во фракции исходной смолы с т.кип. 230-280 °С содержится: антрацен, фенантрен, флуорен, флуорантен, хризен, пирен и его изомеры, бензфлуорантен, изомеры дибензфлуорантена, отмечено также высокое содержание индено-(1,2,3)-флуорантена.

Затем химический состав дистиллятных фракций смолы с т. кип. 230-280 °С был исследован методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены на рис 1.

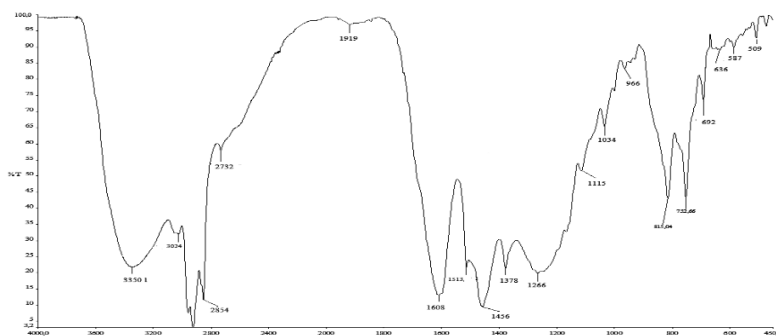


Рис. 1 – ИК-спектр дистиллятных фракций с т.кип. 230-280 °С коксохимической смолы

В составе дистиллятов с т. кип. 230-280 °С (рисунок 3) идентифицированы в области поглощения 1456 cm^{-1} ассиметрические деформационные колебания алкилбензольных производных, 1378 cm^{-1} симметрические деформационные колебания $-\text{CH}_2$ групп бензольных производных, а также идентифицированы интенсивные области поглощения $-\text{CH}$ ароматических групп.

В ходе ЯМР спектроскопии было выявлено (рис.2) , что в исследуемых образцах содержится значительное количество ароматических и гетеролитических функциональных групп. А так же, помимо вышеуказанных, содержится и большое количество непредельных углеводородов, таких как, алкены, алкины и циклоалканы. В малых количествах, имеются α -дизамещенные алифатические соединения.

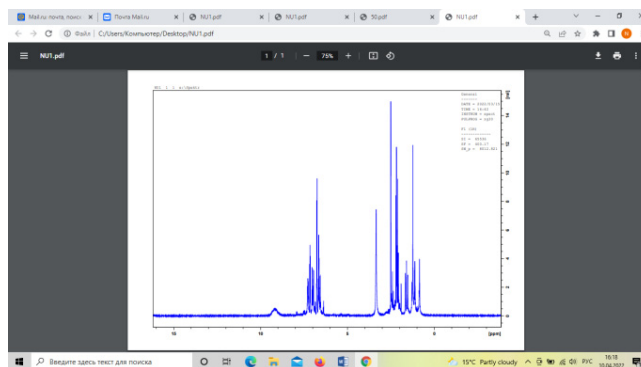


Рис.2. ЯМР-спектры дистиллятных фракций с т.кип. 230-280⁰С коксохимической смолы

Таким образом, физико-химическими методами группового химического анализа позволило разделить сложную, многокомпонентную смесь углеводородов и гетероатомных компонентов КУС, на фракции индивидуальных соединений с близкими химическими свойствами. Полученные важные в научном плане данные о составе групповых фракций подтверждают целесообразность использования каменноугольной смолы в качестве сырьевого источника получения товарных продуктов на их основе.

Список литературы

1. Иванов В.М. Парогазовые процессы и их применение в народном хозяйстве. М.: Наука, 1970. – С.132-133.
2. Советова Л.С. Исследование высокотемпературной гидрогенизации некоторых углеводородов // Автореф. дис. . . канд. хим. наук. – М.: ИГИ. – 1964. – 25 с.

СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/MgO-Al₂O₃ ДЛЯ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПЕРГИДРОФЕНАЗИНА

Шивцов Д.М., Ильина Е.В., Коскин А.П., Бедило А.Ф.

*Новосибирский государственный технический университет
Институт катализа сибирского отделения российской академии наук
имени Георгия Константиновича Борескова
gswfan@mail.ru*

В настоящее время широкое применение находят наноразмерные материалы, которые обладают уникальными свойствами, такими как: высокая удельная площадь поверхности и пористость. Одним из способов получения частиц малого размера является аэрогельная методика, которая заключается в удалении растворителя в сверхкритических условиях без разрушения структуры получаемого соединения. Таким способом можно получать как одно-, так и многокомпонентные наноструктурированные материалы.

Для аэрогелей Al_2O_3 обнаружены слабые и сильные кислотные центры на его поверхности, которые обеспечивали эффективность в процессе адсорбции ядовитого вещества – пиридина [1]. MgO и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ напротив, обладают большим количеством основных центров, что позволяет использовать их для поглощения CO_2 , выделяемого в больших количествах от электростанций, работающих на угле, нефти и природном газе [2]. Помимо применения аэрогельных материалов в качестве сорбентов, их часто используют как подложку для активного компонента в различных каталитических процессах, так как благодаря высокой удельной площади поверхности металл распределяется равномерно в виде частиц в дисперсном состоянии, имеющих небольшой размер. Также, совсем недавно исследовано электронное взаимодействие металл-носитель на $\text{Pd/MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO}$, приготовленного обычным способом, и показана высокая селективность в реакции гидрирования изопрена [3].

В данной работе исследованы аэрогельные катализаторы $\text{Pd/MgO-Al}_2\text{O}_3$ в реакции дегидрирования пергидрофеназина, который в перспективе может применяться в качестве жидкого органического носителя водорода (ЖОНВ) – соединения, способного к многократному процессу гидрирования/дегидрирования с целью аккумуляции и транспортировки экологически чистого источника энергии – водорода. Недавно в качестве ЖОНВ использовали такие системы как метилциклогексан и пергидродибензилтолуол, но их существенным недостатком является высокая температура дегидрирования, которая приводит к разрушению соединения.

Гель смешанного гидроксида магния и алюминия синтезировали в два этапа. Метоксид магния готовили по реакции металлического магния с метанолом. Затем добавляли толуола и необходимое количество изопророксида алюминия. По истечению часа смешанную систему гидролизировали стехиометрическим количеством воды в течение суток, в результате чего образовывался гель, который проявлял специфическое оптическое свойство – опалесценцию, что связано с небольшим размером частиц в растворе. Для удаления органических растворителей раствор помещали в автоклав и разогревали от 20 до 265°C с поднятием давления от 5 до 80 атм. При достижении заданной температуры раствор выдерживали в течение 2 минут, выпускали газ и продували аргоном 5 минут для удаления оставшихся паров растворителя. Прокалку образцов проводили в муфельной печи при температуре 500°C в течение 3 часов со скоростью нагрева 100°C/ч .

На рис. 1 представлены зависимости структурных характеристик получаемых алюмомagneзиевых носителей от соотношения Mg:Al . По ним можно сделать вывод, что небольшая добавка Al_2O_3 , либо MgO позволяет получить соединение с высокими значениями удельной поверхности и объёма пор по сравнению с аналогами, состоящими только из одного компонента.

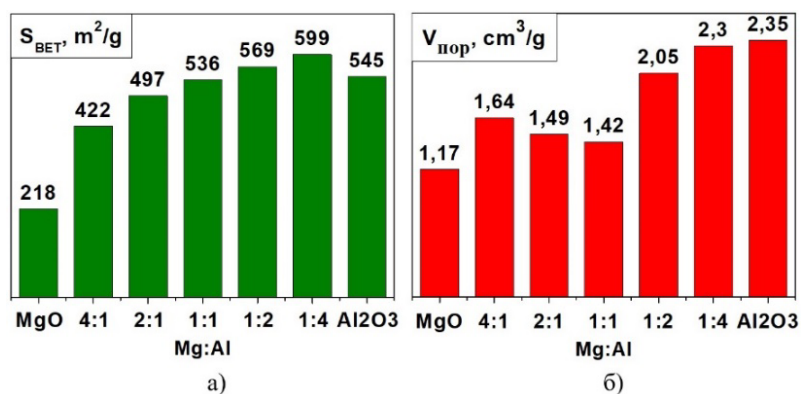


Рис. 1. Удельная поверхность (а) и объём пор (б) аэрогелей $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, прокалённых 500°C , с различными соотношениями Mg:Al

Для закрепления активного компонента на поверхности подложки применяли метод адсорбционного нанесения. Носитель диспергировали в этиловом спирте, добавляли ЭДТА и раствор H_2PdCl_4 , перемешивали в течение часа. Затем смесь фильтровали, сушили в течение часа при 120°C и прокаливали в муфельной печи при температуре 500°C в течение трёх часов со скоростью нагрева 100°C/ч .

Палладий восстанавливали в проточном реакторе при температуре 500°C в токе водорода со скоростью 150 мл/мин в течение 1 часа. После синтеза Pd/MgO-Al₂O₃ образцы исследовали в каталитическом дегидрировании пергидрофеназина и сравнивали с однокомпонентными системами Pd/Al₂O₃-AP и Pd/MgO-AP. В результате каталитических экспериментов аэрогельные системы показали перспективность по сравнению с образцом на стандартном оксиде алюминия, полученном при прокаливании коммерческого Al(OH)₃ (PuralTM SB-1), в частности, на системе Pd/Al₂O₃-AP достигнуты селективность по феназину в два раза выше со значением 78,1% и увеличение выхода по водороду до 93,7%.

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

Список литературы

1. Khaleel, A. A.; Klabunde, K. J., Characterization of Aerogel Prepared High-Surface-Area Alumina: In Situ FTIR Study of Dehydroxylation and Pyridine Adsorption. Chemistry - A European Journal 2002, 8 (17), 3991-3998.

2. Han, S. J.; Bang, Y.; Kwon, H. J.; Lee, H. C.; Hiremath, V.; Song, I. K.; Seo, J. G., Elevated temperature CO₂ capture on nano-structured MgO-Al₂O₃ aerogel: Effect of Mg/Al molar ratio. Chemical Engineering Journal 2014, 242, 357-363.

3. Yang, Z.; Liang, S.; Sun, L.; Hu, X.; Fang, W.; Lai, W.; Yi, X., Highly active and stable Pd/MgAl₂O₄/MgO catalyst with electronic metal-support interaction for selective hydrogenation of isoprene. Fuel 2021, 289.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ

Скрипкина Т.С., Бычков А.Л.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
Управление научных исследований, Московский государственный университет пищевых производств,
Москва, Россия*

**e-mail: urazovatanya@mail.ru*

В настоящее время отмечается увеличение интереса к использованию механохимических методов увеличения растворимости и модификации структуры природных полифенолов. Особо прочные позиции механохимические методы занимают в нише получения лекарств, пищевых добавок, компонентов функциональных и спортивных продуктов питания, содержащих нестабильные при нагревании вещества полифенольной и углеводной природы: антиоксиданты, ферменты, витамины, пробиотики, гуминовые и фульвовые кислоты [1-3].

Целью данной работы является оптимизация механохимических процессов обработки природных полифенолов (гуминовых кислот и лигнина) с учётом оптимизации соотношения эффективности обработки и затраченной энергии.

Лигнин является макрокомпонентом растительного сырья и представляет особый интерес в связи с тем, что является крупнотоннажным побочным продуктом многих производственных процессов. Одной из реакций, значимой для промышленных целей, является окисление лигнина.

Проведено сопоставление глубины протекания реакции окисления лигнина с энергией, потреблённой планетарным активатором АГО-2. На рисунке 1 представлены спектры поглощения растворов лигнина до и после механохимической обработки. При окислении лигнина в его структуре увеличивается количество поглощающих свет групп. Для характеристики степени окисленности полифенолов принято использовать коэффициент цветности, равный отношению поглощения при длинах волн 450 и 600 нм. В таблице 1 приведены значения степени окисленности, среднего размера и формы частиц, а также затраченная энергия в зависимости от времени обработки лигнина.

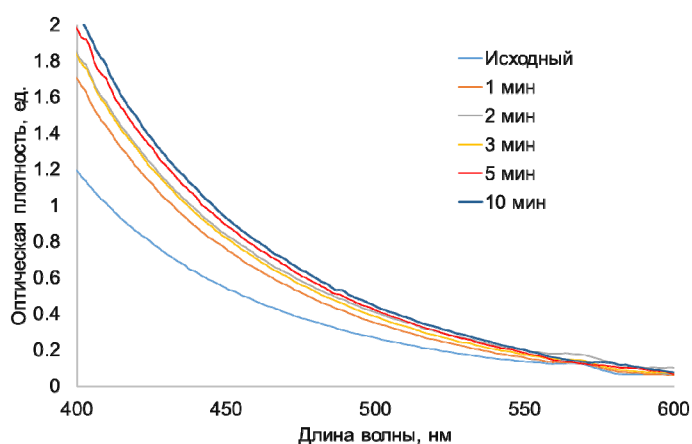


Рис. 1. Спектры поглощения растворов лигнина концентрацией 0,25 г/л до и после механической обработки

Таблица 1. Изменение размера и формы частиц, степени окисленности лигнина в зависимости от времени механической обработки и затраченной энергии

Время мин	МА, мин	Затраченная энергия, Вт*ч	Средний размер частиц, мкм	Форма частиц, b/l	Степень окисленности E450/E600
0		0	245,6	0,609	8
1		9,0	15,7	0,731	12
2		18,0	15,3	0,763	12
3		27,0	16,8	0,770	12
5		45,2	17,8	0,776	14
10		91,3	20,1	0,784	16

При обработке до 10 минут затраченная энергия на первый взгляд пропорциональна времени обработки. При этом предел измельчения достигается в первую минуту, а степень окисленности продолжает меняться при увеличении времени и до 10 минут, что говорит о продолжающейся реакции окисления. Окисление лигнина в течение 10 минут приводит к увеличению степени окисленности в 2 раза. На движение пустых реакторов с той же шаровой загрузкой мехактиватор потребляет 86 Вт*ч за 10 минут, на обработку той же массы целлюлозы уходит 87 Вт*ч. Таким образом, на измельчение лигнина с 246 до 20 мкм и прохождение реакции окисления в течение 10 минут, приводящей к увеличению степени окисленности в 2 раза, уходит порядка 5,3 Вт*ч из 91,3 Вт*ч, затрачиваемой механохимическим оборудованием. При обработке в течении 1 минуты на измельчение лигнина с 246 до 16 мкм и прохождение реакции окисления, приводящей к увеличению степени окисленности на 50 процентов, уходит 0,3 Вт*ч из 9,0 Вт*ч, затрачиваемой энергии.

Проведен цикл работ по окислению как гуминовых веществ в составе бурого угля, так и предварительно выделенных гуминовых кислот в механохимическом активаторе планетарного типа. Показано влияние механохимического окисления на молекулярно-массовое распределение гуминовых кислот, изменение спектров ЯМР и ИК, элементный состав, содержание кислородсодержащих функциональных групп и сорбционные характеристики [4,5]. Установлено значение отсутствия фазы несвязанной воды в обрабатываемой смеси [1] и возможные пути протекания реакций.

Механохимическая обработка гуминовых кислот бурого угля подчиняется схожей закономерности. Потребление энергии активатором планетарного типа при измельчении бурого угля пропорционально времени обработки, и предел измельчения достигнут в первую минуту, однако интенсивность сигнала ЭПР продолжает уменьшаться при увеличении времени обработки, что говорит об увеличении глубины прохождения реакции при увеличении времени обработки. В случае бурого угля характерное время

падения сигнала ЭПР составляет 4,3 минуты, дальнейшее уменьшение сигнала постепенно замедлялось. Как в случае бурого угля, так и в случае лигнина, при постановке технологии механохимической обработки необходимо учитывать цель и соотношение «глубина протекающей реакции-затраченная энергия» и принимать во внимание тот факт, что предел измельчения наступает быстрее, чем максимальный эффект проводимой реакции.

Энергетические аспекты механохимического окисления бурого угля были исследованы в рамках проекта по гранту Российского Научного Фонда (Проект №19-73-10074)

Работы по механохимическому окислению полифенолов (лигнина и гуминовых кислот) были поддержаны грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (№ МД-2330.2022.1.3.)

Список литературы

1. Skripkina T. et al. Unbound water in mechanochemical reactions of brown coal //RSC Advances. – 2020. – V. 10. – №. 36. – P. 21108-21114. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0RA03131C>.
2. Lomovskiy I. et al. Mechanochemical and size reduction machines for biorefining //Molecules. – 2020. – V. 25. – №. 22. – P. 5345. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25225345>.
3. Skripkina T. S. et al. Mechanochemical Solid-Phase Reactions of Humic Acids from Brown Coal with Sodium Percarbonate //Solid fuel chemistry. – 2018. – V. 52. – №. 6. – P. 356-360. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0361521918060101>.
4. Skripkina T. et al. Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water //Environmental technology & innovation. – 2018. – V. 11. – P. 74-82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.04.010>.
5. Urazova T. S., Bychkov A. L., Lomovskii O. I. Mechanochemical modification of the structure of brown coal humic acids for preparing a sorbent for heavy metals //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87. – №. 5. – P. 651-655. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427214050206>.

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ РАСТВОРОМ 1-(2-ГИДРОКСИ -1-НАФТОЙАЗО)-2-НАФТОЛ-4-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Кутлимуротова Н.Х., Турсункулов Ж.Б., Рахимов С.Б., Ахмедова У.Р., Колядин В.Г.

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Металлический цирконий и его сплавы широко используются в ядерной технике, захвате тепловыделяющих элементов, металлургии в качестве лигатуры, хороший раскислитель и деазотатор, повышает механические свойства и обрабатываемость сверхпроводящих сплавов, применяется как заменитель благородных металлов. Цирконий обладает высокой стойкостью к воздействию биологических сред, применяется для создания костных, суставных и зубных протезов, а также хирургического инструмента.

В природе цирконий встречается в составе руд, для его получения использовали различных экстракционные системы. Изучена межфазная экстракция циркония (IV) в системах вода — HCl — нафталин-2-сульфо кислота (НСК) — 0,1 моль/л раствор диантипирилгептана в дихлорэтане и вода — HCl — НСК — диантипирилметан (ДАМ) (или диантипирилгептан (ДАГ) [1]. Для извлечения циркония и гафния из технологических растворов использовали азотнокислые растворы трибутилфосфата в органическом разбавителе на основе непредельных ароматических углеводородов [2]. Использование неполярных органических растворителей увеличивает степень его извлечения [3,4]. Разработана экстракционно-спектрофотометрическая методика определения циркония с использованием 1-(2-гидрокси -1-нафтойазо)-2-нафтол-4-сульфо кислоты.

Экспериментальная часть

Реагенты и приборы. В работе раствор $ZrCl_4$ $1 \cdot 10^{-3}$ М готовили из 0,233 г соли хлорида циркония растворением в соляной кислоте и доводили объем раствора бидистиллятом до метки в мерной колбе (100 мл) [5].

Для приготовления 0,1% раствора 1-(2- гидроксидо-1-нафтоило)-2-нафтол-4-сульфокислоты 0,1 грамм взвешивали и растворяли в этиловом спирте в 100 мл колбе.

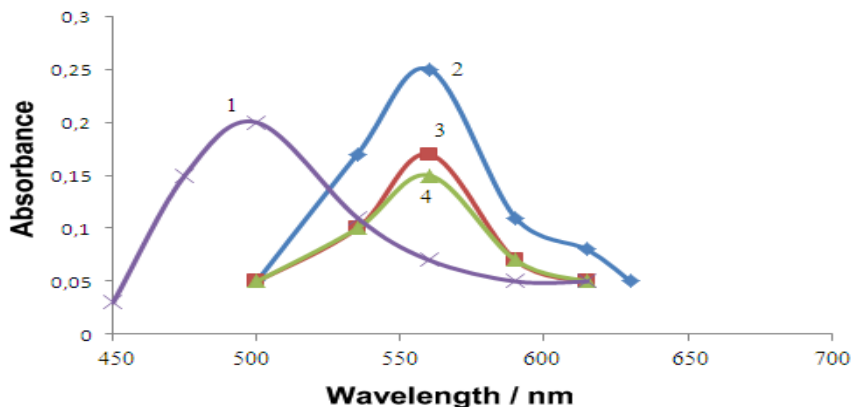
Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ЕМС-30РС-UV. Контроль pH буферных растворов осуществляли универсальным иономером ЭВ-74 и на pH-метре pH/mV/TEMP Meter P25 EcoMet (Корея).

Опыты по экстракции проводили в делительной воронке (100 мл) при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 10:1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения.

Результаты и их обсуждение

Спектрофотометрическое определение циркония. Спектры поглощения растворов комплекса циркония с 1-(2- гидроксидо-1-нафтоило)-2-нафтол-4-сульфокислотой снимали на ЕМС -30-РС – UV спектрофотометре (Германия). Максимальное светопоглощение комплекса циркония наблюдается при 570 нм, а для реагента при 500 нм; контрастность реакции $\Delta\lambda = 70$ нм. Изучено влияние растворителя на коэффициент распределения циркония раствором 1-(2- гидроксидо-1-нафтоило)-2-нафтол-4-сульфокислоты. Спектры поглощения приведены на рис.1.

Рис.1. Спектры поглощения комплексообразования циркония с 1-(2- гидроксидо-1-нафтоило)-2-нафтол-4-сульфокислотой в различных растворителях: спектр органического реагента (1); спектры комплекса в хлороформе (2); бензоле (3); толуоле (4).



Видно, что при использовании хлороформа коэффициент распределения комплекса циркония максимальный и поэтому его использовали в качестве растворителя в дальнейших экспериментах. Изучено влияние объема водной и органической фаз на величину коэффициента распределения циркония, и полученные данные приведены табл.1.

Табл.1. Влияние объема водной и органической фаз на величину коэффициента распределения циркония

Соотношение водной и органической фаз $V_s : V_o$	Коэффициент извлечения R % Zr(IV)
1 : 1	91
1 : 2	92
1 : 3	92
1 : 4	91
1 : 5	91
1 : 10	90

Оптимальным соотношением при извлечении циркония водной и органической фаз является 1:2.

На экстракционно-спектрофотометрическое определение циркония влияет кислотность раствора. Поэтому изучали влияние различные по природе кислот на коэффициента распределения циркония (табл.2).

Табл. 2. Влияние природа кислоты на коэффициент извлечения циркония раствором 1-(2- гидрокси -1-нафтойазо)-2-нафтол-4-сульфокислоты

Ион	1,0мл Кислоты	Коэффициент извлечения R, %
5 мл Zr(IV) 1•10 ⁻³ М раствор	0,5 М Азотная	84
	0,5 М Серная	86
	0,5 М Соляная	88

Из таблицы видно, что наилучший коэффициент извлечения циркония наблюдается при использовании соляной кислоты. Изучено влияние ее концентрации на извлечение циркония. При 1,0 мл 1,0 М соляной кислоты 1•10⁻³ М 5,0 мл раствора циркония, 95 % извлекается и определению циркония не мешают Sc, Th, In, Y, Ga, Ge.

Разработанная экстракционно-спектрофотометрическая методика определения циркония применена к модельным смесям. Коэффициент корреляции равен 0,9978, это доказывает, что разработанная методика может быть применена к анализу реальных объектов.

Список литературы

1. Денисова С.А., Леснов А.Е., Петров Б.И. Экстракция циркония диантипирилметаном и диантипирилгептаном в экстракционных системах различного типа. Журн. Известия Алтайского гос. Унив. Химические науки.2014. №1. С.177-180.

2. Васильев Д.И., Копарулина Е.С., Лихачева О.Г., Москаленко О.П., Свиридов А., Синегрибова О.А., Шавкунова М.Ю., Штуца М.Г. Способ экстракционного извлечения циркония и гафния. Патент. RU 2557594C2.

3. Khaled A., Belinato J.R., Pawliszyn J. Rapid and high-throughput screening of multi-residue pharmaceutical drugs in bovine tissue using solid phase micro extraction and direct analysis in real time-tandem mass spectrometry (SP-ME-DART-MS/MS). Journal of Nuclear Materials -2020 Vol.-257 p.-318-345.

4. Коростылев П.П. Приготовление растворов. М.:Издат. 1962. 164 с.

5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. С. 267-275.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КЛЕЕВ ДЛЯ ПРОДУКЦИИ ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Шулев В.В., Гурин Н.А., Турло Е.М.

Новосибирский государственный технический университет

Акционерное общество «Новосибирский приборостроительный завод», г. Новосибирск

v.shulev@mail.ru

Работа посвящена комплексному исследованию физико-химических свойств клеевых соединений: Бальзамин-М, ОВПЭК и NOA-61 для склейки оптических деталей. Значительное внимание уделяется таким характеристикам, как предел прочности, коэффициент пропускания и термостойкость. Данный комплекс исследований позволяет определить возможность эксплуатации оптических клеев для склейки деталей двойного назначения.

The work is devoted to a comprehensive study of the physico-chemical properties of adhesive compounds: Balsamin-M, OVPEC and NOA-61 for gluing optical parts. Considerable attention is paid to such characteristics as tensile strength, transmittance and heat resistance. This set of studies makes it possible to determine the possibility of using optical adhesives for gluing dual-use parts.

В современное время склеивание является основным способом соединения. Склеивание – это процесс, заключающийся в заполнении зазора между деталями прозрачной жидкостью (клеем) с последующим превращением этой жидкости в прозрачное твердое вещество [1]. Клеи предназначены для склеивания оптических деталей приборов, изготовленных из неорганических стекол, металлов и керамики, к которым предъявляются требования по прочности склеивания, влагостойкости. Современные оптические клеи – это синтетические органические клеи. По природе полимерной основы они относятся к нескольким классам: клеи Бальзамин, Бальзамин М, Бальзамин М2 – карбинольные; ОК-50П, ОК-72ФТС, ОК-72ФТ, ОК-72ФТ5С и ОК-72ФТ13С – эпоксидные; ММА – акриловый и АКС – акрилатные; ОК-90М – полиэфирный [2]. Также некоторые клеи являются фотополимерами. Основная их ценность заключается в отверждении под ультрафиолетом, что позволяет ускорить процесс склеивания и улучшить свойства покрытия. В состав клеев входят различные композиционные материалы, что позволяет их широко использовать в различных сферах. Меняя состав клея на разной полимерной основе, возможно получение новых марок клеев.

Целью работы было проведение испытаний для подобранных клеев и использование их в дальнейшей эксплуатации.

Проведен процесс склеивания оптических линз клеями Бальзамин-М, NOA-61 и ОВПЭК [3; 5]. Склеивку клеем NOA-61 проводят по инструкции «Эксплуатация установки склеивания и контроля позиционирования оптических деталей в сборке «AZP 200 HP» (Рисунок 1).



Рис. 1. AZP 200 HP

Склейка производилась по принципу ультрафиолетовой полимеризации. Прибор AZP 200 HP является автоколлимационным и используется для контроля центрировки и склейки линз. После отверждения клеев проведено испытание на разрыв, на измерение коэффициента пропускания при изменении длины волны 400-700 нм и на термостойкость клеев.

В ходе испытаний были получены следующие результаты. При равномерном разрыве исследуемые клеи находятся в пределах допустимых значений для показателей прочности клея в соответствии с ОСТ 3-6187-86 [4]. Результаты испытания на разрыв представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Испытания на разрыв

№	Наименования клея	Детали (величина разрушающей силы для каждого образца)	Результат (предел прочности склеенного образца)
1	Бальзамин-М	1–29 2–26 3–24	41,75 · 10⁵ Па

2	УФ-клей «NOA-61»	1–56 2–41 3–38	$71,43 \cdot 10^5$ Па
3	ОВПЭК	1–95 2–160 3–84	$179,36 \cdot 10^5$ Па

Предел прочности склеенного образца клеем ОВПЭК существенно больше, чем у других клеев. Это связано с тем, что для клея ОВПЭК практически отсутствует влияние избыточной влаги в атмосфере на оптические характеристики склеивающего слоя и отсутствует эффект «ареола капли» капли [5].

При пропускании светового потока отличий по коэффициенту пропускания между клеями практически нет, и их можно применять для видимой области спектра в диапазоне 440-660 нм (Рисунок 2). Важно, чтобы линзы, склеенные различными клеевыми соединениями, имели высокий коэффициент пропускания, так как данная характеристика является существенной в оптике.

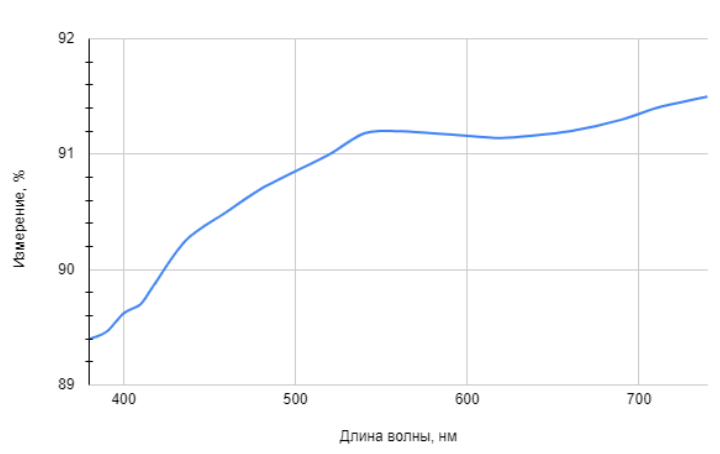


Рис 2. Зависимость измерения коэффициента пропускания от длины волны

При термоударе линз, склеенных вышеуказанными клеями, от -60 до +60 °С, не расклеились, что свидетельствует о возможности использования в агрессивных средах.

Таким образом, на основании испытаний проведенных по программе можно сделать следующие выводы. Клей ОВПЭК имеет самую большую механическую прочность по сравнению с другими оптическими клеями. Все выбранные оптические клеи можно использовать в средах с температурой от -50 до +50 по Цельсию. Клей Бальзамин-М, ОВПЭК и УФ-клей NOA-61 являются пригодными к эксплуатации в соответствии с ОСТ 3-6894-97.

Список литературы

1. Levinok V.E. New optical adhesives Balsamine - N and OVPEK-2M // Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials.– St.P: 2011. – p. 41–44.
2. Harry A. Lewis, Jake Kirkpatrick, J. Olof Johansson. Preparation of thin films of molecule-based magnets for optical measurements // Elsevier. – Edinburgh: 2021, – V. 732. – p. 1–6.
3. Спицына А.Ю. Влияние состояния поверхностей оптических деталей на технические характеристики сборок, склеенных с помощью клея Бальзамин М / А.Ю. Спицына // Институт новых материалов и технологий. – 2021. – С. 7–21.
4. Кардашов Д.А. Синтетические клеи / Д.А. Кардашов // УДК 668.395.– 1976.– Изд. 3-е. – С. 9–24.
5. Stroganov, V. F, Serova V. N. Optical Adhesives: Analysis, Advances, and Development Trends // Polymer Science, Series D: 2020,– V.13(2), 182–188.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТВЕРДОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Кучумова И.Д., Квашин В.И., Ухина А.В., Батраев И.С.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: ivannakz@mail.ru

Широкий комплекс механических и физико-химических свойств покрытий из сплавов с высокой стеклообразующей способностью обусловлен структурными особенностями металлов с аморфной структурой. Газотермическое напыление покрытий с аморфной структурой является эффективным методом повышения ресурса и надежности деталей, работающих в условиях изнашивания и агрессивных сред. Для повышения износостойкости покрытий из сплавов с высокой стеклообразующей способностью используют армирование покрытий более твердыми частицами, дополнительную термическую обработку покрытий и *in-situ* формирование частично кристаллических покрытий. Коррозионная стойкость покрытий с аморфной структурой преимущественно зависит от содержания аморфной фазы и пористости.

При формировании металлических покрытий с аморфной структурой методами газотермического напыления частицы порошка должны претерпевать быстрый нагрев до температуры плавления и, соударяясь с подложкой, быстро затвердевать со скоростью более 10^5 К/с. На сегодняшний день был проведен ряд экспериментов, позволивший выявить диапазон параметров детонационного напыления, который позволяет формировать качественные покрытия с высоким содержанием аморфной фазы из многокомпонентного сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5V_{19}$ [1].

Целью данной работы является исследование влияния температуры отжига на фазовые превращения, микротвердость и износостойкость покрытий с аморфной структурой из сплава $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5V_{19}$, полученных методом детонационного напыления.

Напыление покрытий из порошка фракции 40-64 мкм проводили на детонационном комплексе CCDS2000, разработанном в ИГиЛ СО РАН, с использованием ствола переменного сечения [2]. При напылении применялась ацетиленокислородная взрывчатая смесь эквимолярного состава (О/С \approx 1). Объем взрывчатой смеси составлял 50 % от общего объема ствола установки. Термическую обработку покрытий проводили в лабораторной электрической печи камерного типа в воздушной атмосфере при варьировании температуры от 500 °С до 900 °С с шагом 100 °С. Выдержка составляла 1 час.

Испытания на сухое возвратно-поступательное трение покрытий проводились на универсальной машине трения UMT-2 согласно ASTM G133-05 при комнатной температуре. В качестве контр-тела использовались шарики WC-6Co диаметром 6,35 мм. Перед испытаниями образцы покрытия были отполированы. Использовались следующие параметры трения: длина перемещения 5 мм, скорость скольжения 5 мм/с, прилагаемая нагрузка 25 Н и общее расстояние скольжения 100 м. Исследование поверхности трения проводилось с помощью оптической 3D-системы, для определения потери объема покрытий после испытаний.

Исходный порошок сплава имеет сферическую форму и высокое содержание аморфной фазы. Температуры стеклования и кристаллизации сплава определены как 521 °С и 573 °С, соответственно [1]. На рис. 1 представлены рентгенограммы покрытий после отжига. Видно, что исходное покрытие имеет аморфную структуру, о чем свидетельствует широкое дифракционное гало на углах $2\theta = 40-50^\circ$. Отжиг покрытий при 500 °С не оказывает значительного влияния на фазовый состав покрытий. С увеличением температуры отжига увеличивается содержание кристаллической фазы в покрытиях. Отжиг покрытий при 600-800 °С способствует частичной кристаллизации покрытий с выделением кристаллов α -(FeCr), Fe_2V и (FeCr)NbV, распределенных в аморфной матрице. Покрытие $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5V_{19}$, отожженное при 900 °С, имеет полностью кристаллическую структуру.

В таб. 1 представлены результаты измерения микротвердости и объема лунок трения. Увеличение твердости отожженных покрытий при температуре 600 °С происходит из-за выделения нанокристаллов боридов равномерно распределенных в аморфной матрице. Наибольшее значение твердости

соответствует покрытию после отжига при 700 °С. Стоит отметить, что твердость покрытий с нанокристаллической структурой значительно выше, чем у исходного покрытия, имеющего аморфную структуру. При увеличении температуры отжига до 900 °С твердость покрытий снижается, что можно объяснить ростом зерен.

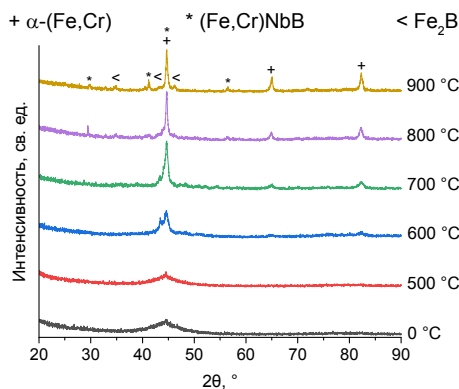


Рис. 1. Рентгенограммы детонационных покрытий после термической обработки

Таблица 1. Микротвердость и объем лунки трения отожженных детонационных покрытий

Температура отжига, °С	Микротвердость, HV ₃₀₀	Объем лунки трения, мм ³
0	755 ± 60	0,044
500	875 ± 55	0,036
600	945 ± 55	0,031
700	970 ± 100	0,013
800	815 ± 90	0,014
900	645 ± 30	0,026

Результаты определения объемов лунок трения покрытий до и после отжига показали, что термическая обработка благоприятно сказывается на показателях износостойкости покрытий Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉. Наибольшей износостойкостью обладают покрытия из сплава Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ отожженные при температуре 700 °С. Отжиг покрытий при 900 °С способствует полной кристаллизации аморфной структуры покрытий, что способствует снижению износостойкости покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90069.

Список литературы

1. Kuchumova I.D., Batraev I.S., Cherkasova N.Y., Rybin D.K., Ukhina A.V., Botta W.J., Koga G.Y., Moreira A. The influence of the O₂/C₂H₂ ratio on the structure and properties of Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ detonation coatings // Materials Today: Proceedings. – 2020. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.098
2. Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S., Smurov I. Computer–Controlled Detonation Spraying: From Process Fundamentals Toward Advanced Applications // Journal of Thermal Spray Technology. – 2011. – № 20. – P. 791–801.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $Al_{0,3}CoCrFeNi$

Сафарова Д.Э., Иванов И.В.

Новосибирский государственный технический университет
safarova10ab@mail.ru

Энергетическое машиностроение в настоящее время предъявляет высокие требования к прочностным характеристикам конструкционных сплавов, особенно в случае их эксплуатации при высоких температурах. Недавно было разработано новое семейство сплавов, называемых высокоэнтропийными (ВЭС), сочетающими в себе превосходную стабильность, высокую прочность, хорошую пластичность, стойкость к коррозии и усталости. Данный комплекс характеристик делает ВЭС хорошими кандидатами для применения при высоких температурах. Формирование таких сложных структур как высокоэнтропийные сплавы становится возможным из-за высоких значений энтропии смешения и ее вклада во внутреннюю энергию сплава [1].

При проектировании ВЭС наиболее важным является выбор оптимальных химических элементов и их концентрации. Исследование различных систем ВЭС показало, что соотношение содержания алюминия оказывает существенное влияние на типы кристаллической решетки и, соответственно, на микроструктуру и свойства сплава. Типы решеток преимущественно представляют собой гранецентрированную кубическую (ГЦК) и объемноцентрированную кубическую (ОЦК). Кроме того, в зависимости от содержания алюминия возможно формирование многофазных ВЭС, структура которых может описываться смесью фаз с решетками ГЦК и ОЦК или ОЦК и примитивная кубическая (В2) [2].

Системы ВЭС со структурой ГЦК очень пластичны, но имеют низкую прочность. С увеличением содержания алюминия сплавы становятся намного прочнее за счет снижения пластичности. При высоком содержании алюминия количественно преобладает В2 фаза, и ожидается, что сплав будет менее пластичным. Пластическая деформация (холодная прокатка) является одним из наиболее эффективных методов повышения твердости и прочности ВЭС системы $Al_xCoCrFeNi$ [3]. Однако влияние повышенных температур на данные параметры не так широко изучено.

Целью работы являлось исследование термической стабильности высокоэнтропийного сплава системы $Al_xCoCrFeNi$ ($x = 0,3$) после холодной пластической деформации.

Химический состав исследуемого высокоэнтропийного сплава $Al_{0,3}CoCrFeNi$ представлен в табл. 1. Получение материалов осуществлялось путем выплавки сплава методом вакуумно-дуговой плавки в аргоновой среде. Затем слитки подвергались холодной пластической деформации методом холодной прокатки с последующим отжигом в течение четырех часов. Температура отжига варьировалась от 200 до 1000 °С с шагом 200 °С.

Таблица 1. Химический состав ВЭС $Al_{0,3}CoCrFeNi$

Содержание элемента, % (вес.)				
Al	Co	Cr	Fe	Ni
3,47	25,23	22,27	23,90	25,13

Структура материала после холодной пластической деформации характеризуется столбчатыми кристаллами, вытянутыми в направлении деформирования (рис. 1а). Термическая обработка при температурах выше 600 °С приводит к частичной рекристаллизации сплава и образованию равноосных зерен. Структура материала после отжига при температуре 1000 °С представлена на рис. 1б.

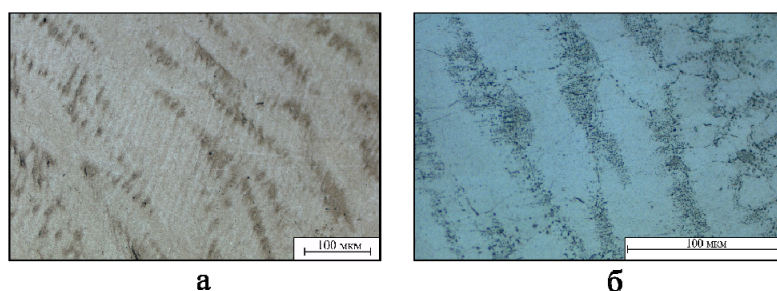


Рис. 1. Микроструктура исследуемых материалов: а – после холодной пластической деформации, б – после термообработки (1000 °С)

ДюрOMETрические исследования производились по методу восстановленного отпечатка, при нагрузке 0,1 Н. Максимальным уровнем микротвердости характеризуется материал после деформации и термической обработки при температуре 600 °С, который составил 487 ± 32.56 HV (рис. 2).

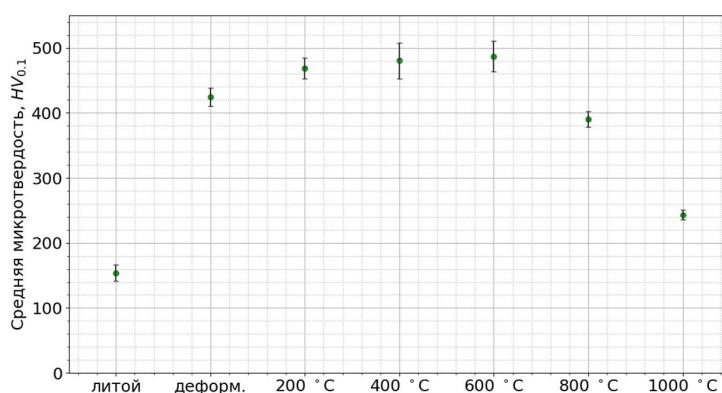


Рис. 2. Уровень микротвердости ВЭС

Результаты структурных исследований полученных материалов указывают на развитие рекристаллизационных процессов при термической обработке деформированных слитков. Помимо этого, происходит рост параметра микротвердости, что может являться следствием формирования дополнительных упрочняющих фаз в процессе термической обработки.

Данное предположение подтверждается рядом литературных источников [4, 5]. Однако, известно, что фазы, характерные для данных систем высокоэнтропийных сплавов, имеют высокий барьер зародышеобразования. Полагается, что предварительная холодная пластическая обработка оказывает влияние на количество центров зародышеобразования.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы о структуре и свойствах данного сплава. Сочетание методов холодной пластической деформации (холодная прокатка) и термической обработки (отжиг) приводит к модификации структуры высокоэнтропийного сплава системы $Al_{0.3}CoCrFeNi$. Уровень микротвердости материала зависит от параметров термической обработки, наибольшее значение микротвердости зафиксировано после отжига при 600 °С и составляет 487 ± 32.56 HV.

Работа выполнена в соответствии с Федеральным заданием Министерства образования и науки Российской Федерации (проект FSUN-2020-0014 (2019-0931)): «Исследования метастабильных структур, формируемых на поверхностях и границах раздела материалов при экстремальном внешнем воздействии». Исследования проведены на оборудовании ЦКП Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ (№ 13.ЦКП.21.0034, 075-15-2021-698).

Библиографический список

1. Tang, Z. et al. Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems / Z. Tang et al. – Direct text. // Jom. – 2013. – P. 1848-1858.

2. He, J. Y., Liu, W. H., Wang, H., Wu, Y., Liu, X. J., Nieh, T. G. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. / J. Y. He, W. H. Liu, H. Wang, Y. Wu, X. J. Liu, T. G. Nieh. – Direct text. // Acta Materialia. – 2014. – P. 105-113.
3. Kao, Y. F., Chen, T. J., Chen, S. K., Yeh, J. W. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys / Y. F. Kao, T. J. Chen, S. K. Chen, J. W. Yeh. – Direct text. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – P. 57-64.
4. Wang, W. R., Wang, W. L., Yeh, J. W. Phases, microstructure and mechanical properties of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys at elevated temperatures / W. R. Wang, W. L. Wang, J. W. Yeh. – Direct text. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – P. 143-152.
5. Tang, Q. H. et al. Hardening of an $Al_{0.3}CoCrFeNi$ high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing / Q. H. Tang et al. – Direct text. // Materials letters. – 2015. – P. 126-129.

АНАЛИЗ АЦЕТИЛЕНОВОЙ САЖИ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Худайназаров Ф.С., Нурманов С.Э., Файзуллаева М.Ф., Калядин В.Г

*Национальный университет Узбекистана
Кызылординский университет имени КORKYТ АТА
e-mail: nurmonov_se@mail.ru*

При получении ацетилена пиролизом метана в АО "Навоязот" образуется ацетиленовая сажа, которая не соответствует требованиям по применению ее в качестве наполнителя при производстве полимерных материалов, из-за наличия большого количества минеральных примесей. В результате обработки этой структуры соляной кислотой степень прочности была снижена за счет переноса содержащихся в ней минеральных примесей в раствор. Для этого брали 5 г сажи, добавляли 60 мл концентрированного раствора соляной кислоты и смесь механически перемешивали в течение 1 часа, затем она была отшлифована и отфильтрована [1-3].

Состав ацетиленовой сажи анализировали в отношении макро- и микро- элементов методом оптической эмиссионной спектрометрии.

Вторичный продукт АО "Навоязот" - для анализа был минерализован в приборе Easy (Италия), то есть в количестве 200 мг для доведения его до состояния прозрачного раствора, взвешен на аналитических весах марки FA220 4N.

Для этого к образцу (200 мг) в инфракрасном очистителе кислоты (Distillacid BSB-939-IR) добавляли 6 мл дистиллированной азотной кислоты (HNO_3) и 2 мл перекиси водорода (H_2O_2) и смесь превращали в минерал при $1800^\circ C$ в течение 20 мин.

По завершении процесса минерализации смесь в пробирке помещали в отдельную коническую мерную колбу и разбавляли до 25 мл дистиллированной водой (BIOSAN, Латвия) [4,5].

Раствор в колбе помещали в специальные пробирки в секцию автозабора и ставили на анализ. Приготовленный образец анализировали на оптико-эмиссионном спектрометре Avio 200 ISP - OES с индуктивно связанной плазмой (Perkin Elmer, США). Уровень точности прибора $10^{-9}г$. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1. Элементный анализ сухой золы ацетиленовой сажи

Элемент	Мг/л	Элемент	Мг/л	Элемент	Мг/л
Mn	0.366	Co	0.265	Sn	0.014
Cr	0.002	Ni	91.62	Sb	0
As	3.157	Cu	2.67	Pb	0.053
Mg	13.56	Zn	0.145	Hg	0.115
Na	17.96	Al	22.94	V	0.029
Li	0.031	B	0.392	Ba	0.201

K	3.77	P	10.43	Mo	0.071
Ca	55.31	S	0.074	Cd	0
Fe	102.3	Se	0	Ag	0.006

В составе раствора, образовавшегося в результате солянокислотной обработки, также определяли макро- и микроэлементы опико-эмиссионным спектрометрическим методом. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2. Состав раствора после обработки

Элемент	Мг/л	Элемент	Мг/л	Элемент	Мг/л
Mn	0.182	Co	1.017	Sn	0
Cr	0.013	Ni	0.016	Sb	0
As	0	Cu	0.009	Pb	0.0004
Mg	2.062	Zn	0.528	Hg	0.011
Na	3.07	Al	4.663	V	0.023
Li	0.008	B	0.047	Ba	0.051
K	1.628	P	0.793	Mo	0
Ca	39.67	S	0.416	Cd	0.026
Fe	14.26	Se	0	Ag	0

Анализ результатов показал, наличие солей металлов, растворимых и нерастворимых в соляной кислоте.

Литература

1. Т.В. Холкина, И.А. Никифоров, Е.М. Чиркова, В.П. Севостьянов Новый метод синтеза наноразмерной углеродной сажи Вестник СГТУ. 2011. № 4 (59).
2. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. М.: Химия, 1970
3. Ивановский В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Учебное пособие. Издание второе. Переработанное и дополненное. – Омск: «Типография БЛАНКОМ», 2019. – 256 с.
4. Yun Xinhua, Shangguan Wenfeng Одновременная каталитическая очистка газов от сажи и оксидов азота с применением комплексных катализаторов на основе оксида неодима. Huagongxuebao, Journal of Chemical Industry and Engineering (China). № 1, 2006, P.36-40.
5. В.Ю.Орлов, А.М.Комаров, Л.А.Ляпина. Производство и использование технического углерода для резин, изд. Александр Рутман, Ярославль, 2002, 293 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КАЧЕСТВО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ СТАЛИ

Лаврентьев Д.Д., Новгородцева О.Н.

Новосибирский государственный технический университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск
danil-lavrentev-2000@mail.ru

В работе исследовано влияние времени, температуры и стабилизирующих добавок ($PbCl_2$ и ТМ) на скорость осаждения Ni-P покрытия методом химической металлизации стальных подложек. Проведена оценка скорости осаждения в зависимости от значений температуры и времени процесса. Были выявлены оптимальные концентрации добавок, при которых происходит влияние на структуру и массу привеса осадка.

The influence of time, temperature and stabilizing additives on the deposition rate of Ni-P coatings by the method of chemical metallization of steel substrates has been studied. The deposition rate was estimated

depending on the values of temperature and process time. The optimal concentrations of additives were identified, at which the effect on the structure and weight of sediment weight gain occurs.

Химическая металлизация - это нанесение покрытия без внешнего источника тока или напряжения с помощью восстановителя, находящегося в растворе [1]. Нанесение покрытий методом химической металлизации имеет ряд преимуществ по сравнению с методом электролитического осаждения: отсутствует зависимость от плотности тока, а также потребность в сложном оборудовании. Ровный слой покрытия обеспечивается вне зависимости от формы образца [2]. Химическое никелирование широко внедрено в промышленности благодаря ценным свойствам покрытия: твердости, значительной коррозионной и износостойкости [3]. Представляло интерес исследовать влияние на скорость химического восстановления никеля различных факторов, таких как, например, выравнивающих добавок.

Для того, чтобы никелевое покрытие имело однородность, декоративные свойства и мелкокристаллическую структуру в раствор вводят специальные добавки. В данном исследовании вводили хлорид свинца и тиомочевину (ТМ). Концентрации добавок составляла:

$4 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ M PbCl}_2$ и $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ M TM}$.

Экспериментальные данные показали, что с увеличением концентрации добавки PbCl_2 , привес образца имеет положительный рост до концентрации $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, далее привес уменьшается, что можно объяснить десорбцией с поверхности стали ионов свинца.

Введение тиомочевины в электролит никелирования в концентрации до $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ приводит к увеличению скорости процесса осаждения никеля. Дальнейшее увеличение концентрации ТМ приводит к блокировке поверхности стали и падению скорости процесса осаждения никеля.

Таким образом, введение добавок катионов свинца и ТМ в концентрациях $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ оказывают каталитическое влияние на скорость процесса осаждения никеля.

Литература

1. Ковалюк Е.Н., Васильева М.В. Совершенствование технологии химического никелирования // Ангарск: АГТА. - 2015. - Т.1.- № 1. -С. 165-169.
2. О. В. Долгих., Н. В. Соцкая., А. А. Лыткина., И. В. Останкова., В. Н. Вережников. Кинетика образования твердой фазы в электролите химического никелирования // Журнал физической химии. - 2013. - Т.87. - № 2. - С. 320-325.
3. E. Julve, Electrodeposición de metales, in: Fundamentos, operaciones e instalaciones, E.J.S., Barcelona, 2000, p. 27.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ (Cr, Fe, Ni) НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СЛОЕВ, СФОМИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Бушуева Е.Г., Турло Е.М., Кладиева Е.В.

Новосибирский государственный технический университет
bushueva@corp.nstu.ru

К числу стратегически важных отраслей производства в современной России относятся химическая, нефте- и газодобывающая промышленность, электро-энергетика, машиностроение. Для изготовления конструкций ответственного назначения в этих отраслях широко применяются хромоникелевые аустенитные стали, что обусловлено их высокой, коррозионной стойкостью и технологичностью. Однако одной из проблем, ограничивающих использование хромоникелевых аустенитных сталей в качестве материалов триботехнического назначения, является их низкая стойкость в условиях абразивного изнашивания. Рациональным решением, позволяющим в значительной степени улучшить указанные характеристики, является нанесение на изнашиваемые поверхности износостойких защитных слоев высокоэнергетическими методами, например, вневакуумная электронно-лучевая наплавка (ВЭЛН) порошковых смесей. Однако повышение прочности поверхностных слоев, может привести к потере коррозионной стойкости материала. Поэтому определение влияния легирующих

элементов на стойкость к окислению при поверхностном упрочнении нержавеющей сталей, является актуальной задачей современной промышленности.

Наплавка порошковых смесей проводилась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6. Обработка осуществлялась в сканирующем режиме по следующим параметрам: энергия электронного пучка – 1,4 МэВ; максимальная мощность 100 кВт; частота сканирования 5 Гц; скорость перемещения образца относительно пучка – 10 мм/с; ток пучка 23 мА. В качестве наплавляемой порошковой смеси использовали: аморфный бор (40 мас. %), Fe, Ni, Cr (10 мас. %), MgF_2 (мас.50 %). Испытания по определению коррозионной стойкости материалов проводили методами анодного травления в ингибированной серной кислоте и испытаний в окислительной среде с контролем потери массы. В качестве эталона была выбрана немодифицированная сталь 12X18H9T.

Установлено, что образцы, полученные с использованием в качестве смачивающего компонента хрома, обладают стойкостью к окислению в 1,75 раза выше, чем эталонный материал (сталь 12X18H9T). Стойкость материалов, модифицированных никелем, по сравнению с эталоном выше в 1,4 раза. Результаты анализа коррозионной стойкости представлены на рисунке 1.

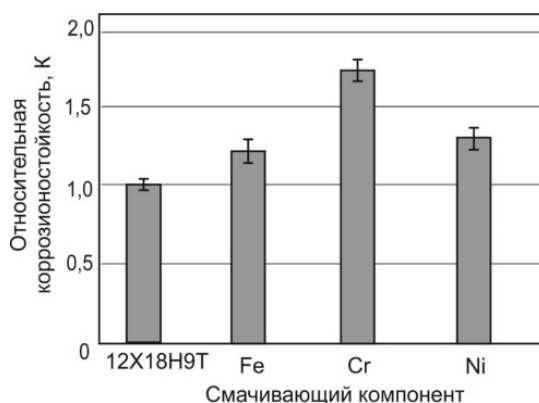


Рис. 1 – Относительная коррозионная стойкость стали 12X18H9T и образцов, полученных при наплавке аморфного бора и 10 мас. % смачивающих компонентов (Fe, Cr, Ni)

Возрастание коррозионной стойкости анализируемых материалов объясняется благоприятным влиянием хрома и никеля, а также формированием в поверхностных слоях химически стойких боридов хрома и железа. Особенности строения поверхности образцов после коррозионных испытаний анализировали, используя метод растровой электронной микроскопии.

Полученные снимки отображают характер воздействия кислот на наплавленные электронным лучом материалы. Одна из характерных особенностей, зафиксированных методом растровой электронной микроскопии, заключается в вытравливании межборидного пространства рис.2. Одна из причин коррозионной стойкости слоев, модифицированных хромом, связана с морфологией возникших в процессе наплавки боридов хрома Cr_2B . Предполагается, что вытянутые бориды в меньшей степени способствуют развитию коррозионных процессов в сплаве.

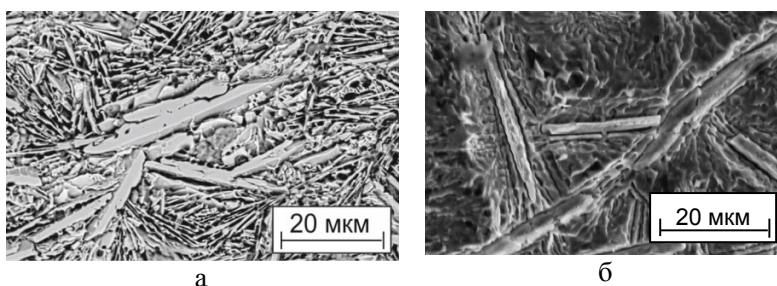


Рис.2 – Морфология поверхности легированных слоев (наплавка аморфного бора и 10 мас. % хрома, $I = 23$ мА) после коррозионных испытаний в ингибированной серной кислоте (а) и (б) азотной кислоте. На рисунке 3 представлены данные, характеризующие потерю массы образцов, полученных в процессе наплавки аморфного бора с разными смачивающими компонентами (Cr, Fe, Ni)

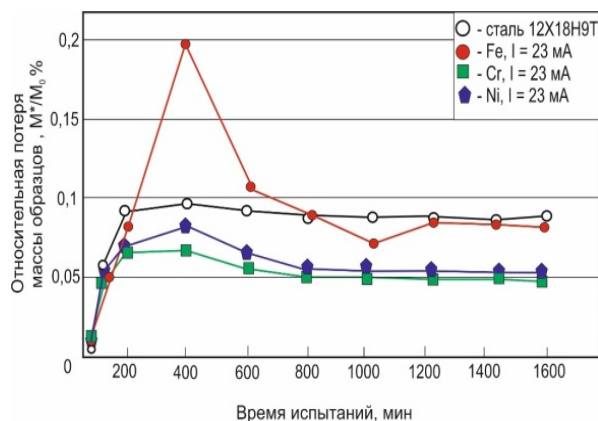


Рис. 3 – Характер изменения относительной потери массы образцов, полученных при вневакуумной электронно-лучевой наплавке аморфного бора с различными смачивающими компонентами, от времени воздействия азотной кислоты. Ток наплавки 23 мА

Создание методом ВЭЛН борсодержащих слоев на заготовках из хромоникелевой стали позволяет сохранить или повысить уровень коррозионной стойкости в кипящей концентрированной азотной кислоте и ингибированной серной кислоте. Наибольший положительный эффект зафиксирован при исследовании образцов, полученных в процессе электронно-лучевой наплавки порошковой смеси «аморфный бор – 10 мас. % хрома». Модифицированный таким образом слой в азотнокислом растворе корродирует со скоростью 0,02 мм/год (при скорости коррозии стали 12Х18Н9Т 0,05 мм/год). В серной кислоте скорость коррозии наплавленного материала составила 0,81 мм/год, что в 1,7 раза ниже по сравнению со сталью 12Х18Н9Т (1,4 мм/год). Разработанный материал может быть рекомендован в качестве защитного коррозионностойкого слоя для изделий из конструкционных хромоникелевых сталей.

Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ. (№ 13. ЦКП.21.0034, 075-15-2021-698).

Список литературы

1. Bushueva E., Turlo Y., Khamgushkeeva G. Influence of chromium concentration on corrosion resistance of surface layers of stainless steel / Web of Conferences. – 2021. – Vol. 340 : 7 International Russian-Kazakhstan Conference Chemical Technologies of Functional Materials (RKFM–2021). – Art. 01022 (5 p.).
2. Wang S., Yu X., Zhang J., He D., Zhao Y. Crystal structures, elastic properties, and hardness of high-pressure synthesized CrB₂ and CrB₄ / Journal of Superhard Materials. – 2014. – Vol. 36(4), P. 279–287.
3. Paschke H., Stueber M., Ziebert C., Bistron M., Mayrhofer P. Composition, microstructure and mechanical properties of boron containing multilayer coatings for hot forming tools // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – P. S24-S28.

STUDY OF THE CONDITIONS FOR OBTAINING A COMPOSITE MATERIAL BASED ON THE KAOLIN COMPOUND OF THE ALEKSEEVSK DEPOSIT

Zhumadilova Y.S., Alimbek A.E., Ospanova A.A., Bekisanova Zh.B.

Kazakh National University named al-Farabi, Almaty, Kazakhstan
yanazhumadilova28@gmail.com

Kaolin is an inexpensive material and is widely used in the paper, rubber and ceramic industries, as well as the possibility of using natural kaolin as a basis for antibacterial agents in order to obtain various composite materials that can be used in biodegradable packaging materials, photocatalysts and as sorbents for antibacterial cleaning. wastewater. Kaolin - kaolinite, $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, is the main phase of the kaolin group of clay minerals. It forms when anhydrous aluminosilicate found in feldspar-rich rock is altered by weathering or hydrothermal processes.

In this work, a composite material was obtained based on an environmentally friendly clay mineral. Natural kaolin of the Alekseevsky deposit (Kokshetau region) was previously prepared. The kaolinite samples were washed in water, then the water was separated by precipitation, and the sample was dried at 110°C . After that, kaolinite samples were prepared by manual grinding in a porcelain mortar, followed by sieving to obtain a granulometric fraction with a particle size of < 0.025 mm.

Next, alkaline modification was carried out in order to increase the specific surface area by leaching aluminum and silicon. A sample of kaolin weighing 3 g was introduced into a NaOH solution with various concentrations of 1M, 2M, 3M at a temperature of 80°C . The modification was carried out for 6, 8 and 12 hours in order to study the effect of contact time. The samples were then filtered and washed with distilled water until neutral pH.

The resulting modified samples of kaolin, as well as natural kaolin, were impregnated with an antibacterial agent. Chlorhexidine was chosen as the antibacterial agent. The impregnation of kaolin was carried out for 5 hours with a concentration of 0.05% chlorhexidine. The samples were then filtered and dried at 110°C .

Natural and modified kaolin has been studied by various physicochemical methods of analysis. The morphology before and after modification of kaolin was studied by scanning electron microscopy. Functional groups were identified by IR spectroscopy. According to the results, the resulting composites can be used as the basis for dressings.

The work was carried out under the project of the State Fund of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan IRN AR 09260629 "Study of the conditions for obtaining a composite material based on natural kaolin of the Alekseevsky deposit" 2021-2023.

References

1. Peng, Hong, James Vaughan, and John Vogrin. "The effect of thermal activation of kaolinite on its dissolution and re-precipitation as zeolites in alkaline aluminate solution." *Applied Clay Science* 157 (2018): 189-197.
2. N'Guessan, N. E., Joussein, E., Courtin-Nomade, A., Paineau, E., Soubrand, M., Grauby, O., Bourbon, X. (2021). Role of cations on the dissolution mechanism of kaolinite in high alkaline media.
3. Miranda-Trevino, J. C., & Coles, C. A. (2003). Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science*, 23(1-4), 133–139.
4. Peng, H., Vaughan, J., & Vogrin, J. (2018). The effect of thermal activation of kaolinite on its dissolution and re-precipitation as zeolites in alkaline aluminate solution. *Applied Clay Science*, 157, 189–197.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ CsH₂PO₄-НАНОАЛМАЗ

Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Семейство кислых солей щелочных металлов и $M_nH_m(XO_4)_p$, где (M = Cs, Rb, K, Na, Li, NH₄; A = S, Se, As, P) - многочисленная группа родственных кристаллов с суперпротонной проводимостью $\sigma=10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}$ См см⁻¹ и низкой энергией активации $E_a=0.2-0.4$ эВ [1]. Электролиты характеризуются селективным транспортом протонов с числами переноса равными единице и низкой электронной проводимостью. CsH₂PO₄ обладает наиболее высокой суперионной проводимостью и является перспективной протонной мембраной для среднетемпературных топливных элементов нового поколения [2]. Создание эффективных твердотельных топливных элементов нового поколения с мембранами на основе CsH₂PO₄ представляет значимый интерес. Это направление водородной энергетики интенсивно развивается в последние годы. Наличие низкопроводящей фазы стимулирует исследования, направленные на модификацию соли с увеличением низкотемпературной проводимости или стабилизацию суперионной фазы при более низких парциальных давлениях воды. В работе проведен анализ данных по созданию и исследованию свойств новых электролитов на основе CsH₂PO₄, в том числе гомогенных замещенных, нанокompозитных электролитов и полимерных систем. Получены новые нанокompозиционные системы на основе CsH₂PO₄, перспективные для использования в качестве протонных мембран в среднетемпературном диапазоне. Впервые проведены детальные исследования структурных, электротранспортных, термических и морфологических свойств нанокompозиционных систем на основе CsH₂PO₄ и наноалмазов (1-x)CsH₂PO₄-xND (290 м²/г) в широком диапазоне составов (x=0-0.99). Показано, что химического взаимодействия между компонентами не наблюдается. В нанокompозитах структура CsH₂PO₄ (P2₁/m) сохраняется при диспергировании соли и частичной ее аморфизации с ростом доли наноалмаза. Размер частиц CsH₂PO₄ значительно уменьшается даже при введении малых количеств добавки, и при x=0.1 и x=0.2 (объемная доля ND, fv=0.6 и 1.4%) достигает ~200 - 500 нм. Показано, что проводимость в низкотемпературной области возрастает более чем на 3.5 порядка с увеличением мольной доли наноалмаза. Суперионная проводимость близка к исходной соли вплоть до x=0.7. Изучение системы представляет значительный интерес для дальнейшего получения, как протонных мембран, так и композитных электродов для среднетемпературных ТЭ.

Список литературы

1. A. I. Baranov. Crystals with Disordered Hydrogen-Bond Networks and Superprotonic Conductivity. Review // Physical properties of crystals. 2003. V. 48. № 6. P. 1012 – 1037.
2. Uda T., Haile S.M. Thin-Membrane Solid-Acid Fuel Cell // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. Vol. 8, № 5. P. A245–A246.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВВЕДЕНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В СОСТАВ Pt/TiO₂ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Шутилов А.А., Зенковец Г.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия
alshut@catalysis.ru*

Нанесенные Pt/TiO₂ катализаторы являются активными в реакции низкотемпературного окисления СО. Они используются при очистке воздуха, очистки H₂-содержащих смесей от примесей СО, при их использования в топливных элементах, фотокаталитического окисления вредных органических веществ, и в ряде других приложений. С целью увеличения активности катализаторы часто модифицируют

оксидами переходных элементов, среди которых оксид железа является одним из наиболее перспективных.

В данной работе исследовано модифицирование Pt/TiO₂ катализатора добавками оксида железа на формирование микроструктуры, электронное состояние платины и их влияние на каталитические свойства в реакции окисления СО.

Катализаторы 1 вес. % Pt/TiO₂ и 1 вес. % Pt/(1-10 вес.% Fe₂O₃-99-90 вес. % TiO₂ были приготовлены пропиткой по влагоемкости ксерогеля TiO₂ анатазной модификации водным раствором азотнокислого железа с последующей пропиткой водным раствором платины азотнокислой, сушкой и термообработкой на воздухе при 500 °С. Исходный ксерогель TiO₂ состоит из крупных агрегатов (80–100 нм) рыхло упакованных высокодисперсных частиц анатаза с размером 3–6 нм.

Исследование каталитических свойств образцов в реакции окисления оксида углерода проводили на проточно-циркуляционной установке при следующем составе реакционной смеси: 1 об. % СО, 10 об. % O₂, остальное – азот.

На рентгенограммах образцов носителей, содержащих 1–10 вес.% Fe₂O₃, прокаленных при температуре 500 °С, регистрируется только фаза анатаза. Структурные параметры образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Структура исходного TiO₂ и образцов модифицированных оксидом железа, прокаленных при температуре 500 °С

Измеряемый параметр	Химический состав, вес. %		
	TiO ₂	7%Fe ₂ O ₃ - 93%TiO ₂	10%Fe ₂ O ₃ - 90%TiO ₂
D _{окр} анатаза, нм	16	11	10
Параметры решетки фазы анатаза (Å)	a=b=3.786 c=9.518	a=b=3.795 c=9.530	a=b=3.794 c=9.524

При введении оксида железа в диоксид титана формируется твёрдый раствор ионов железа, стабилизированных в решетке анатаза.

Из данных мессбауэровской спектроскопии этих образцов (Таблица 2) следует, что значения величин изомерных сдвигов всех дублетов соответствуют высокоспиновому состоянию Fe³⁺.

Таблица 2. Данные Мёссбауэровской спектроскопии образцов 5%Fe₂O₃-95%TiO₂ и 10%Fe₂O₃-90%TiO₂ (I_s- изомерный сдвиг, Q_s-квадрупольное расщепление, G-ширина линии, S-содержание данного состояния, V_o-кислородная вакансия)

Образец, % вес.	I _s , мм/с	Q _s , мм/с	G, мм/с	Состояние железа	S, отн. %
5%Fe ₂ O ₃ -95% TiO ₂	0.39 4	0.62	0.47	[Fe ³⁺ O ₆], D1	50
	0.36 3	1.25	0.59	[Fe ³⁺ O ₅ V _o], D2	50
10%Fe ₂ O ₃ -90% TiO ₂	0.36 9	0.65	0.38	[Fe ³⁺ O ₆], D1	38
	0.35 4	1.15	0.60	[Fe ³⁺ O ₅ V _o], D2	62

Следовательно, при допировании диоксида титана оксидом железа формируется твердый раствор со структурой анатаза, в котором ионы титана стабилизируются в состоянии Ti^{4+} в узельных позициях решетки анатаза, в несколько искаженном октаэдрическом кислородном окружении, а ионы железа в состоянии Fe^{3+} в октаэдрическом (D1) и в пятикоординированном кислородном окружении (D2), частично замещают ионы Ti^{4+} .

По данным РФА и электронной микроскопии катализаторы 1 вес. % Pt/(1-10 вес.% $Fe_2O_3 - 99-10$ вес.% TiO_2), полученные на этих носителях, после прокаливания при 500 °С представляют собой анатаз, на котором достаточно равномерно распределены однородные по размеру частицы платины (1.8–2.0 нм). В катализаторе состава 1 вес. % Pt/ TiO_2 размер частиц платины составляет 1.5–5 нм.

В таблице 3 в полученных катализаторах по данным РФЭС приведена количественная оценка состояний платины с $E_{св.}(Pt4f_{7/2})$.

Таблица 3. РФЭС состояний платины с $E_{св.}(Pt4f_{7/2})$ и их содержание в катализаторах, 500 °С

№	Катализатор, вес. %	$E_{св.}(Pt4f_{7/2})$, эВ	Содержание, %	Pt δ^+/Pt^0
1	1 % Pt/ TiO_2 исходный	71.1(Pt^0)	69.6	0.44
		72.1($Pt^{\delta+}$)	30.4	
2	1 % Pt/(5% $Fe_2O_3-95%$ TiO_2) исходный	71.2(Pt^0)	62.5	0.60
		72.2($Pt^{\delta+}$)	37.5	
3	1 % Pt/(5% $Fe_2O_3-95%$ TiO_2) после реакции	71.2(Pt^0)	47.6	1.1
		72.2($Pt^{\delta+}$)	52.4	
3	1 % Pt/(7% $Fe_2O_3-95%$ TiO_2) Исходный	71.2(Pt^0)	42.5	1.35
		72.2($Pt^{\delta+}$)	57.5	
4	1 % Pt/(10% $Fe_2O_3-90%$ TiO_2) исходный	71.1(Pt^0)	50.5	0.98
		72.1($Pt^{\delta+}$)	49.5	

При одинаковом содержании платины электронное состояние Pt изменяется при изменении содержания оксида железа. В катализаторе Pt/ TiO_2 , не содержащем добавок оксида железа, основным состоянием является состояние Pt^0 . При увеличении содержания оксида железа до 7 вес.% регистрируется увеличение содержания состояния $Pt^{\delta+}$, а при дальнейшем увеличении содержания оксида железа до 10 вес.%, доля платины в данном состоянии снижается. После работы катализатора в реакционной смеси доля состояния $Pt^{\delta+}$ возрастает по сравнению с исходным катализатором.

Катализаторы, содержащие добавки оксида железа, при содержании платины 1 вес.%, демонстрируют более высокую активность по сравнению с катализатором 1 вес.% Pt/ TiO_2 (Рисунок 1). Отметим, что для всех исследуемых катализаторов регистрируется явление гистерезиса. В сопоставимых условиях для катализатора 1 вес. % Pt/ TiO_2 температура 50 % конверсии CO составляет 127 °С при измерении по кривой нагрева. В катализаторе 1 вес. % Pt/(7 вес.% Fe_2O_3-93 вес.% TiO_2) температура 50 % конверсии CO снижается до 38 °С (по кривой нагрева). В то же время, при дальнейшем увеличении концентрации оксида железа в носителе до 10 вес. % наблюдается снижение активности катализатора. Для этого катализатора температура 50 % конверсии CO составляет 70 °С.

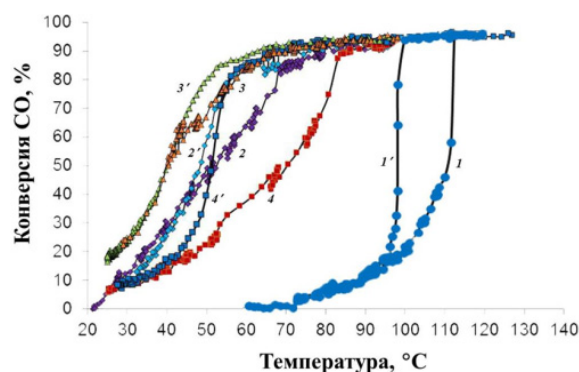


Рисунок 1. Зависимость конверсии СО от температуры в реакции окисления СО при нагреве (1, 2, 3, 4) и охлаждении реакционной смеси (1'; 2'; 3'; 4')

Оценка скорости реакции, проведенная при температуре 35 °С (когда конверсия СО не превышает 30%), для всех катализаторов показывает увеличение скорости реакции при увеличении концентрации оксида железа в катализаторе до 7 вес. %, а при дальнейшем его увеличении до 10 вес.%, скорость снижается. Можно предположить, что снижение активности катализатора с увеличением содержания оксида железа более его оптимального количества может быть обусловлено, как следует из данных мессбауэровской спектроскопии, уменьшением содержания кислорода в поверхностном слое катализатора, за счет значительного увеличения концентрации кислородных вакансий.

Следовательно, введение добавок оксида железа в Pt/TiO₂ катализатор приводит к уменьшению размера частиц Pt и изменению её электронного состояния (увеличение доли Pt^{δ+}) и увеличению каталитической активности. При этом между атомами Pt и Fe не наблюдается образования интерметаллической связи. По-видимому, синергетический эффект добавки оксида железа в оптимальных количествах оказывает основное влияние на взаимодействие платины с носителем, что приводит к повышению каталитической активности Pt/(Fe₂O₃-TiO₂) катализаторов в реакции окисления СО. Определен оптимальный химический состав катализатора, обеспечивающий наиболее высокую активность в исследуемой реакции.

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

О НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИИ

Тулетбеков Е.Д., Дәуренбек М.Ә.

НАО «Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати», Тараз, Казахстан
E-mail: mdaurenbek@mail.ru

Современный научно – технический прогресс остро нуждается в создании новых материалов, отвечающих запросам самых различных отраслей науки и техники. В частности, решение экологических проблем направлено на поиск новых материалов для создания более эффективных альтернативных источников энергии, в основе которых лежит солнечная энергетика, различные энергосберегающие приборы и оборудование. В связи с этим важное значение приобретают новые материалы, полученные на основе комплексных соединений сульфидов металлов, обладающих привлекательными оптическими, электрическими, фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами.

За последние 3 года в области создания новых материалов на основе синтеза сложных комплексных сульфидных соединений был проведён обширный ряд научных исследований. Приведём примеры.

Так, например, в работе «Структурные, оптические и фотоэлектрические свойства CdZnS, допированного наночастицами 3% - го кобальта» [1] выявлена эффективность преобразования световой энергии в электрический ток, что позволяет судить об использовании этого соединения в качестве сенсibilизатора для улучшения характеристик солнечных элементов. В дополнение к фотоэлектрическим свойствам исследованы структурные, оптические и морфологические свойства сложного сульфида CdZnS, допированного наночастицами 3% - ого кобальта. Таким образом этот материал может быть использован в ряде фотоэлектрических преобразователей. Отмечается, что сложные сульфиды CdZnS и CdZnS, легированные 3% - ным кобальтом синтезированы влажным химическим методом при комнатной температуре.

В работе «Зависимости люминесцентных и фотоэлектрохимических свойств от выбранных по размеру водных квантовых точек Ag-In-S, допированных медью» [2] отмечается, что тройные люминесцентные квантовые точки КТ сульфида меди и серебра могут быть более привлекательны по сравнению с КТ халькогенида кадмия и свинца. Оптические свойства КТ Cu-In-S и Ag-In-S (AIS) варьируются в широких пределах в зависимости от состава и размера КТ. Внедрение тройных КТ в качестве излучателей в биосенсорных приложениях может быть стимулировано разработкой мягкого и воспроизводимого синтеза непосредственно в водных растворах, а также методами смещения полос фотолюминесценции ФЛ таких КТ ближе к ИК спектральному диапазону. В работе обнаружено, что легирование меди водными нестехиометрическими КТ AIS приводит к красному смещению максимума полосы ФЛ примерно от 630 нм до 780 нм и гашению ФЛ. Осаждение оболочки ZnS приводит к восстановлению интенсивности ФЛ с максимальным квантовым выходом 15%, практически при неизменной полосе ФЛ, в отличие от нелегированных КТ AIS. Селективное по размеру осаждение, при использовании 2-пропанола в качестве нерастворителя, позволяет различать до 9 фракций КТ AIS / ZnS, легированных медью, со средними размерами фракций, варьирующимися от 3 до 2 нм и менее, с достаточно одинаковым составом независимо от размера КТ. Уменьшение среднего размера КТ приводит к голубому смещению ФЛ, в результате чего возникает серия ярких люминофоров с цветом излучения, варьирующимся от темно-красного до голубовато-зеленого. При этом эффективность ФЛ увеличивается от 11% для первой фракции до 58% для наименьшей КТ AIS / ZnS, легированных медью. Константа скорости излучательной рекомбинации выбранных по размеру КТ AIS / ZnS, легированных Cu, показала устойчивый рост с уменьшением размера КТ в результате усиления пространственного ограничения экситонов. Обнаружено, что легирование меди приводит к повышению фотоэлектрохимической активности КТ CAIS / ZnS, введенных в качестве спектральных сенсibilизаторов мезопористых фотоанодов диоксида титана в солнечных элементах с жидким переходом.

В работе «Люминесценция дефектов в нанокристаллах вюрцита CuInS₂: совместный экспериментальный и теоретический анализ» [3] указывается, что нанокристаллы CuInS₂ со структурой вюрцита перспективны для процессов, требующих эффективного переноса энергии, благодаря их анизотропной кристаллической структуре. Исследуется источник фотолюминесценции в ближней инфракрасной области спектра, наблюдаемой от этих нанокристаллов. Спектроскопические исследования как самого вюрцита CuInS₂, так и образцов, легированных Cd или Zn, позволяют отнести это излучение к радиационному точечному дефекту в нанокристалле. Кроме того, изменяя органический хроматирующий слой на материале, делается вывод, что атомные частицы, ответственные за пути безизлучательного распада на поверхности нанокристалла, обусловлены Cu или S. Теоретические расчёты функционала плотности состояний дефектов в материале позволяют идентифицировать вероятные излучающие частицы. Принимая во внимание электронную структуру и оптические свойства вюрцита CuInS₂, делается вывод о потенциальном биологическом, фотоэлектрическом и фотокаталитическом применении и др.

Между тем, по мнению большинства учёных, будущее планеты за водородной энергетикой. Отсюда следуют проблемы эффективного и менее затратного производства водорода в большом объёме. Заметную роль в решении этой проблемы играют фотокатализаторы на основе координационных соединений сульфидов. Исследования показывают, что наиболее перспективными для создания

фотокатализаторов являются сложные соединения на основе сульфида цинк-индий. Эти соединения обладают рядом уникальных физико-химических свойств, среди которых широкий диапазон поглощения света, регулируемая ширина запрещённой зоны, хороший отклик на облучение видимым светом. Указанные обстоятельства имеют приоритетное значение в функциональных особенностях фотокатализаторов. Не случайно их синтезу и дальнейшему исследованию привлечено пристальное внимание мировой научной общественности.

Не исключением является кафедра «Химия и химическая технология» НАО Таразского регионального университета имени М.Х. Дулати, где ведутся исследования по синтезу и использованию вышеуказанного сульфида. Исследования включают в себя синтез и изучение физико-химических свойств вышеуказанного сульфида. В научной литературе, в том числе зарубежных источниках, можно найти ряд рекомендаций по синтезу сложных сульфидов, в частности смешанного сульфида цинка и индия. Однако, реализация этих рекомендаций в лабораторных условиях не принесло ожидаемых результатов. В связи с этим предлагаем методику химического осаждения из водного раствора, разработанной совместно с учёными ТГУ [4]. Методика отличается простотой, экономичностью, а также возможностью получения конденсатов с контролируруемыми структурными свойствами.

Для реализации синтеза использовались тиомочевина $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, кристаллические соли металлов: азотнокислый индий 4.5-й водный $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ и хлорид цинка ZnCl_2 . Исходные растворы готовились на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709-72.

Синтез указанного сульфида осуществлялся следующим образом. К 100 см^3 0,1М раствора нитрата индия добавлялся 0,1М раствор хлорида цинка объёмом 100 см^3 . В полученную смесь растворов вносился аммиак до $\text{pH} = 9$. Затем добавлялся 1М раствор тиомочевины объёмом 50 см^3 . Полученная взвесь нагревалась до $90 - 100^\circ\text{C}$ и кипятилась в течение нескольких часов. По окончании синтеза полученный осадок жёлтого цвета отфильтровывался, промывался несколько раз дистиллированной водой и сушился при комнатной температуре в течение 24 часов.

Для изучения поверхности и элементного состава образцов использовался энергодисперсионный спектрометр Quantax 70, позволяющий проводить рентгеновское картирование, элементный анализ по линии и мультиэлементный анализ в точке.

На рисунке 1 представлены общие микрофотографии, где зафиксирована микроструктура полученного смешанного сульфида при различном увеличении.

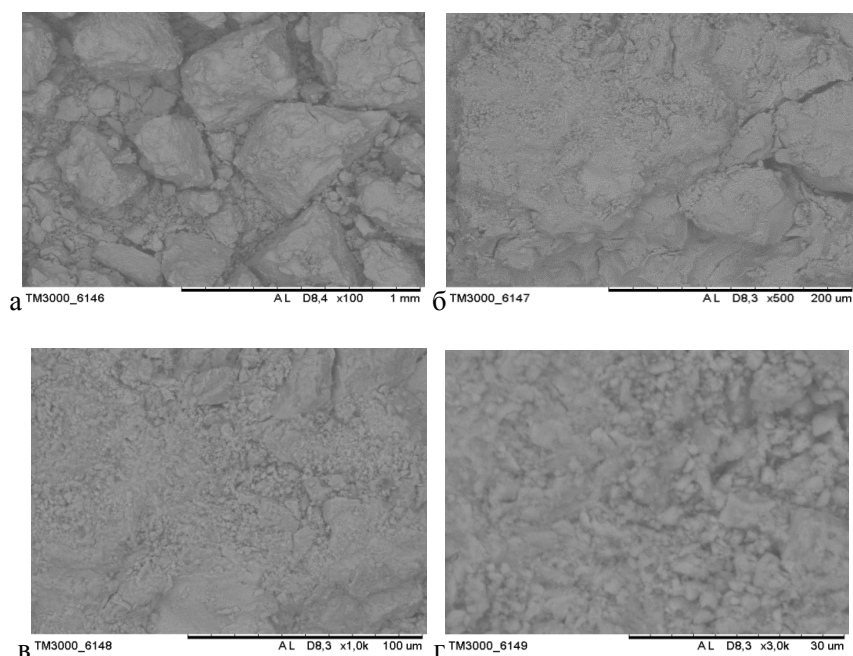


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца смешанного сульфида при различном увеличении: *а* – $\times 100$; *б* – $\times 500$; *в* – $\times 1,0\text{к}$; *г* – $\times 3,0\text{к}$

Определён элементный качественный и количественный состав микроструктуры образца, изображённого на рисунке 1 в. Мультиэлементный анализ в точке проводили в разных областях поверхности образца, в круге. Результаты представлены на рисунке 2. В таблице 1 приведены результаты мультиэлементного анализа в точке.

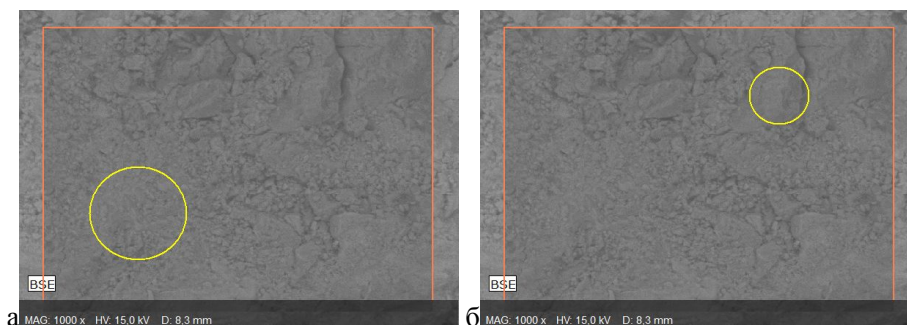


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении $\times 1000$: *a* – в 1-ой точке; *b* – во 2-ой точке

Таблица 1. Результаты количественного элементного анализа образца

№	El AN	Series	Unn C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
1	2	3	4	5	6	7
Point №1 / Point №2						
1	O	K-series	13,01 / 17,39	13,38 / 19,41	41,61 / 50,41	1,9 / 2,7
2	In	L-series	53,75 / 42,79	55,26 / 47,76	23,95 / 17,29	1,6 / 1,3
3	S	K-series	12,99 / 15,51	13,35 / 17,31	20,73 / 22,44	0,5 / 0,6
4	Zn	K-series	17,52 / 13,91	18,01 / 15,52	13,71 / 9,86	0,6 / 0,5
Total			97,27 / 89,61	100,00 / 100,00	100,00 / 100,00	

На рисунке 3 приведены электронные микрофотографии поверхности образца по линии при увеличении $\times 1000$: *a* – область распределения элементов на поверхности образца; *b* – данные линейного распределения элементов.

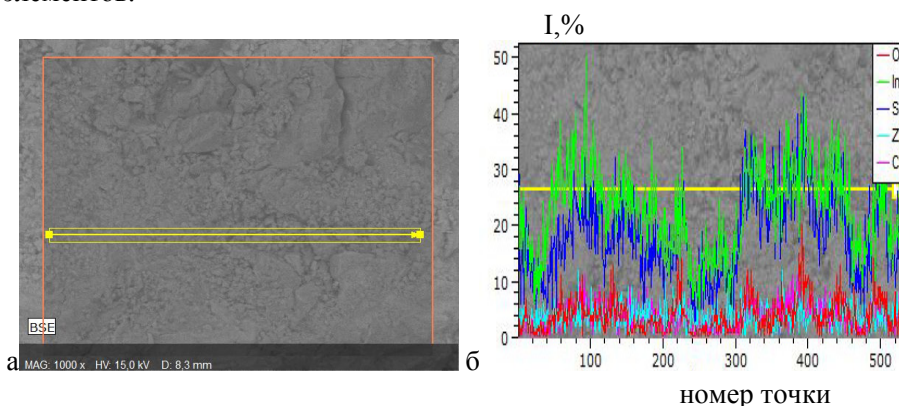


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении $\times 1000$: *a* – область распределения элементов на поверхности образца; *b* – данные линейного распределения элементов.

На рисунке 4 представлены: *a* - электронная микрофотография элементов образца и *б* – спектр распределения элементов в образце.

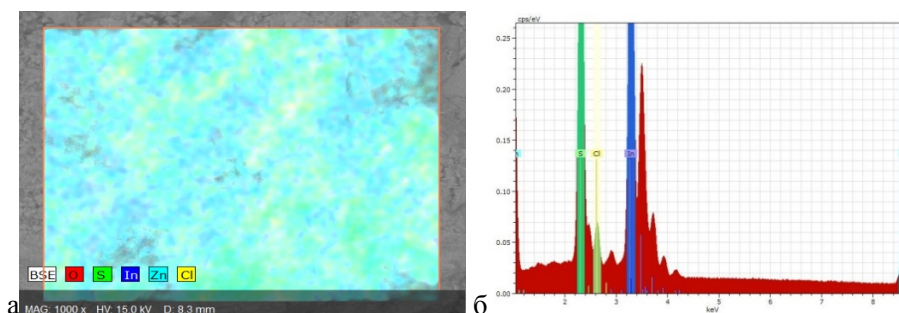


Рис. 4. Электронные микрофотографии при увеличении $\times 1000$:
a - элементов в образце; *б* - спектр распределения элементов образце

Для практического использования данного материала требуется дальнейшее исследование его физико – химических свойств.

Список литературы

1. Horoz S Structural, optical and photovoltaic properties of Co (3%): CdZnS nanoparticles//Indian journal of pure & applied physics. 2018. №10. P. 759-764.
2. Luminescence and photoelectrochemical properties of size-selected aqueous copper-doped Ag-In-S quantum dots / A. Raevskaya [and others] // RSC Advances. 2018. № 8. P. 7550-7557.
3. Defect Luminescence from Wurtzite CuInS₂ Nanocrystals: Combined Experimental and Theoretical Analysis / ADP Leach [and others] // Journal of physical chemistry c. 2016. №120. P. 5207-5212.
4. Дауренбек М.А., Бакибаев А.А. Особенности микроструктуры координатного сульфидного соединения ZnIn // Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. 2021. С.47-48.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ АЛГОРИТМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ ДЛЯ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Глазов Н.А., Дик П.П., Загоруйко А.Н.

Институт катализа имени Г. К. Борескова
glazov@catalysis.ru

Молекулярная реконструкция тяжёлых нефтяных фракций представляет интерес в связи с развитием детальных кинетических моделей. Использование таких моделей может позволить увеличить точность предсказаний, что потенциально положительно скажется на экономических и экологических показателях процессов переработки тяжёлых фракций.

Существуют различные способы проведения молекулярной реконструкции. Метод стохастической реконструкции (SR), реконструкция максимизацией энтропии (REM), матрица гомологических рядов (MTHS) — это далеко не полный список подходов к этой задаче[1]. Для реконструкции тяжёлых нефтяных фракций чаще всего применяется MTHS, и комбинация SR с REM. Второй вариант вычислительно сложнее первого, однако позволяет использовать больший набор соединений.

Для увеличения быстродействия алгоритма, была разработана его модификация, в которой вычислительно сложная задача на этапе SR заменяется на несколько более простых задач.

Классическое объединение SR с REM предполагает поиск оптимального набора параметров модели SR, с последующим нахождением концентраций компонентов методом REM[2]. Для первого шага обычно используют генетические алгоритмы. Невозможность использования градиентных методов

связана с стохастической природой метода, что делает задачу поиска оптимума вычислительно сложной. Более того, сложность возрастает значительно с ростом числа переменных в модели.

Модифицированный алгоритм предполагает осуществление поиска оптимальных параметров с помощью процедуры REM, используемой при каждой генерации смеси. Результирующий состав пересчитывается в значения параметров SR. Таким образом, длительный процесс поиска параметров заменяется решением более простой оптимизационной задачей с последующими алгебраическими вычислениями.

Если изначальное приближение слишком далёко от адекватного, то оптимизационная задача может не сойтись, что приведёт к сбою работы алгоритма. Такое возможно, например, если плотность смеси задаётся выше, чем у всех имеющихся соединений.

Для демонстрации работы данного метода, была проведена реконструкция состава вакуумного газойля. Для генерации начального приближения был использован классический алгоритм SR, но вместо ~ 700 поколений требуемых для нахождения оптимальных параметров модели, алгоритм остановили на 20-ом. Результаты расчёта некоторых свойств, а также кривой имитированной дистилляции образцов приведены на рис.1. Можно видеть, что начальное приближение (SR, синяя линия) довольно далеко от экспериментальных точек, в то время как результат расчёта после процедуры REM (оранжевая линия) значительно ближе к экспериментальным точкам.

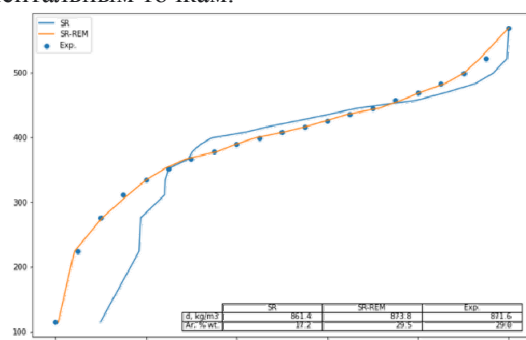


Рис. 1 Расчётная кривая имитированной дистилляции смесей на стадии SR и после REM

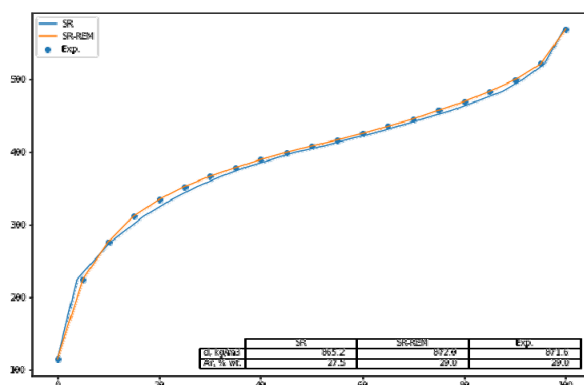


Рис. 2 Расчётная кривая имитированной дистилляции смесей на стадии SR и после REM. На 5-ой итерации предлагаемого алгоритма

К пятой итерации параметры выходят на плато, и больше не изменяются. Результаты этих расчётов приведены на рис.2. Можно видеть, что расчётные свойства состава со стадии SR заметно ближе к экспериментальным, в сравнении с начальным приближением.

Использование такого метода позволило сократить время подбора параметров с многих часов до нескольких минут. Это время может быть сокращено до нескольких секунд, если свойства образца близки к свойствам ранее реконструированных фракций.

Список литературы

1. Ren Y. et al. Molecular reconstruction: Recent progress toward composition modeling of petroleum fractions // Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 357. P. 761–775.

2. de Oliveira L.P. et al. Molecular reconstruction of petroleum fractions: Application to vacuum residues from different origins // Energy and Fuels. 2013.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА С ДВУХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Сманова З.А., Янгиева С.Б.

*Национальный Университет Узбекистана, Ташкент.
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека*

Полифенолы являются природными соединениями с биологической активностью и многие из них являются основной составной частью растений. Во время роста и развития растений ряд важных функций проводятся во многих процессах окислительно-восстановительных процессов - функциям метаболических и безопасности[1]. Такие вещества являются основным инструментом при создании широкого спектра лекарственных средств, обладающих разнообразной биологической активностью, относительно малой токсичностью. Из них разработаны препараты против вирусных заболеваний, простуды, язв и опухолей желудочно-кишечного тракта различного действия. Одним из таких веществ является госсипол, отличающийся уникальной химической структурой и биологической активностью. Чаще встречается у растений, принадлежащих в основном к семейству госсипиумов. В связи с тем, что сам госсипол и его производные обладают широким спектром физиологической активности, в медицинской практике широко применяются 3% линименты на основе госсипола, в частности 3% мегосиновая мазь против герпеса и другие препараты на его основе.

Получены основания Шиффа с ароматическими аминами (м-нитроанилин, о-анизидин) госсипола и их металлокомплексы на основе ионов Cu, Co, Mn. Синтезированы и математически рассчитаны некоторые их физико-химические константы и смоделированы их структуры с использованием программы ChemOffice, которые затем изучены и исследованы методами спектрофотометрии и ИК-спектроскопии[2].

Изучение приближенных структур с помощью программы ChemOffice показало, что м-нитроанилиновые и о-анизидиновые основания Шиффа (согласно расчетной энергетической ценности) находятся в бензоидном и хиноидном таутомерном состояниях соответственно.

При анализе производных госсипола проводили тонкослойную хроматографию. Для этого использовали пластины Silufol-UV-254 (KAVALER Чехословакия). После завершения реакции полученное вещество выдерживают некоторое время до полного осаждения, затем фильтруют и промывают 2-3 раза этиловым спиртом. Полученное соединение сушат в защищенном от прямых солнечных лучей месте. Изучены физико-химические константы полученных металлокомплексов.

При анализе ИК спектра госсипола, полученного из экспериментальных данных видно, что при длине волны $1578,28 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания связи C=C группы, при $1710,81 \text{ см}^{-1}$ - за счет валентных колебаний связи C=O; При $2874,09-2929,88 \text{ см}^{-1}$ за счет валентных колебаний асимметричной и симметричной группы NH_2 ; За счет деформационных колебаний асимметричной группы $-\text{CH}_3$ при $1440,49 \text{ см}^{-1}$; $1360,02-1379,50 \text{ см}^{-1}$ за счет деформационного колебания симметричной группы $-\text{CH}_3$; $3513,39-3421,65 \text{ см}^{-1}$ дали максимумы поглощения, обусловленные валентными колебаниями внутренних и внешних молекулярных водородных связей в группе $-\text{OH}$.

При исследовании ИК спектров оснований Шиффа, образованных из госсипола с о-анизидином, были получены следующие результаты. Соответственно за счет валентных колебаний асимметричной и симметричной группы $-\text{CH}_3$ в областях $2836,95-2873,98$ и $2962,08 \text{ см}^{-1}$ за счет валентных колебаний связи C=C в области $1521,98-1594,54 \text{ см}^{-1}$; из-за деформационных колебаний асимметричной группы $-\text{CH}_3$ при $1453,80 \text{ см}^{-1}$; за счет деформационного колебания симметричной группы $-\text{CH}_3$ при $1397,87-1344,89 \text{ см}^{-1}$; В областях $3328,34-3485,34 \text{ см}^{-1}$ видны максимумы поглощения, относящиеся к группе $-\text{OH}$, тот факт, что интенсивность этих пиков ниже, чем у спектра госсипола, указывает на то, что N-связь в

азометиновой связи образует внутримолекулярную водородную связь с -О в первой углеродной -ОН группе в кольце госсипола. В спектре госсипола было замечено, что пик поглощения, относящийся к альдегидной группе в области 1710,81 см⁻¹, смещен в область 1615,08 см⁻¹, невидимую на спектрах снятых для оснований Шиффа [3]. Это указывает на то, что вместо альдегидной группы образовалась новая азометиновая связь.

При анализе ИК спектра металлокомплекса госсипола с о-анизидином основания Шиффа Мп (СН₃СОО) 2 · 4N₂O, в отличие от спектра основания Шиффа, 3331, 3331, видно, что 72 -3109 и 2960,29 см⁻¹ втапливаются в сферы.

Можно сказать, что эти соединения были образованы за счет донорно-акцепторной связи между гидроксильной группой (-ОН) и ионом металла. Кроме того, образовался новый пик в области 454,82 см⁻¹, обусловленный валентными колебаниями связи NO, и новый пик в области 613,77 см⁻¹, обусловленный валентными колебаниями связи NO и можно увидеть новую Me-O-связь. Из этих изменений можно сделать вывод, что основание Шиффа состоит из атома металла [4].

При рассмотрении ИК-спектров металлокомплекса госсипола с м-нитроанилином (комплекс меди с основаниями Шиффа), видно, что пики в областях 3439,77-3334,36 и 3109,24 см⁻¹, характерные для оснований Шиффа сдвинулись в области 3482,21-3355,74 и 3114,84 см⁻¹, свидетельствующий о комплексообразовании [5]. Изменения в этой области указывают на образование связи между -ОН группами и ионами металлов.

Получены металлокомплексы синтезированных оснований Шиффа с ионами Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺. Из полученных данных установлено, что высокий выход металлокомплекса образован м-нитроанилиновым основанием Шиффа с ионами меди.

С некоторыми синтезированными основаниями Шиффа (Cu, Cd, Co, Mn) можно получать металлокомплексы солей и изучать их биологическую активность, на основе которых создавать новые высокоэффективные препараты против различных вирусов, бактерий и грибков.

ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ноздрюхина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. - М.: Наука, 1977. - 184 с.;
2. Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchikov A.V. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol.81. - №4. - P.739-742.
3. Тарутин Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутин, Ф.О. Позднякова Л.: Химия, 1986. - 246 с.
4. Казичина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971. - С.214-234.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. - 318 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ КЕРАМИКИ ИЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Непечатов Ю.К., Плетнев П.М., Гудыма Т.С., Крутская Т.М.

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

*Сибирский государственный университет путей сообщения, г. Новосибирск, Россия, pletnev@stu.ru
Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия, gudymatan@mail.ru
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Новосибирск, Россия, t.krutskaya@mail.ru*

Темпы развития силовых полупроводниковых приборов (СПП) растут с каждым годом, что обусловлено постоянной работой специалистов в направлении разработки новых конструктивных радиоматериалов и технологий их создания. Сегодняшний тренд развития электроники направлен на миниатюризацию полупроводниковых устройств и приборов, однако это возможно при решении ряда определенных задач, таких, как эффективный отвод тепла от активных радиоэлементов, разработка

новых алгоритмов работы микросхем, поиск альтернативных технологий, позволяющих снизить выделения тепла при работе приборов.

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

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

Металлизационное покрытие наносят на керамику для создания токопроводящего слоя на определенной части детали, к которой присоединяют полупроводниковый кристалл и выводы, соединяющие изделие с корпусом полупроводникового прибора. Основным методом получения металлического покрытия на керамических изделиях является вжигание пасты для формирования электродов и для соединения керамики с металлической арматурой с помощью пайки. Металлизационный слой создает смачивающуюся припоем поверхность и позволяет получить методом пайки прочное, вакуумноплотное, герметичное соединение керамических деталей друг с другом или с металлом. Плохая смачиваемость керамики объясняется совершенно различной структурой поверхностей керамики и металлов. Прочный металлизационный слой на керамике служит цементирующей промежуточной составляющей между керамикой и металлом. Прочность сцепления возрастает при близости показателей термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и усадки. При вжигании металлизационных композиций в керамике происходят два взаимоисключающих процесса: спекание металлических зерен между собой; окисление активных компонентов металлизационной пасты и взаимодействие вновь образующихся центров оксидов с оксидами керамики с появлением переходного слоя. Поэтому в пасту вводят чистые металлы, а также активные добавки, взаимодействующие с компонентами керамики и не нарушающие процесс спекания металлических зерен друг с другом. Толщина металлизационного слоя составляет $25\text{--}60 \text{ мкм}$, после вжигания она уменьшается.

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

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

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

На изделиях в виде дисков (Ø17,7x2 мм), изготовленных из отечественной алюмонитридной керамики методом осесимметричного прессования [3], и подложек (20x20x1 мм), изготовленных на линии КЕКО Equipment методом литья на движущуюся основу [4], было опробовано формирование металлизационных покрытий методом трафаретной печати составами металлизационных паст для алюмооксидной керамики (Al₂O₃: ВК-96, ВК-100).

Составы паст:

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

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

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

Органическое связующее (биндер) отечественных металлизационных паст состояло из таких компонентов как: этилцеллюлоза-100, α-терпинеол, дибутилфталат и олеиновая кислота. Биндер добавлялся в смесь порошков до получения оптимальной вязкости для трафаретного нанесения на алюмонитридную керамику (AlN). Наиболее оптимальная вязкость металлизационной пасты получилась при добавлении 26% биндера на 100г смеси и составила – 710 сп. При такой вязкости топологический рисунок, полученный с помощью сеткографического трафарета с плотностью сетки 325 меш, имеет достаточно четкие границы, при этом сохраняется толщина металлизационного покрытия, задаваемая сеткой трафарета (20 – 25 мкм), и минимизируется вероятность появления дефектов печати таких, как налипание, затекание и неоднородность плотности металлизационного слоя.

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

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

1. T=1340 °C/15 мин толкание, среда: H₂, влажность +25°;

2. T=1340 °C/15 мин толкание, среда: H₂, влажность -40°;

3. T=1400 °C/15 мин толкание, среда: H₂, влажность +25°.

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

Таблица 1. Оценка качества вожженных паст методом царапания

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

влажность - 40°	прочности		прочности			прочности
T=1400 °C/15 мин, влажность +25°	- шелушение	+	+	+	- отслоение	+

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

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

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

Таблица 2. Результаты измерения адгезии МП

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

При измерении адгезии максимальная нагрузка, которую выдерживал никелевый вывод, составила 2,5 кгс/мм². Из таблицы 2 видно, что из зарубежных составов максимальную адгезию показывают составы «С.4» при температуре вжигания 1400 °С в сухом водороде и «С.2» как в сухом, так и во влажном водороде, но при более низкой температуре (1340 °С). Важно отметить, что во влажной среде поверхность алюмонитридной керамики окисляется и на ее поверхности формируется слой из оксидов: Al₂O₃, Al₅Y₃O₁₂ и AlYO₃ [5]. Это приводит к снижению теплопроводности керамики, что является негативным фактором. Поэтому предпочтительно использовать режимы вжигания, в которых время нахождения образцов во влажной среде минимально.

Исходя из результатов измерения адгезии МП к AlN керамике, можно сказать, что некоторые составы металлизационных паст, применяемые для металлизации алюмооксидной керамики (Al₂O₃), можно использовать для металлизации алюмонитридной керамики. Наиболее оптимальными составами являются составы «Б» и «С.2», вжигание которых осуществлялось при температуре 1340 °С в сухом водороде.

Список литературы

1. Непочатов Ю.К., Земницкая А.А., Муль П.А. Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники. Современная электроника. 2011. №9. С. 14–16.
2. Непочатов Ю.К., Плетнев П.М., Денисова А.А. Патент 2560456 Россия, МПК51 С 04 В 35/581, С 04 В 35/64. Способ обжига керамических деталей /. № 2013121253/03; Заявлено 07.05.2013; опубл. 20.08.2015// Изобретения. 2015. № 23.
3. Непочатов Ю.К., Красный И.Б., Абрамян А.А., Бандин А.В., Денисова А.А. Разработка теплопроводящих керамических дисков для СВЧ транзисторов и силовых полупроводниковых модулей. Современная электроника. 2016. №3. С. 32–36.

4. Земницкая А.А., Пестрецова Н.Е., Ларин К.В., Борискин С.А., Дитц А.А. Технология получения керамических подложек из нитрида алюминия методом литья. Сборник научных трудов IX международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» Томск, ТПУ, 2012. С. 33–36.

5. Непочатов Ю.К., Денисова А.А., Плетнев П.М., Красный И.Б. Особенности обжига алюмонитридной керамики. Вестник СГУПС. 2016 № 1(36) С. 27–31.

ОЦЕНКА УРОВНЯ ЖАРОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 12Х18Н9Т, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕТОДОМ ВНЕВАКУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

Пухова Е.А., Бушуева Е.Г., Плотникова Н.В.

*Новосибирский государственный технический университет
pukliza@yandex.ru*

В современной промышленности используется большое количество жаростойких металлических материалов. Выбор типа и марки зависит от предъявляемых требований к готовому изделию, условий его эксплуатации, экономической целесообразности и т.д.

Сталь 12Х18Н9Т относится к классу хромоникелевых сталей аустенитного класса, применяемой для изготовления различных агрегатов и узлов работающих в агрессивных условиях, а также при повышенных температурах (трубы, детали печной арматуры, теплообменники, муфели, детали выхлопных систем, листовой и сортовой прокат). Рабочая температура составляет до 600 °С под давлением, а при наличии агрессивных сред до 350 °С.

При увеличении температуры свыше 600 °С 12Х18Н9Т теряет прочность, поскольку начинается процесс интенсивного окисления, что приводит к разрушению детали и конструкции в целом. Для того, чтобы избежать данных последствий, необходимо повысить уровень жаростойкости, что позволит использовать данную сталь при более высоких рабочих температурах. В современной промышленности существует ряд методов для решения данной проблемы, такие как легирование всего объема материала либо только поверхности, различная термическая и химико-термическая обработка, модифицирование поверхности, нанесение разнообразных покрытий. Одним из перспективных и малоизученных способов повышения жаростойкости является модифицирование поверхности методом вневакуумной электронно-лучевой обработки.

Данный метод позволяет за несколько секунд создать на материале основы слой, с требуемой структурой, практически из любых материалов. Также преимуществом данного метода является отсутствие ограничений габаритных размеров детали, вызванных размерами камеры, так как луч выводится в атмосферу. Технология заключается в расплавлении лучом электронов, высокой мощности, компонентов создаваемого модифицированного слоя и поверхностных слоев основного материала. Схема сформированного материала состоит из трех зон: модифицированный слой (толщиной до 3-х мм); переходная зона; зона основного металла [1 – 4].

В данной работе в качестве материалов модифицированного слоя используются порошки хрома и аморфного бора, а также в качестве флюсующего компонента, MgF_2 . Соотношение компонентов представлено в табл. 1.

Таблица 1. Соотношение компонентов

Содержание В, мас. %	Содержание М, мас. %	Содержание флюса MgF_2 , мас. %
30	10 мас.% Fe	60
30	10 мас.% Cr	
10	30 мас.% Cr	

Структура сформированных образцов представлена на рис. 1.

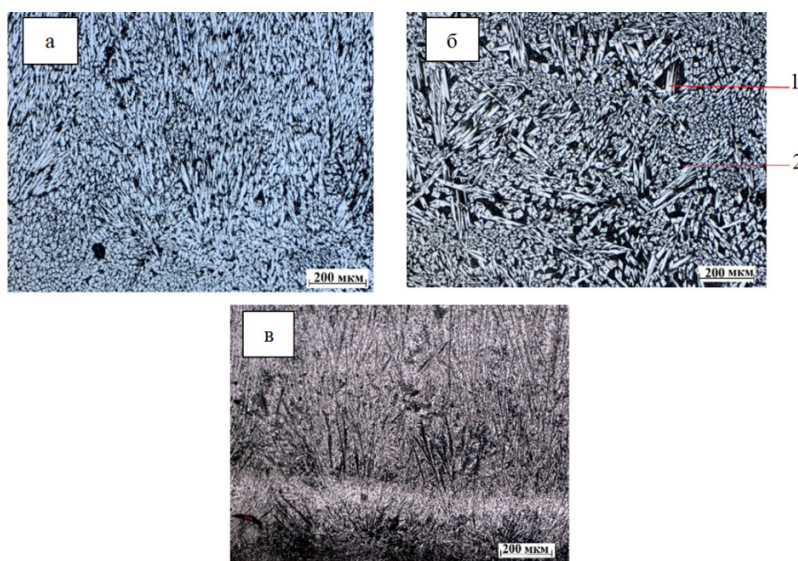


Рис. 1. Микроструктура образцов: а – 10 мас.% Fe; б – 10 мас.% Cr; в – 30 мас.% Cr

На основании металлографических исследований и рентгенофазового анализа установлено, что в структуре образца с 10 мас.% Fe наблюдаются бориды $(Fe,Cr)_2B$ в аустенитной матрице.

На рис.1 (б) представлена структура образца с 10 мас.% Cr. В данной структуре: 1 – сформированные бориды состава Cr_2B , 2 – пластичная матрица из γ - Fe с включением мелких боридов $Cr_2B + (Fe,Cr)_2B$.

При 30 мас.% Cr образование крупных боридов не происходит, так как концентрации хрома недостаточно. Данный образец имеет дендритную структуру из твёрдого раствора внедрения бора в аустенит. Область между дендритами состоит из мелких боридов Cr_2B и $(Fe,Cr)_2B$, а также аустенита.

Для определения механических свойств был проведен дюрометрический анализ, результаты которого представлены на рис. 2.

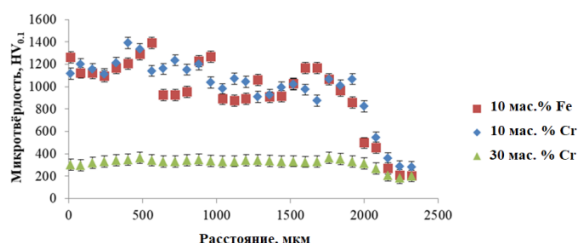


Рис. 2. График распределения микротвёрдости сформированных образцов

Микротвёрдость образцов с 10 мас.% Fe и 10 мас. % Cr имеет близкое значение (1100 HV и 1030 HV соответственно). Микротвёрдость образца с 30 мас. % Cr заметно ниже (300 HV), но превышает значение стали 12X18H9T (200 HV). Следовательно, создание модифицированного слоя с использованием смеси бора с железом либо хромом позволяет повысить данный показатель почти в 7 раз.

Определение жаростойкости проводили методом термогравиметрии (ТГА) в течении двух часов при температуре 800 °С [5]. Образцы для исследования состояли из зоны модифицированного слоя, зоны перехода и материала основы. Это необходимо для того, чтобы определить, как поведет себя готовое изделие в процессе эксплуатации. Полученные данные, по изменению массы при проведении испытания, представлены в табл. 2.

На основании проведенных исследований можно заключить, что формирование на поверхности стали структур с содержанием боридов, позволяет увеличить жаростойкость \approx в 1.5 раза. Также твёрдый раствор бора в аустените показывает хорошие значения по сопротивлению окислению при повышенных температурах, так как содержит большое количество хрома, повышающего жаростойкость.

Таблица 2. Результаты термогравиметрии

Образец	Изменение массы, %
12X18H9T	3,9
10 мас.% Fe	2,6
10 мас.% Cr	3
30 мас.% Cr	0,9

После анализа всех полученных данных, наиболее перспективный материал для дальнейших исследований – 10 мас.% Cr + 30 мас.% В. Его показатели микротвёрдости и жаростойкости почти на одном уровне с 10 мас.% Fe, но при 10 мас.% Fe образуются бориды железа, что может негативно сказаться на других свойствах (коррозионная стойкость, магнитная проницаемость). Образец с 30 мас. % Cr показывает наилучшие значения по жаростойкости, но его механические свойства значительно уступают другим исследуемым составам.

Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ. (№ 13. ЦКП.21.0034, 075-15-2021-698).

Список литературы

1. Адашкин, А. М. Материаловедение и технология материалов: учебное пособие [Текст] / А. М. Адашкин, В. М. Зуев. – 2-е издание – М: ИНФРА-М, 2017. – 336 с.
2. Характеристика материала 12X18H10T [Электронный ресурс]. URL: http://splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=329 (дата обращения: 06.03.2022).
3. Влияние хрома, никеля, кремния и алюминия на жаростойкость сталей [Электронный ресурс]. URL: https://zinref.ru/000_uchebniki/028_00_logika/011_lekcii_raznie_53/944.htm (дата обращения: 08.03.2022).
4. Полетика И.М. Структура и свойства коррозионностойких покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки в атмосфере воздуха / И.М. Полетика [и др.]. // Металловедение и термическая обработка металлов – 2009. – №12.
5. Ивлев В. И. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа / В. И. Ивлев, Н. Е. Фомин, В.А. Юдин [и др.] – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017 – 44 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ТОЛСТЫХ СЛОЕВ МЕДИ НА КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ СИЛОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Непечатов Ю.К., Плетнев П.М., Косарев В.Ф., Гудыма Т.С.

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

*Сибирский государственный университет путей сообщения, г. Новосибирск, Россия, pletnev@stu.ru
Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, г. Новосибирск, Россия, admin@itam.nsk.ru
Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия, gudymatan@mail.ru*

Для получения топологического рисунка электронного силового модуля керамические подложки металлизуют, для чего осаждают различными методами проводящие слои толщиной более 300 мкм, из которых формируют многослойную металлизацию [1]. В процессе изготовления и эксплуатации металлизационные структуры силовых модулей подвергаются воздействию термических и механических напряжений.

Целью работы являлась оптимизация технологии нанесения толстых слоев меди на керамические подложки для силовой электроники.

Для нанесения медного порошка методом холодного газодинамического напыления (ХГН) рассматривалось использование следующих медных порошков: высокодисперсных марок ПМВД-0, ПМВД-1 и крупнодисперсного марки ПМС-1.

После предварительных экспериментальных исследований в процессе холодного газодинамического напыления (ХГН) был выбран медный порошок марки ПМС-1, выпускаемый по ГОСТ 4960-2009, как самый технологичный, доступный и дешевый.

Основным элементом конструкции электронного силового модуля является металлизированная керамическая подложка, на которой расположены силовые полупроводниковые кристаллы, при этом она выполняет две основные функции: во-первых, осуществляет электрическую изоляцию токоведущих шин топологического рисунка, расположенных на одной стороне, друг от друга, а также от токоведущих шин на другой стороне; во-вторых, передает тепло, выделяемое активными элементами электронного силового модуля, на теплоотводы и радиаторы. Кроме высокой теплопроводности подложки для силовых модулей должны иметь высокие прочность, термостойкость и химическую стойкость. С этой целью используют подложки из алюмооксидной керамики различных марок и керамику на основе нитрида алюминия, которая обеспечивает большие мощности рассеяния. На основании проведенного анализа свойств керамических материалов, используемых в DBC технологии за рубежом [2], чаще всего применяют алюмооксидную керамику с содержанием оксида алюминия более 95%, а для схем с высокой удельной мощностью рассеяния тепла используют алюмонитридную керамику с содержанием нитрида алюминия более 98%. По основным параметрам алюмооксидные керамические подложки для DBC плат, изготовленные компанией «СЕТС» (Китай) и АО «НЭВЗ-Керамикс» (Россия) марки ВК96 сопоставимы. Однако они по свойствам значительно уступают керамике марки ВК100 АО «НЭВЗ-Керамикс» (Россия), в которой содержание основного вещества 99,7 % (в отличие от керамики марки ВК96, с содержанием основного вещества 96 %).

По физическим параметрам алюмонитридная керамика (AlN) обладает высокой теплопроводностью порядка (170–200 Вт/м·К) и стабильностью электрического сопротивления (10^{13} – 10^{14} Ом·см) при повышении температуры. В России промышленным производством подложек из алюмонитридной керамики занимается предприятие АО «НЭВЗ-Керамикс» [3]. Алюмонитридные подложки, изготавливаемые на этом предприятии, обладают теплопроводностью 160–185 Вт/м·К и имеют высокие изоляционные и прочностные характеристики на уровне мировых брендов – MARUVA (Япония), LEATEC (Тайвань), SlecGroup (Китай), CeramTec (Германия).

Подложки получают методом шликерного литья с последующим обжигом алюмооксидной керамики при 1650 °С и керамики на основе нитрида алюминия при температуре 1850 °С.

Было опробовано формирование металлизационных покрытий методом теплового переноса двух составов металлизационных паст для алюмооксидной и алюмонитридной керамики.

Составы паст:

А. Mo-Mn-Si+Ta₂O₅+ZrO₂+TiH₂+биндер;

Б. Мо-Мn-Si+биндер.

Органическое связующее (биндер) металлизационных паст состояло из таких компонентов как: этилцеллолоза-100, α -терпинеол, дибутилфталат и олеиновая кислота.

Одним из важных моментов в формировании металлизационного покрытия на керамике является подготовка поверхности. Керамические подложки перед металлизацией подвергались механической шлифовке для выравнивания плоскости и создания шероховатости поверхности $Ra=0,15$ мкм.

Закрепление МП на керамической подложке производилось путём его вжигания. Для этого использовались азотно-водородные проходные толкательские печи, состоящие из 5 муллитовых муфелей длиной 90 см. Муфели в печи расположены последовательно, за счёт чего получался непрерывный канал с 3 температурными зонами. Вжигание проводилось выдержкой в течение 30 минут при температуре 1320 °С.

В основе метода ХГН лежит явление, в котором частицы с характерным размером 1–150 мкм ускоряются сверхзвуковым потоком газа до скоростей 500–1200 м/с и, сталкиваясь с преградой, закрепляются на ней и формируют покрытие без плавления [4]. При этом подложка не подвергается сильному термическому воздействию.

Напыление проводилось на подложки из оксида алюминия марки ВК-96 размерами 30 × 29 × 0,3 мм с подслоем Мо-Мn-Si толщиной 10–20 мкм. Для напыления использован медный порошок ПМС-1.

Формирование покрытий из медного порошка осуществлялось по типичной схеме ХГН с плоским соплом Лавала с критическим сечением 3.05 × 3.05 мм и выходным сечением 9.5 × 3.05 мм. Расход порошка из дозатора устанавливался в 0,1 г/с. Дистанция напыления равнялась 30 мм, скорость сканирования сопла относительно подложки варьировалась от 5 до 50 мм/с. Рабочим и несущим газом был выбран воздух. Напыление проводилось на экспериментальном стенде ХГН ИТПМ СО РАН. После напыления подложки были разделены на группы и проведен отжиг в среде водорода при разных температурах для установления оптимального температурного режима.

После отжига были проведены измерения определяющих параметров: удельного сопротивления и адгезии в сравнении с ДВС-подложками производства компаний из Китая и Германии (таблица). Для адгезии оптимальной температурой отжига оказалась температура 1000 °С. Наилучшие результаты имеются у ДВС-подложек, имеющих самое низкое сопротивление, близкое к сопротивлению чистой меди. Подложки с толстой медью, нанесённой методом ХГН, имеют близкие к ДВС-подложкам значения, даже несмотря на то, что для получения медного покрытия используется медный порошок.

Таблица. Результаты измерения адгезии и удельного сопротивления

№	Образец	Адгезия, МПа	Среднее значение удельного сопротивления $\rho \cdot 10^6$, Ом·см
1	ХГН, $Al_2O_3 + MoMnSi + Cu$, 850 °С	63,7	2,95
2	ХГН, $Al_2O_3 + MoMnSi + Cu$, 850 °С	51,7	3,05
3	ХГН, $Al_2O_3 + MoMnSi + Cu$, 950 °С	65,3	3,18
4	ХГН, $Al_2O_3 + MoMnSi + Cu$, 1000 °С	66,2	3,22
5	ХГН, $Al_2O_3 + MoMnSi + Cu$, 1000 °С	67,2	3,30
6	ХГН, $AlN + MoMnSi + Cu$, 850 °С	8,3	2,91
7	ХГН, $AlN + MoMnSi + Cu$, 850 °С	6,3	2,81
8	ХГН, $AlN + MoMnSi + Cu$, 950 °С	20,2	2,92
9	ХГН, $AlN + MoMnSi + Cu$, 1000 °С	31,3	3,07
10	ХГН, $AlN + MoMnSi + Cu$, 1000 °С	33,0	2,98
11	ДВС, $Al_2O_3 + Cu$, 1065–1080 °С (Германия)	59,0	2,40
12	ДВС, $Al_2O_3 + Cu$, 1065–1080 °С (Китай)	28,5	2,90

Таким образом, было установлено, что успешное формирование покрытия ХГН относительно большой толщины на керамических подложках свидетельствуют о наличии устойчивой адгезионной связи покрытие ХГН–подложка. Показана возможность нанесения покрытия ХГН с заданным рисунком с использованием маски.

Список литературы

1. И. Красный, Ю. Непочатов, С. Кумачева, Ю. Швецова, Современная электроника, № 9, 18-22, 2014.
2. И. Красный, Ю. Непочатов, А. Беркин, С. Кумачева, Ю. Швецова. Современная электроника, № 3, 18-22, 2015.
10. Ю. Непочатов, И. Красный, В. Грибанов, С. Кумачева, А. Денисова. Современная электроника, 2016, № 9, 16-19, 2016.
3. В. Н. Батыгин, И. И. Метёлкин, А. М. Решетников. Вакуумно-плотная керамика и её спаи с металлами. М: Энергия, 1973, 408 с.
4. А. П. Алхимов, В. Ф. Косарев, В. М. Фомин, С. В. Клинков. Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика. М.: Физматлит, 2010. 538 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ

Жданок А.А., Коротаева З.А., Бердникова Л.К., Самуэль Д.С., Булгаков В.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук, Новосибирск
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск
E-mail: a-zhdanok@mail.ru*

Алюминаты бария широко используются в качестве огнеупорных материалов, как составляющие конструкционной керамики, применяемой в высокотемпературных областях. Свойства такой керамики во многом определяются составом порошковой композиции, концентрацией компонентов, режимом температурной обработки.

Цель данной работы заключается в разработке способа получения керамического материала на основе алюмината бария с высокой плотностью и механической прочностью.

Для реализации цели были получены порошковые композиции на основе оксидов бария (BaO) и алюминия (γ -Al₂O₃) с добавками (оксид железа (III) (Fe₂O₃), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ)) (табл. 1). Для этого γ -оксид алюминия смешивали с оксидом бария с добавками и без в активаторе АГО-3 при 60g в течение 1 минуты.

Таблица 1. Составы порошковых композиций

№	Состав порошковой композиции, мас.%			
	γ -Al ₂ O ₃ , (ТУ 6-68-164-99)	BaO, (ГОСТ 10203-78)	Fe ₂ O ₃ (ТУ 6-09-5346-87)	МУНТ
1	79,96	20,04	-	-
2	61,95	18,64	19,41	-
3	61,94	18,64	19,41	0,01

Изготовление сырьевых образцов керамики осуществляли методом полусухого прессования формовочной массы из порошковой композиции влажностью 13 %. Давление прессования составляло 200 МПа. Образцы сушили на воздухе в течение 24 часов, а затем в сушильном шкафу при температуре 200 °С. Образцы после сушки помещали в корундовый тигель и засыпали термостойким материалом

(электрокорундом). Затем проводили обжиг в среде аргона по режиму: 600 °С/ч, выдержка 2 ч при 1600 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры).

Рентгенофазовый анализ образцов показал формирование двухфазного продукта (рис. 1, а-в). Для образца состава 1 зафиксировано образование фаз алюмината $Ba_{0,956}Al_{11}O_{17}$ и $\alpha-Al_2O_3$, состава 2 и 3 – $Ba_{0,956}Al_{11}O_{17}$ и $FeAl_2O_4$.

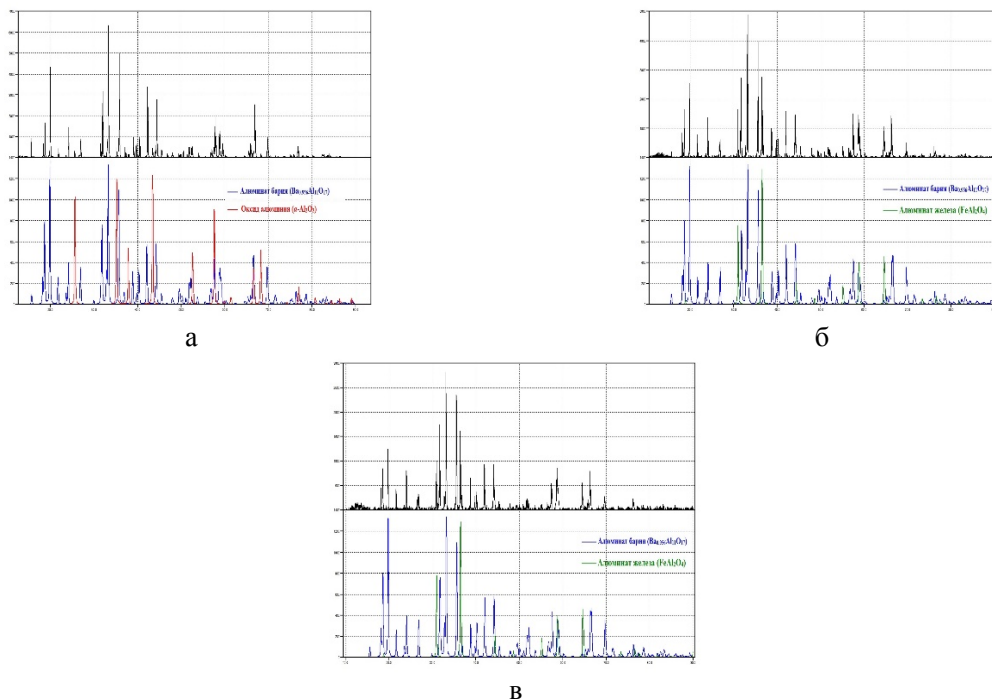


Рис. 1. Рентгенограммы керамических образцов состава 1 (а), 2 (б) и 3 (в) (1600 °С, Ar)

На основе анализа физико-механических характеристик (табл. 2) установлено, что введение добавки оксида железа (III) приводит к увеличению плотности и прочности образцов керамики на 35,2 и 28,9 %, введение смешанной добавки на основе оксида железа и МУНТ – на 41,3 и 97,9 %, соответственно. Таким образом, была получена керамика состава 3 плотностью 3,73 г/см³ и прочностью при сжатии 695,9 МПа.

Таблица 2. Свойства конструкционных образцов керамики (формовочная влажность 13 %; 1600 °С, Ar)

Состав порошковой композиции	Плотность после сушки, г/см ³	Плотность после обжига, г/см ³	Объемная усадка после обжига, %	Предел прочности при сжатии, МПа
1	2,31	2,64	24,25	351,6
2	2,63	3,57	37,17	453,2
3	2,62	3,73	40,81	695,9

По результатам электронно-микроскопических исследований керамические образцы состава 1 отличаются мелкодисперсной кристаллической структурой, образованной кристаллитами различной формы и размеров не более 3 мкм (рис. 2, а).

Исследование морфологии образцов составов 2 (рис. 2, б) и 3 (рис. 2, в) показало, что при синтезе формируются гексагональные кристаллиты пластинчатой и призмобразной формы, причем наблюдается частично сплавление между собой элементы структуры. По-видимому, формирование именно такой особой структуры и способствует увеличению плотности и, соответственно, прочности керамики.

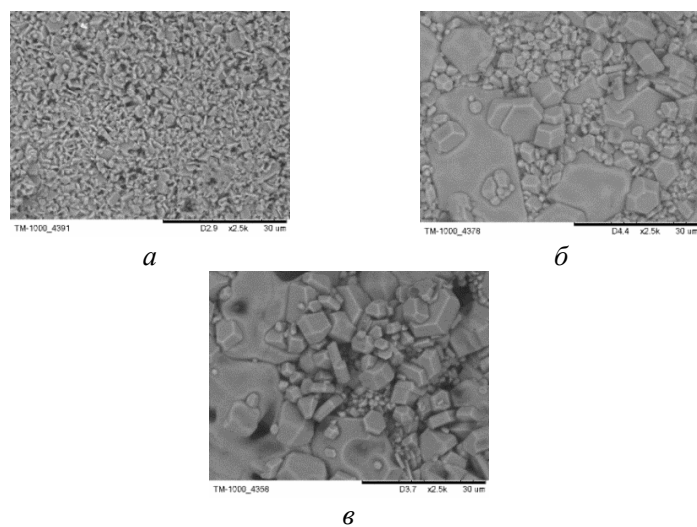


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов состава 1 (а), 2 (б) и 3 (в) (1600 °С, Ar)

На примере состава 2 было изучено влияние технологических параметров, а именно, формовочной влажности и режима обжига на плотность керамического материала (табл. 3).

Таблица 3. Влияние технологических параметров на свойства конструктивных образцов керамики состава 2

Формовочная влажность, %	Плотность заготовки после сушки, г/см ³	Плотность после обжига, г/см ³	Объемная усадка, %	Режим обжига
13	2,63	3,57	37,2	600 °С/ч, выдержка 2 ч при 1600 °С в среде аргона
11,5	2,47	3,58	37,5	200 °С /ч, выдержка 2 ч при 1600 °С в воздушной среде
9	2,44	3,67	39,4	
9	2,44	3,67	39,6	800 °С /ч, выдержка 2 ч при 1600 °С в воздушной среде

Уменьшение формовочной влажности приводит к незначительному понижению плотности сырьевых образцов. Более плавный нагрев до температуры обжига (200 °С /ч, выдержка 2 ч при 1600 °С) образцов, полученных из формовочной массы влажностью 9 %, позволил синтезировать керамический материал с равномерной объемной усадкой и плотностью 3,67 г/см³. Быстрый нагрев (800 °С /ч, выдержка 2 ч при 1600 °С, в воздушной среде) приводит к получению материала той же плотности, но возрастает вероятность получения неоднородности усадки.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП по Соглашению 075-15-2021-1359 от 13.10.2021г. (Внутренний номер 15.СИН.21.0015), а также Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № FWUS-2021-0004).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ануфриева Т.В., Лапекин Н.И., Баннов А.Г.

Новосибирский государственный технический университет
tanusha2000.09@mail.ru

Углеродные наноматериалы (УНМ) представляют важный класс материалов в области наноинженерии. Ключевая особенность наноматериалов заключается в высокой доли атомов на их поверхности, что оказывает влияние на длину связи в кристаллах, а также на механические, электрофизические и термические свойства [1].

К числу перспективных углеродных наноматериалов можно отнести многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), которые нашли свое широкое применение в катализе, а также в качестве активного материала биосенсоров и хеморезистивных газовых сенсоров.

Использование МУНТ в качестве активного материала хеморезистивных газовых сенсоров более предпочтительно по сравнению с другими УНМ благодаря низкой стоимости, высокой чувствительности, возможности встраивания в портативные устройства. МУНТ в сенсорах могут быть реализованы в виде пленок и получены, например, методами spin coating, drop casting. Отличительной особенностью МУНТ также является возможность присоединения функциональных групп путем химической обработки исходных образцов. В процессе обработки на поверхности материала образуются функциональные группы, которые оказывают влияние на адсорбционные, электрофизические, сенсорные свойства материалов [2].

Данная работа посвящена изучению влияния природы растворителя, используемого для приготовления пленок, на сенсорные свойства пленок МУНТ по отношению к диоксиду азота.

Для приготовления активного слоя сенсора использовали коммерческие МУНТ диаметром 10-20 нм, полученные методом CVD (Shenzhen Nano-Tech Port Co.). ПЭМ-микротографии МУНТ-1020 приведены на рис. 1.

Исходные образцы МУНТ предварительно просеивали на сите с размером ячейки 80 мкм. После фракционирования (отбирали фракцию < 80 мкм) отбиралась навеска массой 0,01 г, которая подвергалась УЗ-диспергированию в течение 20 мин в полярном растворителе. В качестве растворителя использовали этанол (МУНТ-1020_этанол) и ацетон (МУНТ-1020_ацетон) объемом 5 мл. Методом drop casting готовую суспензию наносили на поверхность предварительно разогретой подложки.

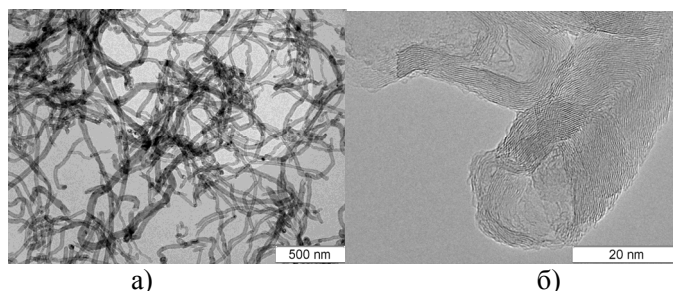


Рис. 1. ПЭМ-микротографии структуры образца МУНТ-1020

Подложка газового сенсора представляла собой основание из текстолита с нанесенными по краям верхней стороны медными контактами. Для получения пленок одной геометрии при капельном осаждении суспензии был использован трафарет.

Отклик газовых сенсоров был исследован с помощью изготовленной на заказ газовой установки. В качестве газа-носителя использовался синтетический воздух (N_2+O_2), а в качестве анализируемого газа – NO_2 . Основным параметром является отклик датчика (%):

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100 \%$$

где R – сопротивление сенсора при воздействии анализируемого газа, Ом; R_0 – сопротивление сенсора при воздействии синтетического воздуха, Ом. Исследования реакции сенсоров на воздействие NO_2 проводились при комнатной температуре (25 ± 2 °C) в диапазоне концентраций 100- 500 ppm.

Из рис. 2 видно, что значения отклика датчиков МУНТ-1020_ацетон и МУНТ-1020_этанол менялось в диапазоне 8,56-20,27 % и 12,23-23,6 %, соответственно, при 100-500 ppm NO_2 .

Предположительно, различие в отклике обусловлено природой растворителя, а именно значением диэлектрической проницаемости. Для этанола значение диэлектрической проницаемости выше, чем для ацетона: 25 и 21, соответственно [3]. Из этого следует, что чем выше значение диэлектрической проницаемости, тем выше полярность растворителя, что улучшает сенсорные свойства пленок.

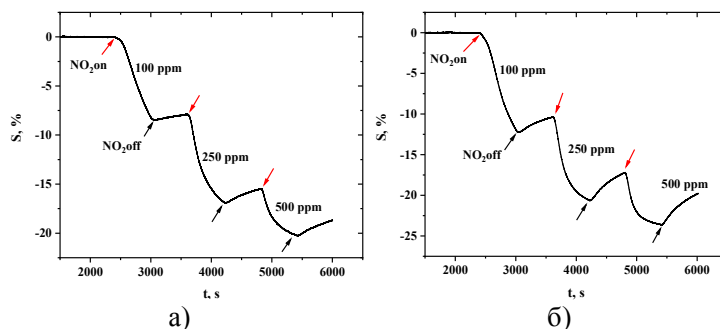


Рис. 2. Отклик хеморезистивного газового сенсора на основе МУНТ-1020_ацетон (а) и МУНТ-1020_этанол (б) на диоксид азота при комнатной температуре для диапазона концентраций от 100 ppm до 500 ppm

Таким образом, в настоящей работе был проведен анализ влияния растворителя на свойства пленок на основе МУНТ. Было установлено, что значение диэлектрической проницаемости растворителя играет ключевую роль в значении отклика сенсоров, полученных методом drop casting. Этиловый спирт имеет значение диэлектрической проницаемости выше, чем у ацетона, поэтому он оказывает большее влияние на сенсорные свойства сенсора на базе МУНТ.

Работа выполнена: в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Список литературы

1. A.G. Bannov, O. Jašek, A. Manakhov, M. Márik, D. Nečas, L. Zajíčková. High-Performance Ammonia Gas Sensors Based on Plasma Treated Carbon Nanostructures // IEEE Sens. J. 2017. Vol. 17, № 7. P. 1964–1970.

2. Н.И. Лапекин, А.Е. Брестер, А.А. Шестаков, Н.С. Лазаренко, А.Г. Баннов. Исследование газочувствительных свойств углеродных нанотрубок к диоксиду азота // Нефтехимия-2021: материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–24 ноября 2021 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. С. 82-85.

3. Н. А. Бокач, Д. С. Болотин, В. П. Боярский, М. А. Кинжалов, П. М. Толстой, Т. Г. Чулкова. Справочные таблицы по теоретическим основам органической химии и металлорганической химии переходных элементов // учебное пособие – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет, 2020. С. 57.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИТРАТА ВИСМУТА

Коледова Е.С., Юхин Ю.М.

*Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18
E-mail: naydenko@solid.nsc.ru*

Цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ широко используется в микробиологии для приготовления питательных сред и в медицине для получения противоязвенных препаратов, таких как Де-Нол или его отечественных аналогов – Витридинол, Новобисмол, Эскейп и др. Соединения висмута получают из металлического висмута в результате растворения его гранул в азотной кислоте с концентрацией 7–8 моль/л, поскольку азотная кислота является лучшим растворителем для висмута и его сплавов. В качестве исходного сырья при получении соединений висмута используют металл марки Вл1 с содержанием (в %): висмута – не менее 98 %; свинца – $7,1 \cdot 10^{-1}$; серебра – $1,0 \cdot 10^{-1}$; меди – $3,31 \cdot 10^{-3}$. К соединениям висмута, используемым в медицине, предъявляются требования высокой чистоты по отношению к таким сопутствующим висмуту металлам, как свинец, серебро, медь, железо, цинк и теллур, а также к нитрат-ионам, содержание которых не должно превышать 0,4 %.

В настоящей работе проведено сравнение способов переработки металлического висмута с получением висмута цитрата высокой чистоты осаждением из азотнокислых растворов, а также по реакции взаимодействия твердый оксогидроксонитрат или оксид висмута – раствор лимонной кислоты.

Цитрат висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ может быть получен осаждением из висмутсодержащих азотнокислых растворов добавлением лимонной кислоты или цитрата натрия при молярном соотношении цитрат-ионов к висмуту в растворе 1,0–1,2 и температуре процесса $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ [1]. Показано также, что цитрат висмута образуется при взаимодействии оксогидроксонитрата висмута с раствором лимонной кислоты в области значений pH 0,5–0,7 при температуре процесса $(60 \pm 10)^\circ\text{C}$ [2]. Разработан способ получения висмута цитрата путем добавления висмутсодержащего раствора в водный раствор гидроксида натрия при pH ~ 12 с последующей обработкой полученного оксида раствором лимонной кислоты при молярном отношении кислоты к висмуту, равном 1,0–1,15 и при концентрации молочной кислоты в растворе 0,5–1,1 моль/л [3].

Согласно данным электронной микроскопии (рис. 1а), оксогидроксонитрат висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–30 мкм и толщиной порядка 1–3 мкм. В результате обработки данного оксогидроксонитрата раствором гидроксида натрия получен оксид висмута, морфологически представляющий собой игольчатые кристаллы толщиной 1–1,5 мкм и длиной порядка 5–10 мкм (рис. 1б).

Цитрат висмута, полученный в результате взаимодействия оксогидроксонитрата висмута с раствором лимонной кислоты, представляет собой агрегаты размерами 10–15 мкм, состоящие из чешуйчатых частиц размерами порядка 1–3 мкм (рис. 1в). Данные химического анализа также указывают на образование цитрата висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, содержащего (в %): висмута – 51,76 (вычислено 52,50), цитрат-ионов – 46,82 (вычислено 47,50), углерода – 17,90 (вычислено 18,10), водорода – 1,20 (вычислено 1,27), молярное отношение цитрат-ионов к висмуту в осадке составляет $0,99 \pm 0,02$. Содержание примесей в продукте при этом составляет (в %): свинца – $8 \cdot 10^{-5}$; серебра – $1 \cdot 10^{-5}$; меди – $1 \cdot 10^{-5}$; нитрат-ионов – 0,25.

Цитрат висмута, полученный в результате взаимодействия висмута оксида с молочно-лимоннокислым раствором в течение 6 ч при температуре процесса $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$, представляет собой игольчатые кристаллы длиной порядка 3 мкм, а по толщине менее 0,2 мкм (рис. 1г), а в случае получения при температуре $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч – агрегаты размерами 3–10 мкм, состоящие из частиц неопределенной формы размерами 0,1–0,3 мкм (рис. 1д). Содержание примесных металлов в продукте при этом составляет (в %): свинца – $3 \cdot 10^{-5}$; серебра – $1 \cdot 10^{-5}$; меди – $1 \cdot 10^{-5}$; нитрат-ионов – 0,02.

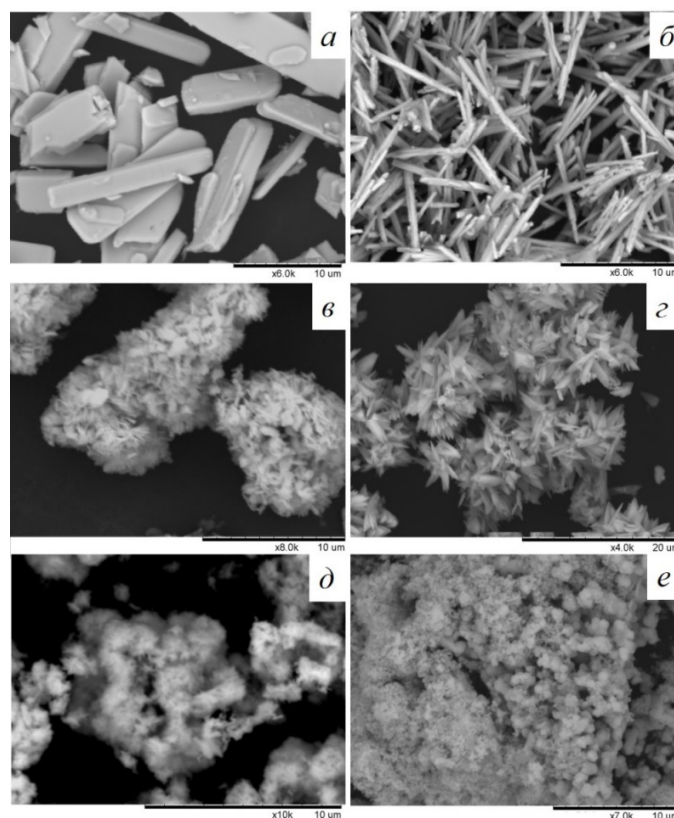


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов оксогидроксонитрата $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а), оксида Bi_2O_3 (б) и цитратов висмута $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$, полученных: из $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в); в результате взаимодействия Bi_2O_3 с молочно-лимоннокислым раствором в течение 6 ч при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ (г) и при температуре $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч (д); осаждением из азотнокислого раствора добавлением раствора лимонной кислоты (е)

Цитрат висмута, полученный осаждением висмута из азотнокислых растворов добавлением к нему раствора лимонной кислоты (рис. 1е), представляет собой агрегаты размером до 10 мкм, состоящие из мелких кристаллов размером порядка 0,1–0,5 мкм. Содержание примесей в продукте при этом составляет (в %): свинца – $7 \cdot 10^{-3}$; серебра – $1 \cdot 10^{-4}$; меди – $1 \cdot 10^{-4}$; нитрат-ионов – 0,38.

Список литературы

1. Найденко Е.С., Юхин Ю.М., Афонина Л.И. Получение цитратов висмута (III) осаждением из растворов минеральных кислот // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20, № 2. С. 227–234.
2. Афонина Л.И., Найденко Е.С., Юхин Ю.М., Данилова Л.Е. Синтез высокочистого цитрата висмута с использованием реакции твердое – раствор // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17, № 3. С. 243–249.
3. Пат. № 2701013 РФ. Способ получения висмута цитрата / Юхин Ю.М. (RU), Щербаков В.П. (RU), Найденко Е.С. (RU), Роголева Т.В. (RU) // БИ. 2019. № 27.

SYNTHESIS OF CONDENSED DERIVATIVES OF 5-MERCAPTO-3-PHENYL-1,3,4-THIADIAZOL-2-THIONE

Shakirzyanova G.S., Izotova L.U., Babaev B.N.

*Institute of Bioorganic Chemistry Uzbek Academy of Sciences
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan
Email: gulnara-sh@rambler.ru*

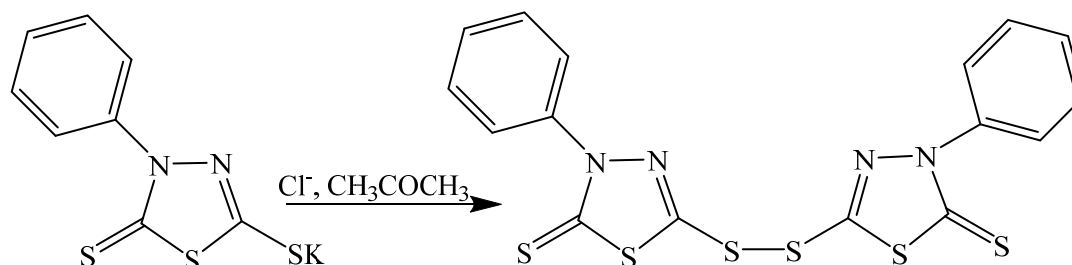
Researching and searching of new drugs with different biological activity, supposes the identification of new substances with high efficacy and improved tolerability. That investigation proposes researching of heterocyclic derivative synthesis with a universal spectrum of biological action.

A big range of modern antibiotic drugs allows you to get rid of many types of inflammation or infection. A lot of people start to take them a lot of time, not to thinking about the consequences of such therapy. Despite of that fact, new direction of chemical medicines are based on searching of new highly active drugs with minimized negative effects.

Derivatives of 1,3,4-thiadiazole are of great scientific interest, because of their wide potential practical usage. Nowadays, in medical practice, cefazolin - cephalosporin antibiotic of the 1st generation, broad-spectrum, bactericidal and antimicrobial drug with a wide spectrum of action; special for edema due to pulmonary heart failure, acetazolamide - diuretic with mild diuretic effect and other.[1].

Different derivatives of 1,3,4-thiadiazole have high antifungicides [2], anti-cancer [3], anti-tuberculosis activities [4], have an anticonvulsant effect and many other valuable properties [5]. The sulfur atom of thiadiazole gives these compounds lipophilic properties, which provides these compounds with better permeability through biological membranes. Thiadiazole fragments have potential activity in tandem with G-receptors, by binding to the enzyme, at the active final cysteine (for example, bacterial enzymes are part of non-steroidal anti-inflammatory drugs).

It was very interesting to carry out the synthesis of a disulfide derivative of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-thione, because of the high dithiols physiological properties in a conditions of an oxidative condensation reaction.



Scheme 1.

Oxidative condensation reaction were carried out in a condition of acetone at the temperature not exceeding 35 °C. The oxalyl chloride served as the source of chloride ions. The product of the reaction was monitored by TLC (benzene:acetone, 1:1 system). Product R_f: 0.25. Melting point of the final product: 188-190 °C.

Structure of result product have been indentified by X-ray structural analysis According to the analysis dates have been received: Triclinic syngony, space group P-1: a=8.8166(5)Å, b=13.2395(8)Å, c=16.1520(9)Å, α=97.1092(11)°, β=90.1590(10)°, γ=93.6000(10)°, V = 1867.2(2) Å³, Z=4, M=450.64, d= 1.603 g/cm⁻³, μ = 0.121 mm⁻¹. Data collection was carried out on a diffract meter 'XtaLAB Synergy, HyPix3000' (46366 reflections); (λ(CuKα)=1.54184 Å, graphite monochromatic, ω-scan, 2θ < 56.66°) at 293K. The structure was solved by direct methods and refined by the full-matrix least squares method in the anisotropic approximation. 10175 independent reflections were used [R_{int}=0.0722]. Refinement, which converged to wR₂=0.0795, (GOF=1.056, R₁=0.0548 calculated from F_{hkl} using 7499 reflections with I>2σ(1)).

The asymmetric part of the unit cell of 5-mercapto-(3-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-thione (**1**) contains two molecules ($Z' = 2$). Figure 1 shows one independent molecule with atom numbering. In both molecules, the benzene and adjacent thiadiazole rings are not coplanar (corresponding to CCNN torsion angles range from 37° to 54°). The two independent molecules have slightly different conformations, which is reflected in the different values of the N3-C9-S4-S3 and C6-C1 torsion angles $-N1-N2$ equal to $-161.0(2)^\circ$ and $54.1(2)^\circ$ for the first independent molecule, and $-175.7(2)^\circ$ and $37.7(2)^\circ$ for the second.

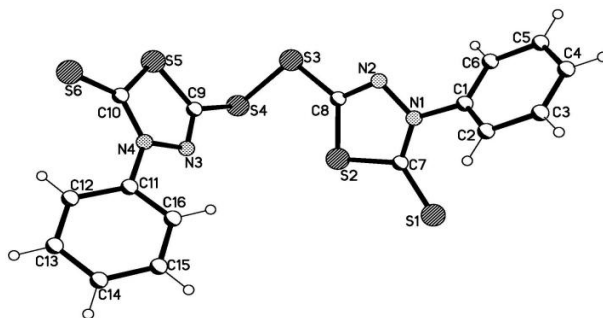


Fig.1 Molecular structure of compound 1 with atom numbering

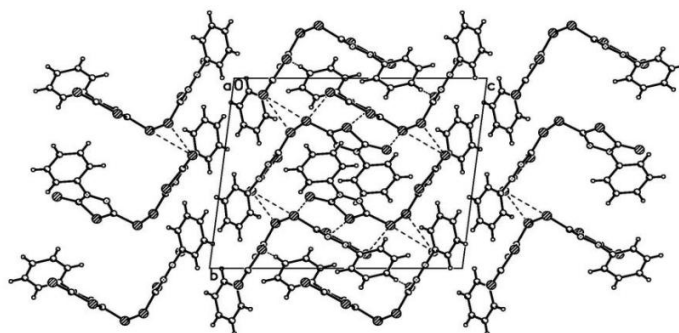


Fig.2. Crystal structure 1. Projection along the axis. Dotted lines indicate hydrogen bonds.

The crystal packing (Fig. 2) is stabilized by close intermolecular contacts S...S in the range of 3.2–3.5 Å and van der Waals interactions. The contact between the heterocyclic sulfur S(5) of one molecule and the heterocyclic nitrogen N(3A) of the other is also slightly shorter, 3.169 Å (0.053 Å less than the sum of the van der Waals distance). In general, classical H-bonds are not observed in the crystal structure, and the molecules of compound 1, through intermolecular S...S contacts, are combined into one-dimensional chains along the b axis (Fig. 2), which, in turn, are united by the van der Waals interaction.

Thus, we carried out the oxidative condensation of 5-mercapto-3-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-thione potassium salt in the presence of a monochloride ion.

As was known from literature, one of the promising groups for the searching of new and effective drugs are the thiadiazole derivatives. The sulfur atom of thiadiazole gives these compounds lipophilic properties, which provides these compounds with better permeability through biological membranes. Thiadiazole fragments have potential activity in tandem with G-receptors, by binding to the enzyme, at the active final cysteine (for example, bacterial enzymes are part of non-steroidal anti-inflammatory drugs).

It is necessary to study the questions of medicinal chemistry for understanding the binding of 1,2,4-thiadiazole residues with heterocycles as new electrophilic “target sites” interacting with cysteine residues of proteins, and on the one hand, as well as the presence of a disulfide bridge, which gives the compound the properties of easy penetration through the membrane cells, through interaction with thiol-groups of proteins, with followed the cytostatic effecting.

In all these cases, the role and significance of 1,2,4-thiadiazole residues of heterocyclic in relation with mechanism of the biological response of "target sites" is not entirely clear on the molecular level, and it is very interesting for further studying of the action mechanism for the obtained derivative. Researching of the properties the resulting compound have been continued.

References

1. VIDAL Electronic reference book
2. Chen, C. Synthesis and antifungal activities of 5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-sulfonyl-1,3,4-thiadiazole and 5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-sulfonyl-1,3,4-oxadiazole derivatives // Bioorg. & Med. Chem. - 2007. - V. - 15. - P. 3981 – 3989;
3. Matysiak, J. Synthesis and proliferative activity of N-substituted 2-amino-5-(2,4-dihydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole // Bioorg. Med. Chem. - 2006. - V. 14. - 13. - P. 4483 – 4489.
4. Alegaon, S.G. Novel imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole carrying rhodanine-3-acetic acid as potential antitubercular agents // Bioorg. Med. Chem. Lett. - 2012. - V. 22. - P. 1917 – 1921
5. Mishra, G. Review article on 1, 3, 4-Thiadiazole derivatives and its Pharmacological activities / G. Mishra, A. K. Singh, K. Jyoti // Int. J. of Chem.Tech. Res. - 2011. - V. - 3. № 3. - P. 1380 – 1393.

СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ V_4C-ZrB_2

Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Подзорова В.П., Черкасова Н.Ю.

*Новосибирский государственный технический университет
e-mail: gudymatan@mail.ru*

Благодаря уникальному сочетанию низкой плотности и высокой твердости керамика на основе карбида бора является перспективным материалом в различных областях науки и техники. Данный материал применяется в производстве легкой брони [1]. За счет большого сечения поглощения нейтронов, керамика на основе V_4C перспективна для применения в области атомной энергетики [2]. Однако производство и применение керамики V_4C ограничено плохой спекаемостью шихты и невысокими значениями трещиностойкости материала.

Одним из способов улучшения способности к спеканию и увеличения трещиностойкости керамики V_4C является добавление вторичной фазы. Имеются данные, что диборид циркония ZrB_2 является эффективной модифицирующей добавкой благодаря его высоким значениям механических характеристик, жаропрочности, химической стабильности. В настоящий момент наиболее распространено получение композиционного керамического материала V_4C-ZrB_2 с использованием готовых порошков V_4C и ZrB_2 в качестве компонентов шихты [3]. Однако такая шихта требует длительного перемешивания путем высокоэнергетического размола.

Предварительное получение шихты методом *in situ* реакцией (1) позволит получить хорошо перемешанную смесь, не требующую длительной гомогенизации.



Также большой интерес представляет возможность совмещения процесса синтеза и консолидации композиционной керамики V_4C-ZrB_2

Цель работы - изучение процесса синтеза композиционного порошкового материала V_4C-ZrB_2 и консолидация керамики на его основе.

Композиционный порошок V_4C-ZrB_2 был получен карбидоборным методом. В качестве реагентов были использованы высокодисперсный карбид бора, диоксид циркония и нановолокнистый углерод. Синтез материала проводился в индукционной тигельной печи ВЧ-25АВ в среде аргона в диапазоне температур 1200-1900 °С. Определение полноты протекания реакции проводили по данным рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре ДРОН-3.

На рис.1 представлены результаты анализа образцов порошкового материала V_4C-ZrB_2 . Анализ дифрактограмм показывает, что образование фазы ZrB_2 начинается уже при температуре 1200 °С, а заканчивается при температуре 1650°С.

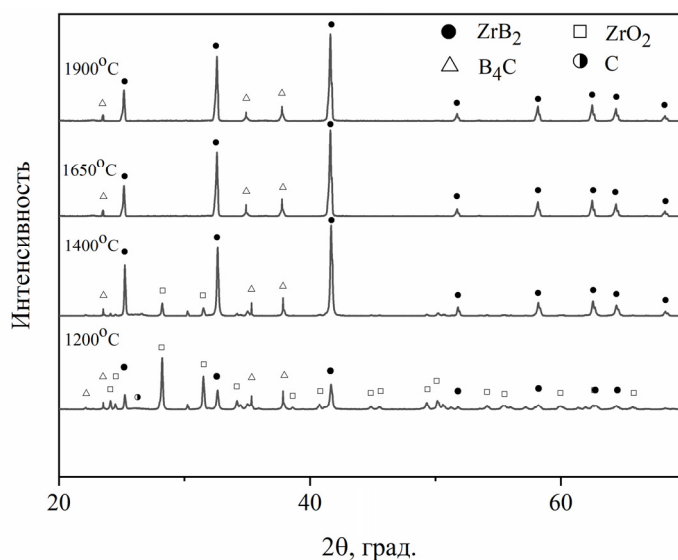


Рис. 1. Дифрактограммы образцов порошковых материалов B_4C-ZrB_2 .

Результаты проведённых исследований показали, что оптимальная температура синтеза композиционных порошковых материалов B_4C-ZrB_2 составляет $1650\text{ }^\circ\text{C}$.

Порошки, синтезированные при температуре $1650\text{ }^\circ\text{C}$, были консолидированы методом горячего прессования. Кроме того были проведены эксперименты по изготовлению композиционной керамики B_4C-ZrB_2 методом *in situ*. Во всех случаях керамика достигла почти полного уплотнения.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Список литературы

1. Wu C. // Reactive-sintering B_4C matrix composite for armor applications. Wu C., Li Y.K., Wan C.L. // Rare Metals. 2020. V. 39. P. 529–544.
2. Shon I.J. // High-frequency induction sintering of B_4C ceramics and its mechanical properties. Shon I.J. // Ceramics International. 2016. V. 42. № 16 P. 19406–19412.
3. Wenbo H., Jiaxing G., Jihong Z., Jiliang Y. // Microstructure and properties of B_4C-ZrB_2 ceramic composites // International Journal of Engineering and Innovative Technology. 2013. V. 3. P. 163–166.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ–ТИТАНОВОЙ ШПИНЕЛИ

Белоусова В.Д., Зима Т.М., Уваров Н.Ф.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный технический университет
e-mail: viktoria2801@mail.ru*

Литий–титановая шпинель ($Li_4Ti_5O_{12}$, ЛТО) рассматривается многими исследователями в качестве одного из наиболее перспективных анодных материалов при разработке нового поколения перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов [1-3]. Этот материал характеризуется нулевой деформацией в ходе циклирования, способен сохранять высокий рабочий потенциал в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития, не образует литиевых дендритов при зарядке и разрядке, имеет высокую теоретическую емкость ($175\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$). Наличие этих свойств позволяет безопасно использовать ЛТО в аккумуляторах в течение длительного времени. Среди недостатков материала выделяют низкую электронную (10^{-13} См/см) и литий-ионную ($\sim 10^{-16}-10^{-9}\text{ См/см}$) проводимость. С целью улучшения электрохимических характеристик $Li_4Ti_5O_{12}$ в последние годы все активнее разрабатываются новые подходы к получению материала в виде наноразмерных и наноструктурированных частиц,

характеризующихся большим соотношением поверхности к объему, высокой удельной поверхностью и активностью. Эти свойства позволяют уменьшить длину пути прохождения ионов лития и электронов, а также увеличить контактную поверхность между активным материалом и электролитом, что способствует улучшению электрохимических свойств материала с точки зрения удельной мощности и скорости.

В настоящей работе сообщается о гидротермальном синтезе наноструктурированных композитных материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Физико-химические свойства синтезированных порошков до и после прокаливания охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), элементного энергодисперсионного анализа (ЭДС). Целью данной работы было изучение возможности получения структурированных наноразмерных частиц литий титановой шпинели гидротермальным методом при использовании в качестве исходных реагентов ксерогеля гидратированного диоксида титана (ГДТ), предварительно синтезированного электрохимическим золь-гель методом, и тетраизопропоксида титана.

Результаты проведенных исследований показали, что фазовый состав высушенных при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10-12 ч порошков, полученных при гидротермальной обработке как ксерогеля ГДТ, так и тетраизопропоксида титана, в водных растворах LiOH при $180\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, соответствует метастабильному кубическому титанату лития $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (JCPDS, карта № 3-1024). После прокаливании образцов при $350\text{ }^\circ\text{C}$, интенсивность рефлексов этой фазы немного снижается при небольшом увеличении их полуширины. Рефлексы прокаленных при $550\text{ }^\circ\text{C}$ образцов соответствуют смеси двух фаз – моноклинного титаната лития $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (JCPDS, карта №33-0831) и литий титановой шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS, карта №49-0207). Точное определение соотношения фаз $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в прокаленных при $550\text{ }^\circ\text{C}$ образцах весьма затруднительно из-за очень близкого расположения рефлексов и малого размера кристаллов. После прокаливании образцов при $750\text{ }^\circ\text{C}$, фазовые составы порошков, образующихся при гидротермальной обработке ксерогеля ГДТ и тетраизопропоксида титана, заметно отличаются. При гидротермальной обработке ксерогеля ГДТ, фазовый состав прокаленного при $750\text{ }^\circ\text{C}$ порошка, полученного в результате одно- или двукратной промывки образующегося осадка, соответствует однокомпонентному продукту – литий титановой шпинели. Согласно расчетным данным, полученным с помощью метода Ритвельда, средний размер кристаллитов в таком порошке составляет около 89 нм. При более тщательной промывке гидротермального осадка, на дифрактограммах прокаленных при $750\text{ }^\circ\text{C}$ порошков появляются дополнительные рефлексы, соответствующие TiO_2 с модификацией анатаза. Интенсивность рефлексов TiO_2 увеличивается с увеличением количества промывок гидротермального осадка. В отличие от этого, фазовый состав прокаленного при $750\text{ }^\circ\text{C}$ порошка, полученного при гидротермальной обработке тетраизопропоксида титана, представлен смесью двух соединений – моноклинного титаната лития $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (JCPDS, карта №33-0831) и литий титановой шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS, карта №49-0207). При увеличении количества промывок гидротермальных осадков этой серии образцов, образование TiO_2 в прокаленных при $750\text{ }^\circ\text{C}$ порошках не наблюдается.

Детальное изучение микроструктуры прокаленных при $750\text{ }^\circ\text{C}$ порошков на атомарном уровне с помощью КР-спектроскопии, показало, что в КР-спектре $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, кроме основных полос при 751 , 671 , 423 , 344 и 231 см^{-1} , присутствуют дополнительные полосы при 510 , 264 и 146 см^{-1} . Предполагается, что появление дополнительных полос в КР-спектре ЛТО может быть связано с образованием примесных фаз TiO_2 и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, которые не регистрируются методом РФА. Отмечено, что в КР-спектрах $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ композитов наблюдается смещение отдельных характеристических полос, что свидетельствует об изменении длины связей Ti-O и Li-O в TiO_6 и LiO_6 октаэдрах, соответственно, а также разупорядочении ионов Li^+ и Ti^{4+} в кристаллической структуре композита при образовании примесных фаз.

По данным СЭМ анализа, при гидротермальной обработке как ксерогеля ГДТ, так и тетраизопропоксида титана, частицы образуются в виде трехмерных цветочно-подобных микросфер, состоящих из хаотично собранных наноллистов толщиной до 30-50 нм. Внешний диаметр микросфер варьируется от 300 до 1000 нм. Отдельные цветочно-подобные образования имеют внутренние полости сферической формы. После прокаливании при $750\text{ }^\circ\text{C}$ морфология структурированных частиц сохраняется. Однако при этом, можно заметить, что наиболее мелкие микросферы объединяются в результате спекания, образуя пористые агрегаты.

Список литературы

1. Yan H., Zhang D., Qilu, Duo X., Sheng X. A review of spinel lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) as electrode material for advanced energy storage devices // *Ceramics International*. – 2021. –V. 47. –P. 5870–5895.
2. Wang H., Wang L., Lin J., Yang J., Wu F., Li L., Chen R. Structural and electrochemical characteristics of hierarchical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate anode material for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2021. –V. 368. – Article 137470.
3. Lou S., Zhao Y., Wang J., Yin G., Du C., Sun X. Ti-Based Oxide Anode Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage: Lithium/Sodium Ion Batteries and Hybrid Pseudocapacitors // *Small*. – 2019. – V.15, №52. –Article 1904740.

СИНТЕЗ $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Шевченко Н. С., Гусев А. А.

*Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук
e-mail: shevchenko.2506@mail.ru*

Данная работа посвящена получению $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ с использованием высокоэнергетической механохимической активации и обжига в диапазоне температур 600-900°C. Синтез проводился согласно уравнению $(1-X) \text{Pb}_2\text{MgWO}_6 + (X) \text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$, где $X = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$; Различное содержание железа вводилось с целью исследования формирования твёрдого раствора и влияния его на структуру.

Введение

Благодаря своим уникальным свойствам пьезокерамика ферровольфрамата свинца со структурой перовскита широко применяется в различных областях техники и считается одним из перспективных материалов, поскольку совмещает в себе сегнетоэлектрические и магнитные свойства. Высокоэнергетическая механохимическая активация открывает возможность проведения синтеза в процессе активации и сокращение времени измельчения с десятков часов до тридцати минут за счет активации со значительно более высокими уровнями энергии и частоты удара шаров из-за высокой скорости вращения барабанов.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовались WO_3 , MgO , PbO , Fe_2O_3 , Li_2CO_3 квалификации "ч.". Во всех случаях оксид свинца вводился в избытке 3% вес. сверх стехиометрии для компенсации потерь в процессе спекания и карбонат лития 1% вес. для снижения электропроводности керамики [1,2]. При активации порошков использовалась планетарно-центробежная мельница АГО-2 со стальными барабанами и шарами диаметром 8 мм и массой 200 г (ускорение шаров 40g). Для предотвращения намола железа (которое может достигать 1-2 масс. %) проводили предварительную футеровку шаров и барабанов согласно патенту [3]. Образцы представляют собой таблетки $h=2$ мм и $d=10$ мм спрессованные под давлением 10 т/см^2 без пластификатора. Обжиг таблеток осуществлялся в печи ПВК-1,4-8. Скорость нагрева образцов 10°C/мин . Образцы охлаждались вместе с печью после ее выключения. Взвешивание осуществлялось на весах UW220H фирмы SHIMADZU с точностью 0,001 г, геометрические размеры определялись при помощи микрометра с точностью 0,01 мм. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился с помощью ДРОН-3 и D8ADVANCE (BRUKER).

Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов синтезированных согласно системы $(1-X) \text{Pb}_2\text{MgWO}_6 + (X) \text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$, где $X = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$; после обжига от 600 до 850°C . Во всем диапазоне температур обжига формируется кубическая структура с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ и $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. На дифрактограммах отмечены основные рефлексы, шлифованные образцы - h.

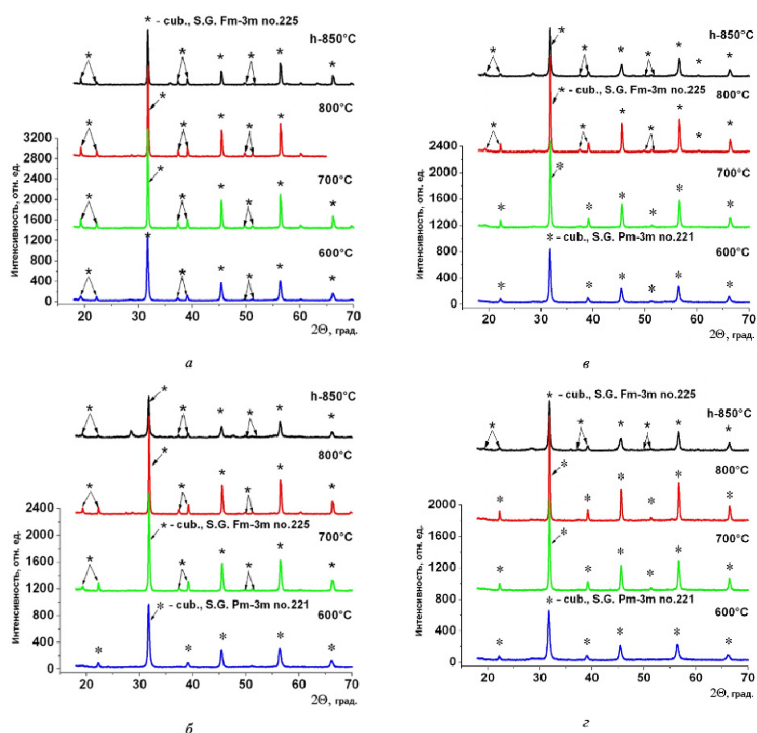


Рис. 1. Диффрактограммы образцов после обжига от 600 до 800°C и шлифованного образца после обжига при 850°C с содержанием:
a – $X=0.2$; *б* - $X=0.4$; *в* - $X=0.6$; *г* - $X=0.8$;

При $X=0.2$ формируется структура с гранцентрированной кубической решеткой, которая после шлифовки образца сохраняется, что свидетельствует об однородности структуры образца по всему объему. У образцов, с $X=0.4-0.8$ т.е. с увеличением содержания железа, начинает формироваться структура с примитивной кубической решеткой, которая после шлифовки так же сохраняется.

Зависимость плотности образцов от температуры обжига и содержания X представлена на рис. 2. Из анализа плотностей следует, что при всех значения X , самые плотные образцы получены при 800°C. С увеличением температуры обжига плотность образцов начинает снижаться. Это связано с тем, что идет формирование не только твердого раствора с пространственными группами $Pm-3m$ и $Fm-3m$, но и происходит разрыхление структуры в процессе разложения Li_2CO_3 и испарение CO_2 , а также потери свинца вследствие резкого повышения давления его паров с увеличением температуры обжига.

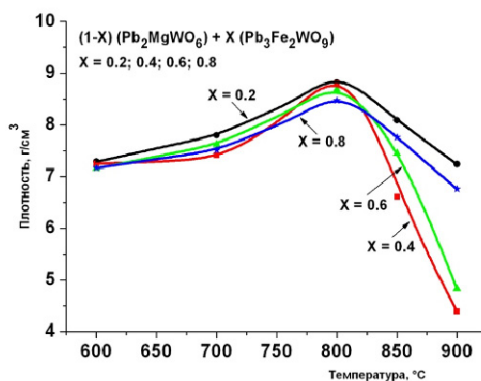


Рис. 2. График плотности образцов в диапазоне температур 600-900°C

Заключение

При синтезе системы формируется твердый раствор $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6 - \text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ во всем диапазоне концентраций $0 < X < 1$. Из анализа плотности следует, что с увеличением значения X плотность образцов снижается, что связано с формированием фаз с различными структурами и параметрами решетки, испарением CO_2 и потерями свинца в процессе спекания.

Список литературы

1. Gusev A. A., Raevski I. P. et al. Chapter 2. The Effect of Mechanical Activation on the Synthesis and Properties of Multiferroic Lead Iron Niobate // Springer Proceedings in Physics. "Advanced Materials-Physics. Mechanics and Application". Cham: Springer International Publishing AG, 2014. V.152. P.15-26.
2. Shevchenko N.S., Gusev A.A. Mechanochemical synthesis of Pb_2MgWO_6 piezoceramics with alloying additives // MATEC Web of Conferences. 2021. V. 340, P. 7 doi: 10.1051/matecconf/202134001008
3. Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В., Изобретение SU1375328 A1 (В 02 С 17/08). 23.02.88. Бюл. No7.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ



Подгорнова О.А., Мищенко К.В., Семькина Д.О., Шиндров А.А., Косова Н.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского Отделения Российской Академии Наук
podgornova.nsk@gmail.com*

Традиционно поиск новых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) проводится среди соединений с хорошо упорядоченной структурой, имеющей каналы для миграции ионов лития. Однако, в последние годы большое внимание привлекает новый класс литий-избыточных катодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли (DRX) состава $\text{Li}_y(\text{M}_1\text{M}_2)_{2-y}\text{O}_2$, где M_1 – электрохимически активный переходный металл (ТМ), M_2 – электрохимически неактивный d^0 ТМ [1,2]. Данные материалы обладают высокой емкостью (~ 300 мАч/г), которая достигается за счет многоэлектронных процессов с участием двух окислительно-восстановительных пар $\text{TM}^{n+}/\text{TM}^{(n+1)+}$ и $\text{O}^{2-}/\text{O}^{\cdot-}$, и плотностью энергии. Кроме этого, для DRX характерно небольшое изменение объема элементарной ячейки в процессе заряда-разряда, что положительно сказывается на их устойчивости при циклировании. Несмотря на отсутствие в структуре DRX каналов для диффузии, транспорт ионов лития реализуется за счет прыжкового механизма путем перехода от одного октаэдра к другому через промежуточные тетраэдрические пустоты, которые образуют перколяционную сеть и способствуют протеканию обратимой интеркаляции.

Ранее нами были успешно синтезированы катодные материалы на основе $\text{Li}_{1+0,5y}\text{Ti}_y\text{Mn}_{1-1,5y}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ и проведен анализ влияния d^0 ТМ на их локальную структуру и электрохимические свойства [3]. Хотя d^0 ТМ являются электрохимически неактивными, они оказывают значительное влияние на работу окислительно-восстановительной пары $\text{O}^{2-}/\text{O}^{\cdot-}$. Так, ионы Nb^{5+} способствуют необратимому выделению кислорода в процессе заряда, в то время как Ti^{4+} стабилизирует работу пары $\text{O}^{2-}/\text{O}^{\cdot-}$, что приводит к гораздо меньшему выделению кислорода и большей обратимости в процессе циклирования. С другой стороны, использование Nb^{5+} в качестве d^0 ТМ позволяет достигнуть большего избытка лития в DRX за счет более высокого заряда по сравнению с Ti^{4+} , и тем самым, увеличить разрядную емкость. Таким образом, можно предположить, что путем комбинации указанных d^0 ТМ можно достигнуть баланса между стабильностью DRX и их практической емкостью.

В данной работе DRX оксиды состава $\text{Li}_{1,2+y}\text{Nb}_{3y}\text{Ti}_{0,4-4y}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$ (LNTMO) с $0 < y < 0,1$ получали с помощью механически стимулированного твердофазного синтеза с использованием LiOH , Mn_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 в качестве исходных реагентов. Механическую активацию (МА) проводили в планетарной мельнице АГО-2 с последующим отжигом при 950 °С в атмосфере аргона. Уменьшение размера частиц и создание композиционных катодных материалов с углеродом LNTMO/C осуществляли путем механической обработки готовых катодных материалов с углеродом.

Кристаллическую структуру синтезированных материалов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с последующим уточнением параметров по методу Ритвельда, локальную структуру – методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), морфологию – с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), электрохимические свойства – методом гальваностатического циклирования.

Согласно данным РФА, все полученные образцы $\text{Li}_{1,2+y}\text{Nb}_{3y}\text{Ti}_{0,4-4y}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$ являются однофазными и кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $Fm-3m$ (рис. 1а). Параметры решетки, уточненные методом Ритвельда с использованием программного пакета GSAS, представлены на рис. 1б. Видно, что параметры решетки изменяются линейно с изменением содержания Nb в образцах и подчиняются закону Вегарда.

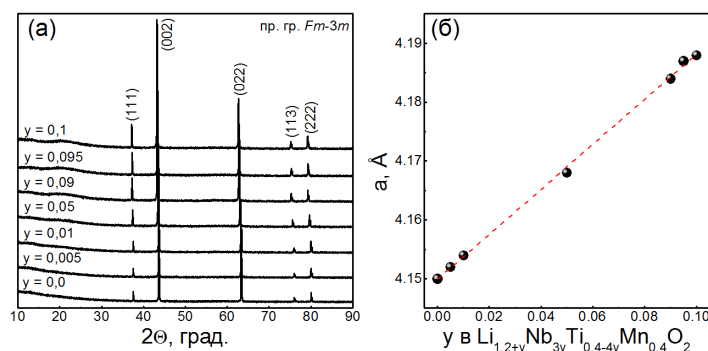


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Li}_{1,2+y}\text{Nb}_{3y}\text{Ti}_{0,4-4y}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$ (а) и зависимость параметра решетки a от состава (б)

По данным СЭМ, полученные образцы LNTMO имеют частицы микронных размеров неправильной формы (рис. 2а), в то время, как после механической обработки с углеродом наблюдается заметное уменьшение размера первичных частиц от 2-5 мкм до 0.2 - 0.5 мкм (рис. 2б).

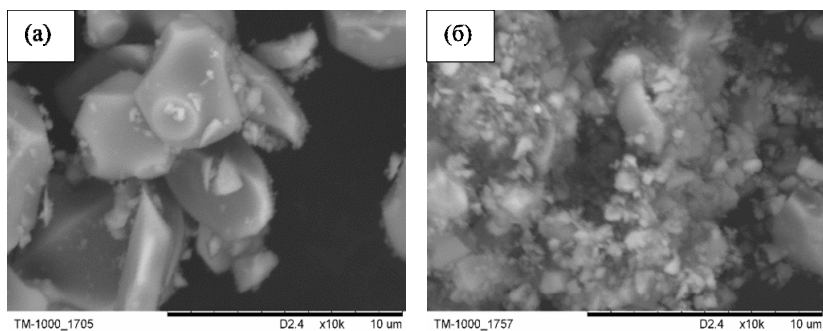


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ исходного образца $\text{Li}_{1,25}\text{Nb}_{0,15}\text{Ti}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$ (а) и после его механической обработки с углеродом (б)

Спектры ЭПР указывают на присутствие в образцах LNTMO парамагнитных центров (п.ц.). Несмотря на то, что ионы Mn^{3+} , находящиеся в высокоспиновом состоянии (d^4) и имеющие целый спин ($S=2$), не должны давать сигнал ЭПР, для всех составов наблюдается уширенная линия Лоренцевой формы. Эти п.ц. отнесены к кластерам $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$, изолированным от остальной части решетки диамагнитными ионами, а их количество зависит от соотношения d^0 ТМ. Ранее нами было показано [3], что наличие данных центров ухудшает диффузию ионов лития. В данной работе установлено, что с увеличением содержания Ti^{4+} в LNTMO количество п.ц. уменьшается, а минимальное количество центров наблюдается для промежуточного состава $\text{Li}_{1,25}\text{Nb}_{0,15}\text{Ti}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$.

Исследование электрохимических свойств LNTMO/C проводили методом гальваностатического циклирования со скоростью $C/40$ в диапазоне напряжений 1,5-4,8 В при комнатной температуре, используя полужайку с литиевым анодом и электролитом на основе 1М LiPF₆ в смеси этилен- и диметилкарбоната. На зарядно-разрядных кривых LNTMO/C присутствует два плато (рис. 3а), указывающие на участие двух окислительно-восстановительных пар Mn³⁺/Mn⁴⁺ при 3,3-3,4 В и O²⁻/O⁻ при 4,3-4,5 В. При этом потенциал пары O²⁻/O⁻ с увеличением содержания Nb⁵⁺ сдвигается в сторону более низких значений напряжения (рис. 3б).

Проведенные ресурсные испытания показали, что для всех образцов значения удельной емкости на первом цикле превышают значения теоретической емкости, рассчитанные исходя из количества электрохимически активного Mn³⁺ на ф.е., что указывает на активацию пары O²⁻/O⁻. С увеличением содержания Nb⁵⁺ в образцах LNTMO емкость, связанная с необратимым выделением кислорода в процессе заряда, увеличивается, а повышение содержания Ti⁴⁺, напротив, приводит к стабилизации обратимой емкости в процессе циклирования. Стоит отметить, что кулоновская эффективность имеет максимальные значения для образца состава Li_{1,25}Nb_{0,15}Ti_{0,2}Mn_{0,4}O₂.

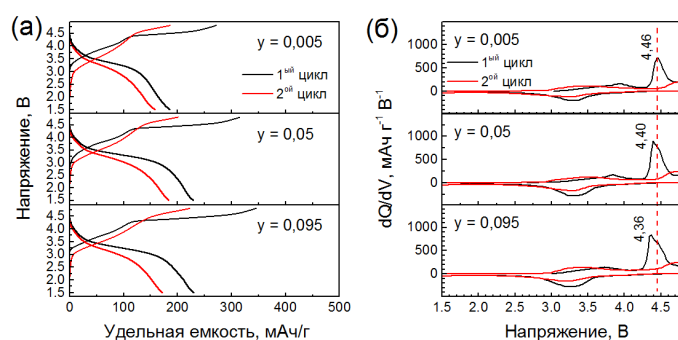


Рис. 3. Зарядно-разрядные профили (а) и кривые dQ/dV от напряжения (б) для образцов Li_{1,2+y}Nb_{3y}Ti_{0,4-4y}Mn_{0,4}O₂/C

Таким образом, показано, что путем варьирования соотношения d⁰ Nb/Ti в литий-избыточных катодных материалах с разупорядоченной структурой каменной соли на основе Li_{1,2+y}Nb_{3y}Ti_{0,4-4y}Mn_{0,4}O₂ (0 < y < 0,1) удастся достичь оптимизации их локальной структуры и электрохимических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-20064).

Список литературы

1. Clement R.J., Lun Z., Ceder G. Cation-disordered rocksalt transition metal oxides and oxyfluorides for high energy lithium-ion cathodes // *Energy Environ. Sci.* – 2020. – V. 13. – P. 345-373
2. Yabuuchi N. Material Design Concept of Lithium-Excess Electrode Materials with Rocksalt-Related Structures for Rechargeable Non-Aqueous Batteries // *Chem. Rec.* – 2019. – V. 19. – P. 690
3. Semykina D.O., Morkhova Ye.A., Kabanov A.A., Mishchenko K.V., Slobodyuk A.B., Kirsanova M.A., Podgornova O.A., Shindrov A.A., Okhotnikov K.S., Kosova N.V. Effect of transition metal cations on the local structure and lithium transport in disordered rock-salt oxides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2022. – V. 24. – P. 5823-5832

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА (КАТАЛИЗАТОРА) НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОКСИДОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ЭКОТОКСИКАНТОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Трегубова К.В., Гуровский В.В., Мищенко Т.И., Громов Н.В.

*Новосибирский государственный технический университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
E-mail: karitregubova@yandex.ru*

В настоящее время проблема загрязнения сточных вод находится в центре внимания. Это связано с тем, что недостаточно качественная очистка стоков приводит к попаданию токсичных веществ в объекты окружающей среды, что оказывает негативное воздействие на водные экосистемы. В связи с этим все больше ощущается необходимость поиска эффективных составов катализаторов и условий их применения для очистки сточных вод от экотоксикантов [1].

Целью данной работы было синтезировать нанокomпозиционный материал на основе целлюлозы и оксидов металла (Mn, Fe) для его последующих испытаний в утилизации фенола и красителя метиленового голубого путем жидкофазного окисления.

Фенол является одним из высокотоксичных загрязнителей, попадающих в водоемы и водотоки со сточными водами промышленных предприятий. Класс опасности II, предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде – 0,1 мг/дм³. В поверхностных водах фенолы встречаются в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолят-ионов и свободных фенолов, которые в свою очередь могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные и довольно устойчивые соединения различной степени токсичности [2].

Краситель метиленовый голубой (МГ), состоящий из моновалентной органической катионной четвертичной аммониевой ионной группы, также является опасным для водных ресурсов и для физиологической и дыхательной систем человека. Сброс МГ характеризуется интенсивной окраской сточной воды. Окрашивание воды в водоемы, влечет за собой негативное влияние на его кислородный режим, изменения светопрозрачности и нарушение фотосинтеза [3].

Для синтеза нанокomпозита использовали нанокристаллическую обработанную целлюлозу и предшественники оксидов (Mn, Fe). Целлюлоза была обработана серной кислотой H₂SO₄ с концентрацией 64 масс.%. Навеску MnCO₃ диспергировали в нанокристаллической целлюлозе с помощью ультразвуковой ванны. Перемешивание длилось до тех пор, пока не началось образование пузырей. После добавляли кристаллогидрат FeCl₃·6H₂O. Для поддержания pH=12 приливали раствор 1M NaOH, с последующей ультразвуковой обработкой в течение 1 часа. Затем образец растворяли в воде и центрифугировали до нейтрального pH. Полученное вещество было перенесено в автоклав с добавлением H₂O. Нагрев продукта осуществлялся 4 часа при температуре 150°C и давлении 20 атм., с последующим охлаждением. Полученный осадок промыли водой и высушили.

На рис. 1 представлен полученный нанокomпозит MnFe₂O₄/Целл. Наночастицы композита под действием магнитного напряжения прикрепляются к внутренней стенке пробирки, что указывает на уникальные магнитные характеристики образца.

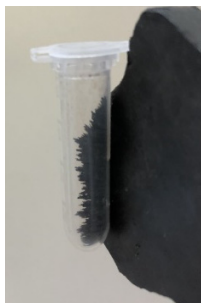


Рис. 1. Синтезированный нанокomпозит MnFe₂O₄/Целл

Список литературы

1. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater / O. Abdelwahab, N.K. Amin // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 163. – P. 711–716.
2. Органические токсиканты в активном иле предприятий нефтехимии / Л.А. Трубникова // Экология и пром. России. – 1999. – № 4. – С. 40–43.
3. Исследование условий очистки сточных вод от водорастворимых красителей с помощью волокнообразующих полимеров / А.Е. Третьякова, Е.А. Черногорцев, В.В. Сафонов // Технология текстильной промышленности. – 2016. – № 2. – С. 127–132.

SELECTIVE HYDROGENATION OF VEGETABLE OILS ON PLATINUM SUPPORTED CATALYSTS

Kainaubek T.

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

E-mail: kainaubek.toshtay@kaznu.kz

1. Introduction

Food processing industries have long been using the catalytic hydrogenation of vegetable oils as a way to transform them into other products. It is evident that, in partially hydrogenated oils, *trans* fatty acids (TFA) are mainly formed as a result of *cis/trans* isomerization of the fatty acids. According to a report by the health authorities, *trans*-isomer has adverse effects on human health. The amount of TFA consumed has been linked to an increased risk of coronary heart disease, diabetes mellitus, elevated cholesterol levels and promotes inflammation in the body^{1,2}.

Nowadays, it is very important to reduce the *trans*-fatty acids in hydrogenated products in order to attain a healthy and balanced diet. Researchers have examined the use of various precious metal catalysts (such as Pd, Pt, and Rh), to improve the selectivity and activity of the hydrogenation process, as well as to enhance the hydrogenation process's efficiency. The most active materials are precious metal catalysts that display the greatest stability against a wide range of temperature and hydrogen pressure variations. They are capable of working under mild conditions, however, are more expensive.³⁻⁴

The aim of this research work is to synthesize platinum supported on alumina and tested in their activity in sunflower oil hydrogenation.

2. Experimental

Pt colloidal particles were prepared by adding hexahydrate chloroplatinic acid to distilled water, which was then mixed with a 1.0% polyvinyl alcohol solution. Following this, the solution was agitated for 30 minutes at room temperature. After that, a reduced quantity of 0.1 M sodium borate aqueous solution of estimated quantity was added to the mixture to restore the Pt. A Pt sol was then prepared and adsorbed onto the surface of Al₂O₃ by agitation for 1 hour at room temperature. Thereafter, the Pt sol was supported by adsorption on Al₂O₃. The catalyst was then cleaned with distilled water, filtered, and dried at 110°C. Finally, catalysts containing 1.0%Pt/Al₂O₃ were produced.

Hydrogenation of sunflower oil was carried out in a Parr Reactor Model 4560 (Parr Instrument Co., Moline, IL, USA) at various temperatures 90, 110, 130 °C respectively, under 5atm hydrogen pressure and 800 rpm of agitation speed. The oil samples taken regularly were filtered to remove the catalyst, analyzed for their iodine value (IV) according to ISO 3961 method. Analysis of the fatty acid composition of the hydrogenated oils was determined by capillary gas chromatograph (Chromos GC-1000) using the ISO 52677 method.

3. Results and discussion

The commercially refined, bleached, and deodorized sunflower oil is used in this work. The hydrogenation activity was controlled by the decay of iodine value (IV) which indicates the level of saturation of double bonds. All the experiments, under conditions of partial hydrogenation of oil IV~133.7 downs to 80~ 81.

The activity of 1.0% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst during the hydrogenation of sunflower oil was evaluated at varying temperatures of 90°C–150°C and a hydrogen pressure of 0.5 MPa. The oil to catalyst weight ratio was

1:1000, and the constant agitation speed was 800 rpm. Figures 1a and 1b depict the reaction rate for hydrogenation, which depends on hydrogen uptake and hydrogenation kinetic curves of sunflower oil using the 1.0% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst at different temperatures.

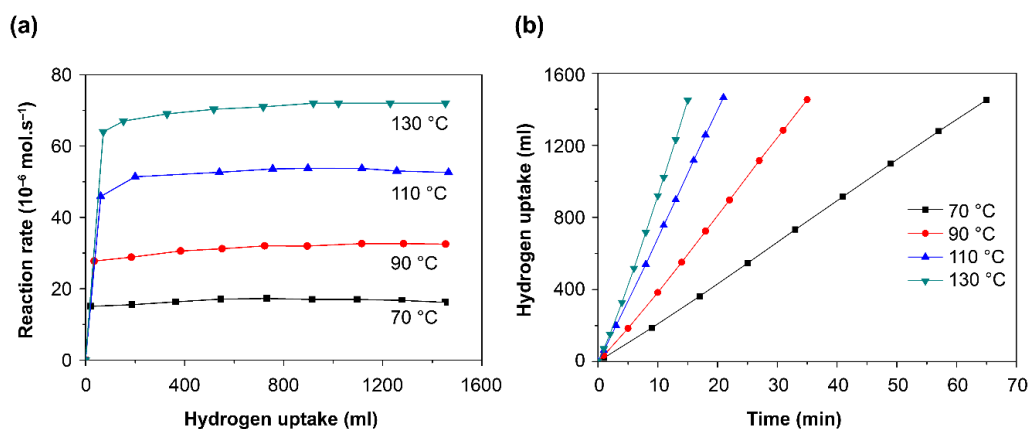


Fig. 1. (a) Reaction rate as a function of hydrogen uptake and (b) kinetic curves for the hydrogenation of sunflower oil using the 1.0% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst at different temperatures

Figure 1 shows that at 0.5 MPa hydrogen pressure, the activity of the Pt catalyst increased with increasing temperature. Figure 1 demonstrates that the reaction rate for hydrogenation of sunflower oil using the Pt catalyst was steady at 70°C, 90°C, 110°C, and 130°C. The apparent activation energy for the hydrogenation of sunflower oil was calculated using the Arrhenius equation from reaction rate constants at various temperatures, and this relationship is shown in Figure 2. The apparent activation energy was 28.9 kJ/mol during hydrogenation of sunflower oil employing a 1.0 % Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst.

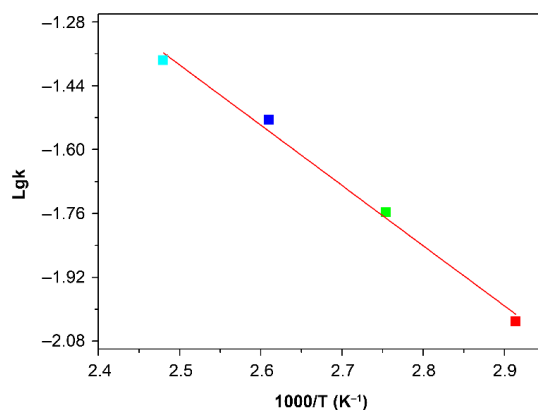


Fig. 2. Arrhenius plot for the hydrogenation of sunflower oil over the 1.0% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst.

Table 1 shows the composition of fatty acids in the hydrogenated samples of sunflower oil.

Table 1. Fatty acid composition of hydrogenated fat using 1.0% Pt/ γ -Al₂O₃ (reaction conditions: 0.5 MPa and 800 rpm)

Fatty acid composition (wt.%)	Raw sunflower oil	Hydrogenation temperature			
		70°C	90°C	110°C	130°C
C14:0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C16:0	6.5	6.3	6.3	6.4	6.6

C18:0	4.0	20.4	21.7	22.0	21.8
C18:1c	21.2	43.5	41.1	41.3	41.8
C18:1t	0.2	3.0	4.0	6.1	7.2
C18:2c	65.7	24.0	23.0	22.2	20.8
C18:2t	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8
C20:0	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3
C22:0	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7
<i>Trans</i> isomers, (%)	0.6	3.5	4.5	6.7	8.0
IV	133.7	81.8	81.3	80.2	80.6

According to GC analysis, the proportion of trans isomers in the hydrogenated products lowered from 8% to 3.5% when the process temperature was reduced from 130°C to 70°C during the hydrogenation of sunflower oil employing 1.0% Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst (Table 1). Increasing the reaction temperature increases the reaction rate; however, the percentage of trans isomers in the end products also increases. In fact, as the reaction rate increases, the hydrogen concentration on the catalyst surface decreases to scarcity, thereby promoting the formation of semihydrogenated intermediates and increasing the content of trans isomers in the hydrogenated products.

4. Conclusions

The use of Pt catalysts during the hydrogenation of sunflower oil at low temperatures was proven experimentally to minimize the proportion of trans isomers in the final products. Furthermore, using a low percentage of Pt catalysts will make it easier to get ready-made fat and oil products (margarine and spread) with less than 2% trans isomer content and less than 25% saturated acid content.

References

1. S. Masanori, Journal of Health Science, 48(1) (2002) 7–13.
2. G.P. Zaloga, K.A. Harvey and et al. Nutri. in Clinical Practice. 21(5) (2006) 505–512.
3. S. McArdle, S. Girish, and et al. J. Mol Catal A-Chem.351(2011) 179–187.
4. M.B. Fernandez, J.F.Sanches et al. chem. Engineering jour. 155 (2009) 941-949.

PRODUCTION OPTIMIZATION OF AN OIL RESERVOIR

Esmaeili A., Y. Aubakirov, Kanapiyeva F.

al-Farabi Kazakh National University
esmailyabdollah@gmail.com

Abstract

The production of hydrocarbon fluids is via production system. The production system has different parts with different features. Assurance in optimized performance of this system is required precise knowledge of its different parts. The production system can be categorized to: 1- Inflow that related to fluid flow through porous media 2- vertical well flow (from sand face to the wellhead choke) 3- flow through surface facility. By using available models any part of production system can be modeled. Inflow information of production system such as reservoir pressure and temperature, fluid type and porous media characteristics and vertical well flow information like well geometry and pressure control devices can be used to model the production system. After modeling of the production system, any problems can be specified and then proper methods are applied to remove them. Selection proper tubing and wellhead choke sizes are essential to maximize reserve recovery in depletion drive oil reservoirs. In this study two wells of an oil reservoir were analyzed to determine optimum tubing and choke sizes for production optimization. Databases consist of flowing, static and buildup test data was analyzed with software. Nodal analysis technique was used to analyze tubing and choke sizes for these wells. Also effects of skin damage change on IPR curve and well deliverability were examined.

Introduction

The production system can be divided to: 1- Inflow (fluid flow through porous media) 2-Vertical well flow (from sand face to the wellhead choke) 3- Flow through surface facility. In order to optimize the system, any one of these segments must be evaluated separately. Well analysis is a most important step to optimize oil

production. The goals of well analysis are: determination the flow rate at which well will produce with a given well-bore geometry and completion (first by natural flow), to determine under what flow conditions well will produce which can be related to time as the reservoir depletes, to select the most economical time for the installation of artificial lift and to assist in the selection of the best artificial lift method, to optimize the well conditions and system geometry in order to increase produce flow rate, to analyze each component in the well system to determine if it is restricting the flow rate unnecessarily when compared to the flow capacities of the other system components.

The objective of production optimization methods is to find out that component of the well which is restricting the rate below the maximum possible. Well inflow performance relationship (IPR) and tubing performance relationship (TPR) are the basic requirements for well analysis. Accurate well test and flowing data must be obtained then the proper IPR and two phase flow correlation models applied for successful analysis. Then mathematical models of other well components can be used to complete the predicted well performance. There are many oil and gas wells in an oil field that have not been optimized to achieve an objective rate in an efficient manner. In fact, many wells were been routinely completed in a manner such that their maximum potential rate cannot be achieved. These wells can be analyzed by applying optimization techniques to evaluate well component such as tubing size and choke size. The effects of change in any one of this component on the entire producing system are very important and can be graphically displayed using well analysis. Tubing size and choke size are important components that must be optimized for production of an oil reservoir. These subjects have been analyzed in this paper.

Analyzing Well Performance

Analyzing well performance is an important step to optimize production by improving production techniques. The analysis can be performed by well tests and examination of the field data. Data gathering was a main problem of this study. For this purpose we select two wells A and B in this reservoir with their various data such as flowing, static, PI tests, fluid property and well geometry data. Then PI test data was analyzed by the software. The PI tests were done in a short time, therefore they can not detect the correct magnitudes of skin and permeability and they show only approximate amount of skin and permeability. Then by using software, tubing size and choke size for these wells were examined. Also for analyzing the effect of inflow performance in the production, skin factor and reservoir pressure were analyzed. Tables 1 and 2 show the well, reservoir and fluid properties data and production condition of the wells A and B.

Table 1. Wells, reservoir and fluid property data

Bubble Point Pressure (psig)	4398	4398
Bubble Point Temperature (°F)	220	220
Oil Compressibility @P _b pressure (psi ⁻¹)	1.45E-5	1.45E-5
FVF(Bo) @ P _b (bbl/STB)	1.5131	1.5131
Oil Gravity (°API)	34.9	34.9
R _s @ P _b pressure (scf/stb)	1053	1053
Viscosity @P _b Pressure (cp)	0.2892	0.2892
Well Radius (inch)	3.504	2.496
Well Radius (ft)	0.292	0.208
Average Porosity (%)	13	12.5
Average S _w (%)	24	25
Type of Completion	cased – hole	cased – hole
Interval (ft)	11686-11867	12057-12480
Formation Thickness (ft)	112.5	144

Table 2- Production condition of the wells A and B

well	A	B
Production Rate (STB/d)	1000	3000
Well-bore Flowing Pressure(psig)	3893	4582

Reservoir Pressure (psig)	4230	4837
Productivity Index (STB/d/psig)	2.97	12
Wellhead Pressure (psig)	915	1460
GOR (scf/stb)	1030	1020
Gas S.G	0.77	0.76
Water cut (%)	0	0
Choke Size (1/64 inch)	24	32

PI Test Analysis PI Test of Well A

For this well a PI test was analyzed. The radial flow plot and log-log plot of this test are shown in Figures 1 and 2.

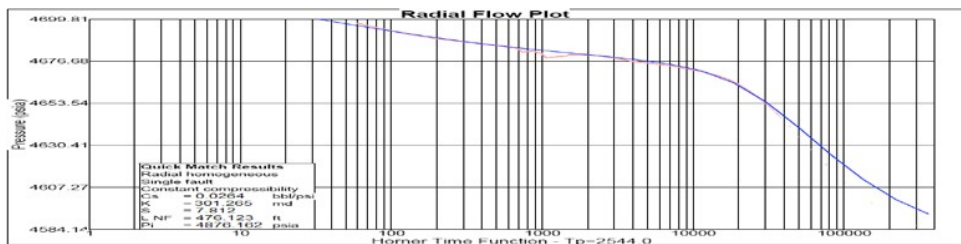


Figure1- Radial flow plot of well A

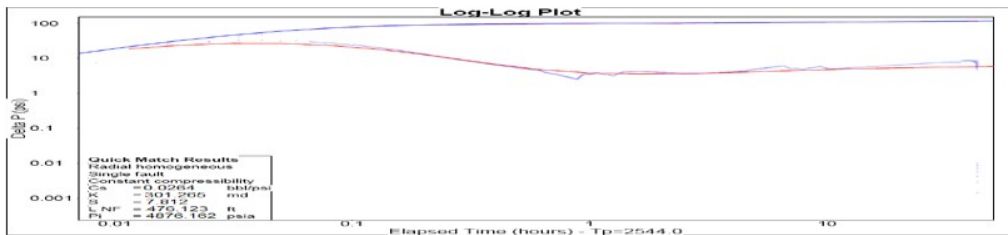


Figure 2- Log-log plot of well B

PI Test of Well B

For this well a PI test was analyzed. Radial flow plot and log-log plot of this test are shown in Figures 3 and 4. As shown in these figures single fault dual-porosity (pseudo steady state) model gives an acceptable match.

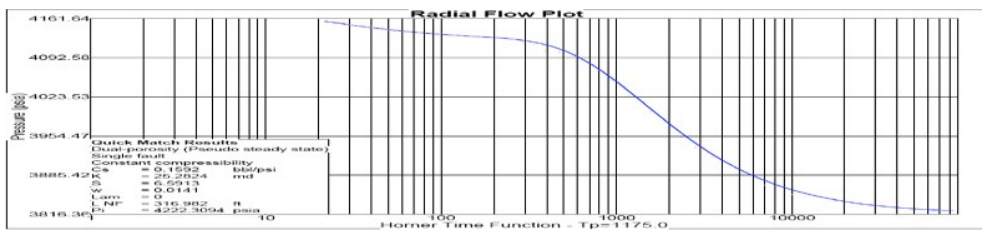


Figure 3- Radial flow plot of well B

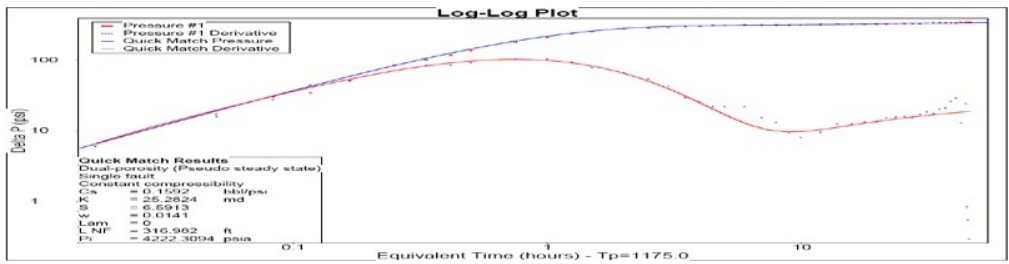


Figure 4- Log-log plot of well B

Results of the PI tests which are analyzed by software, including the skin factor and the reservoir permeability, are summarized in Table 3.

Table 3- Skin factor and reservoir permeability for Wells A and B

Well	A	B
Skin Factor	7.812	6.5913
Permeability (md)	301.265	25.2824

Analyzing the Production Condition of the Well A and Well B

Flow Correlation Matching

By using flow correlation matching, different two phase flow correlations such as Hagedorn and Brown Revised (HBR), Duns and Ros (DR), Orkiszewski (ORK), Tulsa Hagedorn and Brown (THB), Beggs and Brill Revised (BBR), Original Beggs and Brill (BBO), Govier and Aziz (GA) and Mukherjee and Brill (MB) were selected to predict pressure drop in the wells A and B (Figures 5 and 6).

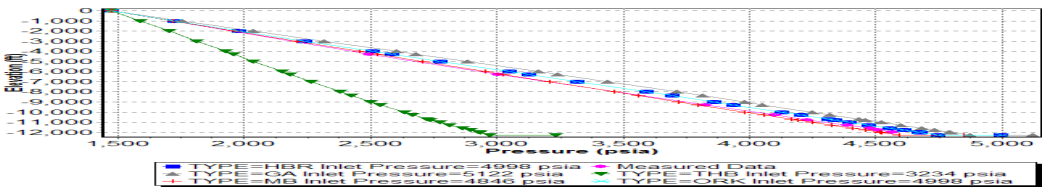


Figure 5- Flow correlation matching for well A

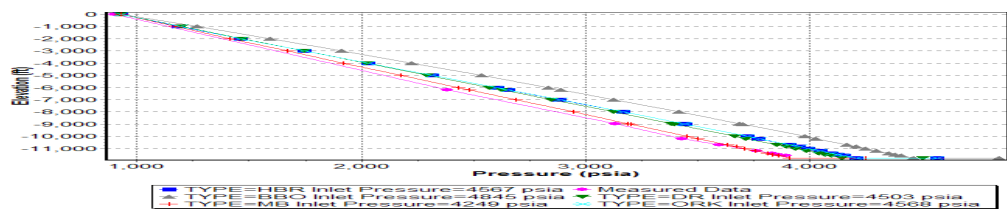


Figure 6- Flow correlation matching for well B

Tubing Size Analyzing

The production tubing is one of the main components of any production well system. The wrong choice of tubing can lead to disastrous consequences later on during the life of a well and so, the economies of scale need to be properly scrutinized. According to the pressure data of the wells A and B, following IPR correlations were used: 1- Combination Vogel and PI correlation for the well A 2-Vogel correlation for the well B. The tubing sizes were varied between 2.2 " and 6.184" and all other parameters such as GOR, wellhead pressure, static pressure and etc. for any one of these wells are held constant. Results of analysis are shown in the Figures 7 to 14. Figures 7 and 8 show the IPR and TPR curves for these wells.

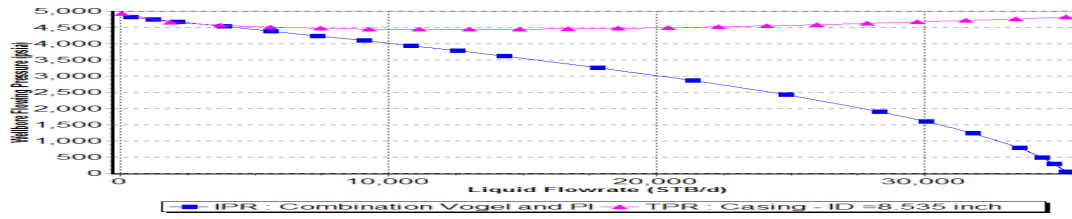
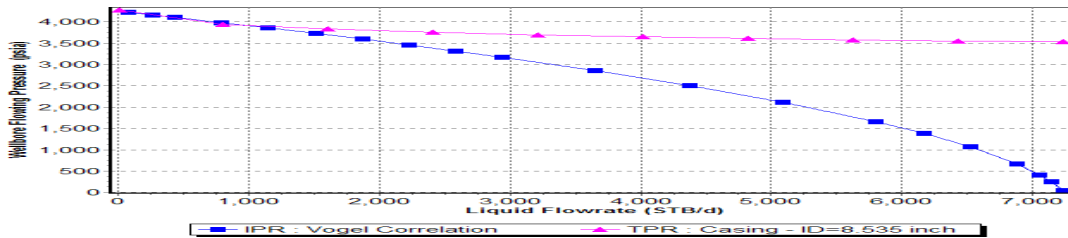


Figure 7- IPR and TPR curves for well A



Nodal Analysis Figure 8- IPR and TPR curves for well B Figures 9 and 10 show the IPR and TPR curves for different tubing size of the wells A and B which are developed using nodal analysis.

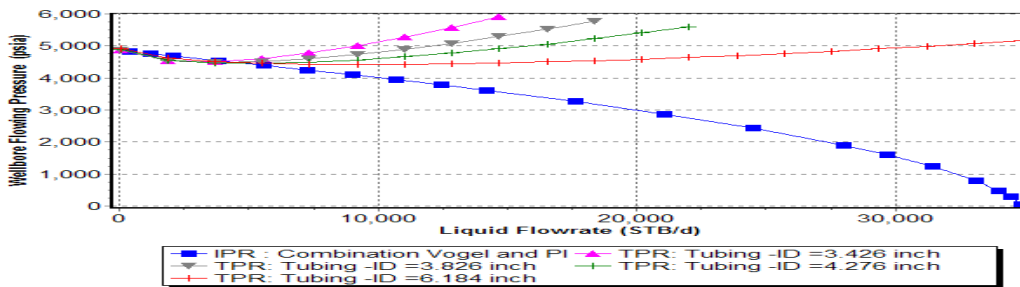


Figure 9- Tubing size performance analyzing for the well A (nodal analysis)

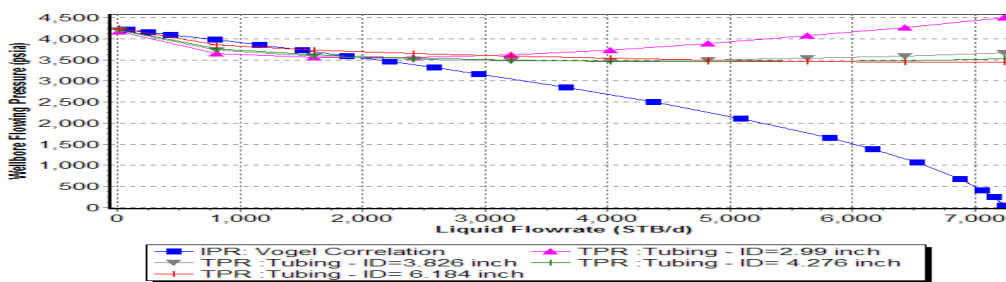


Figure 10 - Tubing size performance analyzing for the well B (nodal analysis)

Conclusions

1-Well analysis is an excellent method for indicating how to optimize the well overall performance and obtain the objective flow rate on the oil wells in this oil field. 2-According to result flow correlation matching for wells A and B, in contrast to measure data, the predicted value for pressure drop (in the wells columns) with the Mukherjee and Brill (MB) correlation is more accurate than other correlation. 3- Achong and the API14B correlations can simulate the choke performance on critical and sub critical conditions of these wells. 4- According to result of tubing size analysis, production rate of these wells via casing 8.535" is at unstable state. 5- The proper tubing and choke bean sizes for well A are 4.276" and 40/64" respectively. By using of these tubing and choke bean sizes, the flow rate increases from 3000 STB/d to 4800 STB/d and it will be at stable state. 6- If the reservoir pressure decreased to 4771 psia, but all other parameters such as GOR, wellhead pressure and etc. are held constant, the well A can not produced with the casing 8.535" on natural depletion. But, if it is completed with the tubing size 4.274" produced until the reservoir pressure decreased to below 4691 psia. 7-The proper tubing and choke bean sizes for well A are 2.99" and 32/64" respectively. By using of these tubing and choke bean sizes, the flow rate increase from 1000 STB/d to 1900 STB/d and production is at stable state. 8- If reservoir pressure decrease to 4164 psia, but all other parameter such as GOR, wellhead pressure and etc. are held constant, the well B with the casing 8.535", con not produce on natural depletion. But, if it is completed with the tubing size 2.99" produced until the reservoir pressure decreased to below 3964 psia. 9- Result of the positive skin effect, the inflow performance cannot be an optimistic one. If the skin damage is decreases, inflow performance curves have improved considerably a n d the flow rates do indeed increases thus these wells need a clean- up and stimulation to remove the damage.

Acknowledgement

The authors wish to express thier sincere thanks and gratitude to the heads and managers of al-Farabi Kazakh NationalUniversity for their help and encouragements in connection with this study.

References

1. Bilgesu, H.L. and Ternyik, J.: "A new multi-phase flow model for horizontal, inclined, and vertical pipes" SPE number 29166, presented at eastern regional conference and exhibition held in Charleston, WV, U.S.A, 1994.
2. Dias-Couto, L.E. and Golan, M.: "General inflow performance relationship for solution-gas reservoir wells" J.Pet.Tech, 285-288, Nov. 1981.
3. England, B.: "Introduction to well testing", Schlumberger training book, March 1998.
4. Frear, R.M. Jr., Yu, J.P. and Blair, J.R.: "Application of nodal analysis in Appalachian gas wells" SPE number 17061, presented at the SPE eastern regional meeting held in Pittsburgh, Pennsylvania, 1987.
5. Gallice, F. and Wiggins, M. L.: "A comparison of two-phase inflow performance relationships" SPE number 88445, presented at the SPE Mid-Continent operations symposium, Oklahoma City, Oklahoma, 1999.
6. Golan, M. and Whitson, C.H.: "Well performance", IHRDC publisher, 1986.
7. Guo, B.: "Use of wellhead-pressure data to establish well-inflow performance relationship" SPE number 72372, presented at the SPE eastern regional meeting held in Canton, Ohio, 2001.
8. Holmes, J.A.: "Modeling advanced wells in reservoir simulation" SPE number 72493, Distinguished Author Series, 2001.
9. Klins, M.A. and Clark, J.W.: "An improved method to predict future IPR curves" SPE number 20724, presented at the SPE annual technical conference and exhibition held in New Orleans, 1993.
10. Klins, M. A. and Majcher, M. W.: "Inflow performance relationships for damaged or improved wells producing under solution-gas drive" J.Pet.Tech, 1357-1363, Dec. 1992.
11. Khodamoradi, D.: "Investigation of diffusivity coefficient of Ahwaz Bangestan reservoir by well test analysis and acidizing jobs" M.Sc Degree Project, June 2006.
12. Mukherjee, H. and Brill, J. P.: "Liquid holdup correlations for inclined two-phase flow" J.Pet.Tech, 1003-1008, May 1983. 13- Orkiszewski, J.: "Predicting two-phase pressure drops in vertical pipe" SPE number 1546 presented at 41st annual fall, meeting held in Dallas, Texas, 1967.
13. Sukarno, P. and Tubing, E. L.: "Inflow performance relationship for perforated wells producing from solution gas drive reservoir" SPE number 29312, presented at the Asia pacific oil and gas conference and exhibition, Kuala Lumpur, 1995.
14. Tarek, Ahmad, "Reservoir engineering handbook", 2rd, Gulf professional publishing, 2001.

CATALYTIC PROCESSING OF DISTILLATE FRACTIONS OF RESIN OF SEMI-COKING COAL OF THE SHUBARKUL DEPOSIT

Ussenov N.K., Smagulova N.T.

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

Catalytic cracking is one of the main processes that provide a high depth of oil refining, which explains its widespread use in oil refineries. The global capacity of catalytic cracking plants exceeds 930 million tons/year and tends to grow. The main products of catalytic cracking are: gasoline fraction, which is the basis for the production of high-octane gasoline grades; propane-propylene and butane-butylene fractions, which serve as raw materials for petrochemical synthesis and the production of a high-octane component of gasoline; light gas oil, which is used in some cases as raw materials for the production of special fuels, and heavy gas oil used in the production of carbon black.

Traditionally, by changing the composition of the raw materials and the catalyst, the design of the reactor unit, the technological parameters of the process, the industry achieves some change in the ratio of product yields, based on market demand for them. In this regard, the possibility of using hydro treated vacuum distillate of coal tar as a feedstock for obtaining an additional amount of a component of motor fuels is of practical interest [1-2].

A fraction with a boiling point of 360-520 °C, pre-hydro treated coal tar of JSC “Saryarka Spetskoks”, Karaganda, Republic of Kazakhstan, was used as a feedstock. The fraction with a boiling point of 360-520 °C of resin had the following characteristics: density at 20 °C 1.2307 g/cm³; fractional composition, wt. %: initial boiling point – 343 °C; boils up to 180 °C – no; 180-360 °C – 19.1; above 360 °C +losses – 80.9; group hydrocarbon composition, wt. %: paraffin + naphthenic – 28.4; aromatic – 67.9; silica gel resins – 3.7; elemental composition, wt. %: C 85.82; H 12.11; S 1.80; N 0.10; O 0.17; Conradson coking ability– 2.0.

Experiments on hydrogenation of coal tar and catalytic cracking of fractions with a boiling point of 360-520 °C were carried out in a laboratory high-pressure installation with a hollow reactor volume of 0.25 dm³ and a mixing device. A mixture of raw materials with a catalyst, heated to 70-80 °C, was loaded into a reactor, which was purged with nitrogen. The heating of the reactor was turned on (with a removable electric furnace), and when 150 °C was reached, a mixing device was turned on. The temperature was measured with a thermocouple and automatically maintained with an accuracy of 2s. The working pressure of nitrogen was 0.3 MPa, the temperature was 400-450 °C, the reaction time was 15 min.

Depending on the concentration of the Na₂SiO₃:H₂O catalyst in the raw material, the degree of conversion of vacuum gas oil varies from 59.6 to 64.7% (47.7% without catalyst). The yield of gasoline fractions with a volume of up to 180 °C is 25.8–29.2%, which is about 1.5–2 times higher than when the process is carried out without a catalyst (16.6%). The yield of diesel fractions with a volume of 180-360 °C is 41.5–42.2 %, which is not much higher than when cracking without a catalyst (41.1 %).

References

1. Dementiev K.I. Catalytic cracking of hydrotreated vacuum distillate mixed with oxygen-containing compounds and modifying additives: Dis. Candidate of Chemical Sciences. M.: INHS RAS, 2013. 116 p.
2. Krichko A.A., Nazarenko A.A., Maloletnev A.S., Zekkel L.A., Frosin S.B., Shpirt M.Ya. Application of pseudo homogeneous catalysts for deep processing of petroleum and coke chemical raw materials // Catalysis in industry. - 2007. – No. 3. – pp.23-26.

STUDY OF ALCOHOLS OXIDATION BY CATALASE ENCAPSULATED WITHIN MACROPOROUS POLYAMPHOLYTE CRYOGEL MATRIX

**Maksotova K.S., Bakirova B.S., Smagulova I.A., Tatykhanova G., Shakhvorostov A., Akbayeva D.N.,
Kudaibergenov S.E.**

*Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan
Email: maksotovak@yandex.kz*

Catalases have been read up for more than 100 years, with instances of the compound segregated, sanitized, and described from a wide range of creatures. The precious stone constructions of 16 monofunctional catalases have been settled at high goal. These constructions show that they are tetramers, and every one of the four dynamic locales comprises of a pentacoordinated-iron protoporphyrin IX prosthetic gathering with a tyrosinate pivotal ligand. Some additionally contain a NADPH cofactor firmly bound at the outskirts of every subunit. As of late, it has been observed that these compounds display an oxidase action notwithstanding their H₂O, debasing movement. In spite of the fact that they are old proteins, a peroxide-free oxidase action of catalases is new. Such investigations have prompted the suggestion that this auxiliary oxidative action might be an overall quality of catalase [1]. The proposed synergetic system upholds that catalase compound is never soaked with its substrate, H₂O₂, and that turnover of protein increments endlessly as substrate focus increments [2]. Clearly, catalases have been perceived with a quick turnover rate and the most extreme noticed speeds going somewhere in the range of 54,000 and 833,000 responses each second. The old style dynamic boundaries, V_{max}, k_{cat}, and K_m, can't be straightforwardly applied to the noticed information as catalases don't follow Michaelis-Menten energy besides at exceptionally low substrate focuses. In any case, at fixations under 200 mM, all small subunit size catalases show Michaelis-Menten-like reliance of speed. At focuses over 300-500 mM, most little subunit size catalases endure inactivation. On the other hand, huge subunit size catalases start to endure restraint over 3 M hydrogen peroxide fixations [2].

Experimental part for oxidation starts from synthesis and encapsulation of catalase within the APTAC-AMPS ((3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC), 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (AMPS)) cryogel matrix. The cationic monomer APTAC (0.9 g, 3.27 mmol) and anionic monomer APMS (0.5 g, 1.09 mmol) were first dissolved in 8 ml of deionized water. Then, 1, 5, or 10 mg of catalase and 67.1 mg of MBAA (N,N-methylenebisacrylamide) (0.435 mmol) were added to the solution and mixed during 20 min. After addition of 10 mg of ammonium persulfate (APS), the solution was mixed and afterward cleaned with argon over 20 min. Further, 0.1 ml TEMED (N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) was added, and the blend vigorously mixed for a very long time. At last, the obtained solution was put into a pre-cooled (- 12°C) glass tube with a diameter of 10 mm and height of 10 mm, and set into cryostat for 24 h. The cryogel test acquired, having the state of the response vessel, was cleaned out by deionized water during 72 h, then air dried at room temperature short-term, lastly positioned in a vacuum broiler set at room temperature until a consistent mass formed.

Oxidation of alcohols (iso-propanol, butanol) was performed in flow reactor, which consists of a glass tube with a diameter of 10 mm and height of 40 mm, containing the solid cryogel test. A dried tube shaped piece of cryogel with a diameter of 10 mm and height of 10 mm was put within the reactor. Then, 2 ml of deionized water was passed through the cryogel test. Because of fast cryogel expanding, a tight seal shaped between the inward mass of the glass tube and enlarged example. Such straightforward development permits the combination of substrate (liquor) and oxidizing agent (hydrogen peroxide) to stream uninhibitedly under gravity through the cryogel pores, and makes sufficient contact between the catalase and reaction blend. The concentration of hydrogen peroxide utilized in all analyses was equivalent to 0.06 mol×L⁻¹. The combination of liquor and hydrogen peroxide in 14 ml (1:1 by volume) was passed through the flow reactor containing cryogel-typified catalase, bringing about an immobilization yield of 99.45%. The reaction mixture sample was extracted using ethyl acetic acid, and afterward was analyzed by both gas-fluid chromatography and gas chromatograph mass spectrometry. To eliminate the impact of cushion salts, the pH of the iso-propanol-hydrogen peroxide combination was changed by adding 0.1 M HCl or 0.1 M KOH.

The monolithic p(APTAC-co-AMPS) cryogels containing various amounts of catalase were synthesized at an initial molar ratio of monomers [APTAC]:[AMPS] = 75:25 mol.% in the presence of 10 mol.% MBAA, APS, used as an initiator, and TEMED, as an accelerator, under cryoconditions of -12°C [3].

Stabilization of catalase in the matrix of p(AMPS-co-APTAC) cryogel occurs due to electrostatic attraction between the negatively charged protein and the excess of cationic groups. As observed in the SEM image, the average pore size of the pristine p(AMPS-co-APTAC) cryogel sample varies from 5 to 55 µm (Fig. 1). Such large pores provide for the free flow of liquid substrate and oxidation agent under gravity and at hydrostatic pressure [4].

The activity of cryogel-encapsulated catalase in the decomposition of hydrogen peroxide is shown in Fig. 2. The initial activities of catalase encapsulated in cryogel samples (diameter, 10 mm and height, 10 mm) are 89.6, 200 and 221 U×mL⁻¹, which correspond to the amount of encapsulated catalase of 1, 5 and 10 mg, or an encapsulation yield of 40.32%, 90.0%, and 99.45%. The best catalytic activity was exhibited by the catalase sample with an immobilization yield 99.45%, because it becomes inactivate only after the decomposition of 50 ml of hydrogen peroxide, and was thus selected for oxidation of iso-propanol and n-butanol.

Fig. 3 shows the results of chromatographic analysis of the products after the first pass of the mixture of alcohols and hydrogen peroxide through the catalytic reactor at 20 °C. The optimal mixture of alcohol to hydrogen peroxide passed through the monolithic cryogel samples was found to be 1:1 by volume, because an excess of either alcohol or hydrogen peroxide produces low yields of the desired products. For this reason, all further experiments were carried out at a 1:1 volume ratio of substrate to oxidizing agent.

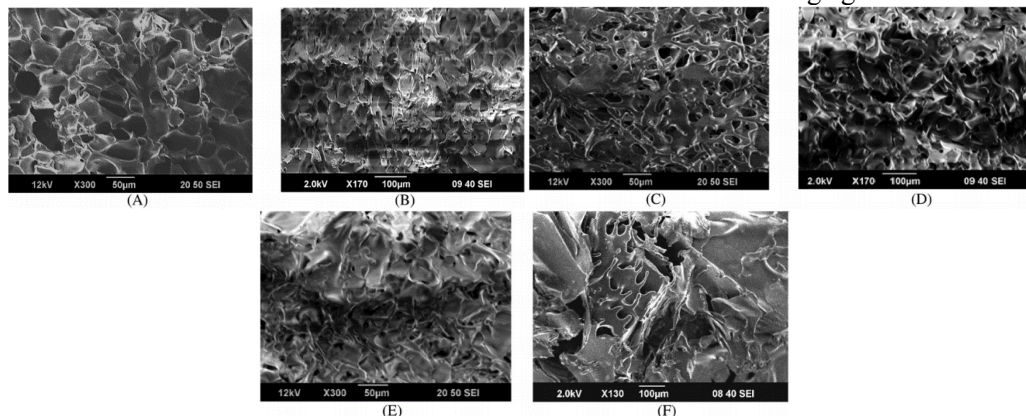


Fig. 1. SEM images of monolithic p(APTAC-co-AMPS) cryogels before (A) and after encapsulation of catalase (B), after five passes of the mixture of iso-propanol and hydrogen peroxide through the pristine cryogel (C, D), after 5 (E) and 10 (F) times passing the mixture of iso-propanol and hydrogen peroxide through the catalase-immobilized cryogels

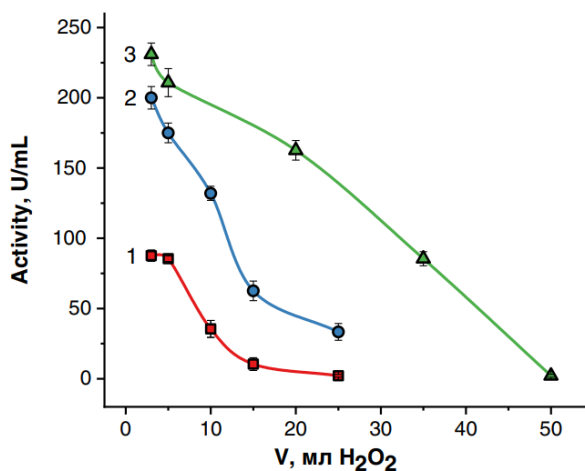


Fig. 2. Activity of cryogel-encapsulated catalase with respect to H₂O₂ decomposition. The amount of catalase immobilized within the monolithic amphoteric cryogel p(APTAC-co-AMPS) is equal to 1.0 (curve 1), 5.0 (curve 2), and 10.0 mg (curve 3), which correspond to the activities of the catalase 40.32 (curve 1), 90.0 (curve 2) and 99.45% (curve 3)

The chromatographic peaks 3 in both chromatograms, which appear at $t = 3.5$ min correspond to ethyl acetate, used for extraction of products from the aqueous solution. Peak 1 at $t = 2.3$ min corresponds to acetone, whereas peak 2 at $t = 2.7$ min matches iso-propanol itself (Fig. 3A). Peak 1' at $t = 2$ min is characteristic of butyraldehyde, and peak 2' at $t = 2.4$ min of n-butanol (Fig. 3B). Oxidation of the mixture of iso-propanol-hydrogen peroxide was found to produce acetone at a yield of 87.6%. In the case of oxidation of the mixture of n-butanol-hydrogen peroxide, the yield of butyraldehyde is equal to 80%. Successive oxidation of the iso-propanol/hydrogen peroxide mixture leads to decreasing yields of acetone: 25.8% (2nd cycle) and 13.2% (3rd). This loss in effectiveness is probably connected to the collapse of the amphoteric cryogel p(APTAC-co-AMPS) following exposure to the water-organic solvent mixture.

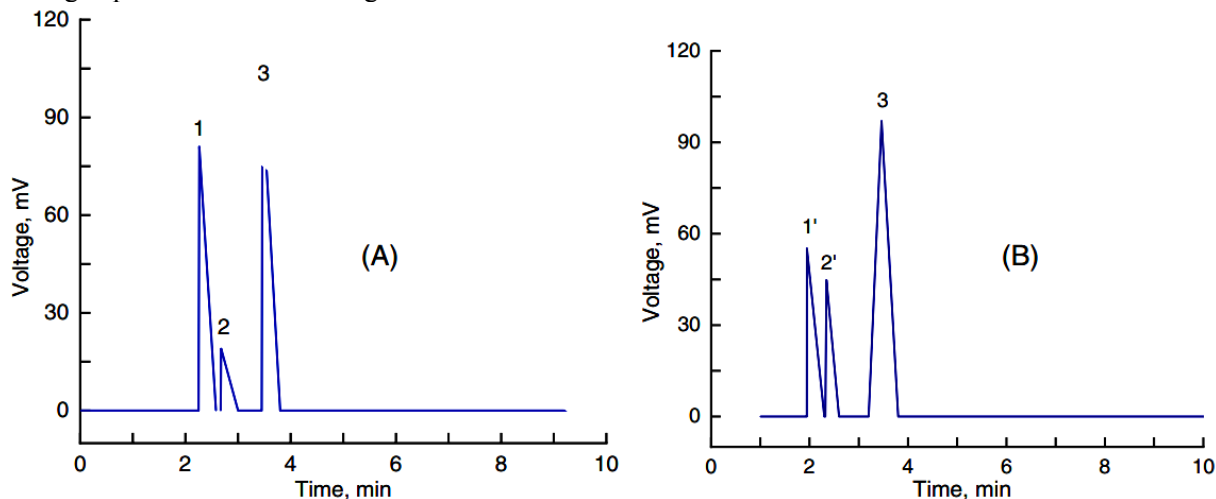


Fig. 3. Chromatograms of oxidized iso-propanol (A) and n-butanol (B). Peaks 1 and 1' correspond to acetone and butyraldehyde, peaks 2 and 2' correspond to iso-propanol and n-butanol. Peak 3 corresponds to the solvent, ethyl acetate

Amphoteric cryogel-encapsulated catalase has proven effective in the oxidation of both iso-propanol and n-butanol using hydrogen peroxide under mild conditions, at 20°C and atmospheric pressure. The oxidized products of iso-propanol and n-butanol are acetone and butyraldehyde, respectively, with yields of 87.6% and 80%. The optimal conditions are pH 6.4, a temperature range 5°C–20°C, and a volume ratio of substrate to oxidating agent of 1:1. The oxidation of alcohols is considered to be exothermic in character. The successive oxidation of the iso-propanol-hydrogen peroxide mixture leads to decreasing yields of acetone, probably due to collapse of the cryogel matrix. Shrinking of cryogel pores in water-organic solutions was confirmed by SEM. UV-Vis spectroscopy shows that the catalase is retained in the cryogel matrix without any leaching. After 10 (ten) cycles of oxidation of iso-propanol, the initial morphology of the cryogel-encapsulated catalase is completely changed. This effect is probably due to oxidative destruction of the internal structure of the cryogel matrix by oxygen atoms and/or hydroxyl radicals that are released as a result of hydrogen peroxide decomposition by catalase.

References:

1. Oshino N., Oshino R., Chance B. The characteristics of the 'peroxidatic' reaction of catalase in ethanol oxidation // *Biochem. J.* – 1973. – Vol. 131. – P. 555-567.
2. Kaushal J., Seema, Singh G., Arya S.K. Immobilization of catalase onto chitosan and chitosan-bentonite complex: a comparative study // *Biotechnol. Rep.* – 2018. – Vol. 18. – P. :e00258.
3. Bektenova G.A., Kudaibergenov S.E., Bekturov E.A. Interaction of catalase with cationic hydrogels: influence of pH, kinetics of process and isotherms of adsorption // *Polym. Adv. Technol.* – 1999. – Vol. 10. – P. 141-145.
4. Smagulova I.A., Tatykhanova G., Shakhvorostov A., Akbayeva D.N., Kudaibergenov S.E. Oxidation of iso-propanol and n-butanol by catalase encapsulated within macroporous polyampholyte cryogel matrix // *Polym. Adv. Technol.* – 2021. – Vol.32, №9. - P. 3817–3826.

АМИНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Нуртазина Н.Д., Ажигулова Р.Н., Уваров Н.Ф.

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: nurtazina.nn@gmail.com*

Введение

Халькопирит (CuFeS_2) является первичным, очень тугоплавким и наиболее распространенным сульфидным медьсодержащим минералом. Известны исследования по извлечению меди из халькопирита путем выщелачивания минерала в растворах неорганических кислот таких как хлороводородная, серная и азотная кислоты. Однако эти кислоты разрушают оборудование для выщелачивания и вызывают экологические проблемы. В этой связи в последнее время благодаря своей относительно низкой коррозионной активности органические соединения стали широко использоваться в качестве выщелачивающих реагентов для перевода меди из твердой фазы сульфидных минералов в раствор [1-3].

Целью настоящей работы является изучение процесса выщелачивания халькопирита Джезказганского месторождения (Казахстан) растворами аминокислот в щелочной среде в присутствии перекиси водорода. В качестве реагентов растворителей были выбраны три аминокислоты – глицин (Gly), лизин (Lys) и бетаин (Bet) за счет их относительно недорогой стоимости, экологичности и комплексообразующей способности. Предполагается, что глициновое, лизиновое и бетаиновое выщелачивание достигается благодаря комплексообразованию глицинатов, лизинатов и бетаинатов меди (II).

Методика эксперимента

Процесс выщелачивания меди из образцов халькопирита в присутствии аминокислот и перекиси водорода осуществляли в щелочной среде при атмосферном давлении и температурном диапазоне 25÷65 °С с помощью установки с двумя интенсивно встряхиваемыми стеклянными термостатированными реакторами типа «каталитическая утка» вместимостью 150 мл. В каждый реакционный сосуд вносили порошкообразный минерал массой 0.1 г и приливали 50 мл растворяющего реагента. Далее реакторы закрывали и включали лабораторный автотрансформатор для встряхивания реакционных сосудов. Температуру поддерживали с помощью термостата-циркулятора LOIP LT-100. После опыта растворы из реакторов фильтровали для разделения на твердую и жидкую фазы. Анализ концентраций ионов меди в фильтрате после выщелачивания проводился методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС, Shimadzu AA-6200 (Япония)). Кроме того, образцы минерала до и после процесса растворения были проанализированы различными физико-химическими методами.

Результаты и обсуждение

Методом энергодисперсионной спектроскопии была подтверждена чистота исходного халькопирита, которая составила 93.77 % (32.47 % Cu, 30.64 % Fe, 26.14 % S). В настоящее время недостаточно исследований по выщелачиванию халькопирита в щелочных растворах глицина и перекиси водорода. Кроме того, отсутствуют данные по выщелачиванию халькопирита с применением щелочных растворов лизина, бетаина в присутствии перекиси водорода. По этой причине изучение выщелачивания халькопирита с использованием данных реагентов представляло определенный интерес. На рис. 1 представлены кинетические кривые выщелачивания халькопирита в щелочных растворах глицина, лизина и бетаина с участием окислителя – перекиси водорода.

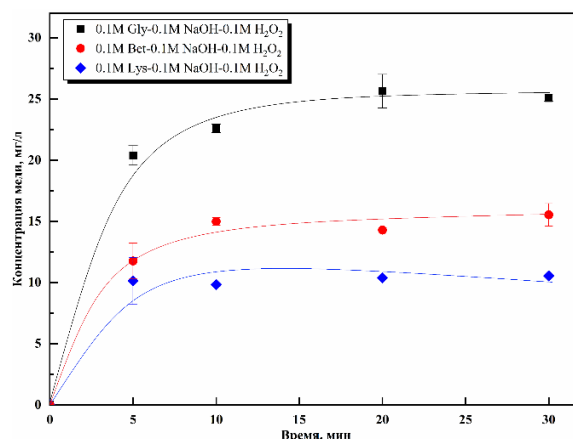


Рис. 1. Зависимость концентрации извлеченных ионов меди от продолжительности опыта

При увеличении продолжительности опыта концентрация извлеченных ионов меди из твердой фазы в раствор увеличивается. Наибольшие значения концентраций составили 25.63 ± 1.37 мг/л, 15.53 ± 0.91 мг/л, 10.54 ± 0.06 мг/л меди в системах «0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M H₂O₂», «0.1M Bet-0.1M NaOH-0.1M H₂O₂», «0.1M Lys-0.1M NaOH-0.1M H₂O₂» соответственно. Необходимо отметить, концентрации железа в растворе были очень низкими, что позволяет говорить об их практическом отсутствии. Учитывая это, процесс растворения халькопирита можно считать селективным в пользу извлечения ионов меди. Сравнивая результаты ААС можно сделать вывод, наиболее действенным реагентом в процессе растворения халькопирита является глицин. После определения эффективности использования щелочных растворов глицина и перекиси водорода было изучено влияние температуры на выщелачивание халькопирита во всех трех системах. Рост температуры от 25 °С до 65 °С положительно влияет на выщелачивание меди из минерала в раствор (рис. 2). Концентрации извлеченной меди в течение 10 минут опыта при температуре 65 °С достигли 53.74 ± 0.02 мг/л, 43.33 ± 0.91 мг/л, 16.60 ± 0.39 мг/л в системах «0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M H₂O₂», «0.1M Bet-0.1M NaOH-0.1M H₂O₂», «0.1M Lys-0.1M NaOH-0.1M H₂O₂» соответственно. Эти результаты повторно подтвердили эффективность использования глицина по сравнению с лизином и бетаином при растворении халькопирита в щелочной среде в присутствии перекиси водорода.

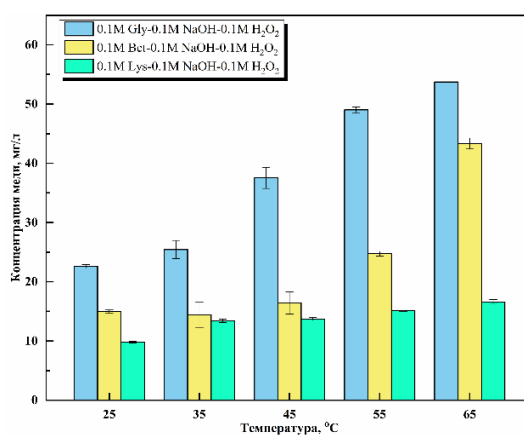


Рис. 2. Зависимость концентрации извлеченных ионов меди от температуры опыта

Заключение

В работе показана эффективность использования глицина и перекиси водорода для выщелачивания меди из минерала – халькопирита в раствор, основанная на окислительной способности гидроксильных

радикалов перекиси водорода и комплексообразующей способности глицинат-анионов в щелочной среде. Согласно результатам исследования можно сделать вывод – использование аминокислот в качестве растворяющих реагентов и перекиси водорода в роли окислителя дает ценное представление о возможности выщелачивания халькопирита в таких системах и становится новым промышленно важным альтернативным направлением будущих исследований в области гидрометаллургии.

Благодарности

Авторы данной статьи выражают особую благодарность: сотруднику лаборатории анализа металлов Центра физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби Аскару Оразалину за оказанную помощь при проведении атомно-абсорбционного исследования; сотруднику ДГП «Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа» КазНУ им. аль-Фараби Гульжан Байгариновой за оказанную помощь при анализе минерала методом EDS-SEM; к.х.н., доценту кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) Ольге Проскуриной за оказанную помощь при исследовании минерала рентгенофазовым анализом; сотруднику лаборатории физико-химических методов исследования КазНУ им. аль-Фараби Занзамгуль Саттыгуловой за оказанную помощь при проведении ИК-спектроскопического анализа.

Список литературы

1. Ghomi M.A., Mozammel M., Moghanni H., Shahkar L. Atmospheric leaching of chalcopyrite in the presence of some polar organic reagents: A comparative study and optimization // Hydrometallurgy. – 2019. – No. 189, 105120. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105120.
2. Нуртазина Н.Д., Сыздыкова Л.И. Кинетика выщелачивания борнита в присутствии глицина // Вестник КазНУ. – 2021. – Т. 143. – № 4. С. 117–126. DOI: <https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.i4.15>.
3. Carlesi C., Harris R.C., Abbott A.P., Jenkin G.R.T. Chemical Dissolution of Chalcopyrite Concentrate in Choline Chloride Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – No. 1, 65. DOI: 10.3390/min12010065.

СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА

Марчук А.С., Зенковец Г.А., Шутилов А.А., Бондарева В.М., Соболев В.И., Цыбуля С.В., Просвирин И.П.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия*

*Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия
alexander.s.marchuk@gmail.com*

Получение этилена окислительным дегидрированием этана в этилен (ОДЭ) является перспективным методом. Это один из наиболее многообещающих способов производства этилена с использованием природного газа, обеспечивающий значительное преимущество в энергоэффективности по сравнению с традиционными процессами парового пиролиза и каталитического крекинга. В настоящее время в литературе наиболее эффективными для ОДЭ считают многокомпонентные MoVNbTeO_x катализаторы, на которых выход этилена достигает 72-74%. Однако вследствие низкой стабильности в реакционной среде из-за летучести теллура, их использование затруднено [1-1].

Многообещающим альтернативным способом является окислительное дегидрирование этана с использованием Sb-содержащих MoVNbSbO_x катализаторов. Катализаторы, содержащие сурьму, показывают более низкую активность в ОДЭ. В тоже время, отсутствие летучести сурьмы и предполагаемая повышенная стабильность обеспечивает перспективу данной системы в связи с энергоэффективностью и экологическими преимуществами.

В данной работе синтезирован многокомпонентный оксидный катализатор $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$, характеризующийся высокой каталитической активностью в ОДЭ. Катализатор приготовлен распылительной сушкой суспензии водных растворов исходных компонентов с последующей

термообработкой в He при 350 и 600 °С. При температуре 400-450°С в широком интервале изменения конверсии этана катализатор характеризуется высокой активностью и селективностью по этилену (рис.1). Максимальный выход этилена достигает 74% (конверсия этана 91%, селективность по этилену 81.5%), что значительно превышает выход этилена на известных в литературе Sb-содержащих катализаторах. Катализатор длительное время устойчиво работает в условиях реакционной среды без изменения фазового состава и ухудшения каталитических характеристик. Каталитические свойства полученного катализатора сопоставимы со свойствами одного из лучших в данном процессе MoVTeNbO_x катализаторов [3-5].

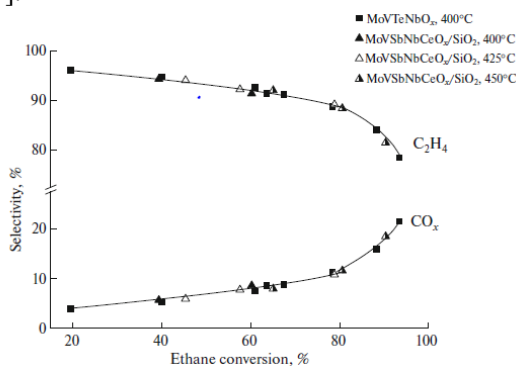


Рис. 1. Зависимость селективностей по этилену и оксиду углерода от конверсии этана для MoVTeNbO_x и MoV_{0.25}NbSbCeO_x/SiO₂ катализаторов

Полученный катализатор исследован комплексом физико-химических методов. По данным химического анализа катализатор имеет состав: 50 wt.% (Mo₁V_{0.25}Sb_{0.23}Nb_{0.08}Ce_{0.01}O_x)/50 wt.% SiO₂. По данным рентгенофазового анализа, катализатор содержит две кристаллические фазы, названные в литературе как M1 и M2, которые хорошо видны на фоне рентгеноаморфного гало (рис. 2).

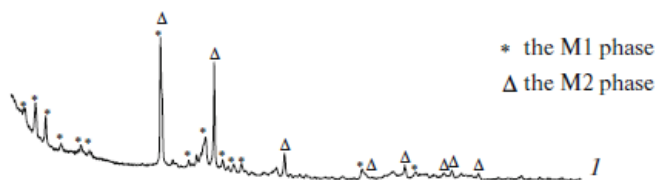


Рис. 2. Дифрактограмма образца MoV_{0.25}NbSbCeO_x/SiO₂ катализатора

Количественный фазовый анализ, проведенный методом Ритвельда, показывает, что количество M1 и M2 фаз в катализаторе соответственно равно 71.7% и 28.3%. Методом дифференцирующего растворения установлен химический состав M1 и M2 фаз.

По данным РФЭС степени окислений элементов в структурах соединений M1 и M2 составляют: Mo⁶⁺, V⁴⁺/V⁵⁺, Nb⁵⁺, Sb³⁺, Ce³⁺, Si⁴⁺. После каталитических испытаний, степени окисления элементов не меняются, но соотношение V⁵⁺/V⁴⁺ возрастает.

Характерной особенностью Sb-содержащего катализатора является образование межфазной границы между кристаллами M1 и M2 фаз, выявленной методом электронной микроскопии высокого разрешения. Можно предположить, что формирование межфазной границы между кристаллами M1 и M2 может привести к образованию активного состояния в катализаторе, обеспечивающему улучшенные каталитические свойства. Окислительно-восстановительные свойства катализатора в области межфазной границы могут отличаться по сравнению с объемом чистых фаз M1 и M2.

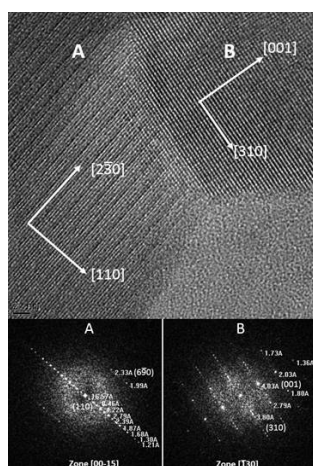


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки частиц M1(A) и M2 (B) фаз; и Фурье дифрактограммы частиц типа A (а) и B (б)

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Список литературы

1. Valente J.S., Armendariz-Herrera H., Quintana-Solorzano R., Angel P., Nava N., Masso A., Lopez Nieto J.M. // ACS Catal. 2014. V.4. P.1292.
2. Cavani F., Trifirò F. // Catal. Today. 1995. V.24. P.307.
3. Ishchenko E.V., Kardash T.Y., Gulyaev R.V., Ishchenko A.V., Sobolev V.I., Bondareva V.M. // Appl. Catal. A Gen. 2016. V.514. P.1.
4. Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Bondareva V.M., Sobolev V.I., Marchuk A.S., Tsybulya S.V., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Gavrilov V.Y. // ChemCatChem. 2020. 12. P. 4149.
5. Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Bondareva V.M., Dovlitova L.S., Sobolev V.I., Marchuk A.S., Tsybulya S.V., Prosvirin I.P. // Kinetics and Catalysis. 2021. V.62. P.315.

ПОЛУЧЕНИЕ 3 D СТРУКТУР НАНОКРАХМАЛА МЕТОДАМИ ХЕМО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Тряхов Д. Е., Политов А. А.

*Новосибирский государственный университет
Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН
tryakhovd@gmail.com*

В настоящее время все большее внимание уделяется разработке и совершенствованию технологий получения функциональных материалов на основе возобновляемого природного сырья. Одним из наиболее важных видов такого сырья является крахмал [1].

Крахмальные гранулы устроены по принципу концентрических сфер, с чередующимися аморфными и полукристаллическими слоями. Аморфная часть преимущественно состоит из линейного глюкоана -амилозы, а полукристаллическая из разветвлённого амилопектина. Короткие цепи амилопектина образуют двойные спирали, которые упорядочиваются и образуют нанокристаллические области. По типу упаковки двойных спиралей крахмалы делятся на два основных типа – А и В (также выделяют смешанный С-тип) [1]. В зерновых крахмалах А-типа двойные спирали более короткие и упаковка более плотная, чем в крахмалах типа В. Картофельный крахмал, используемый в данной работе, относится к В-типу.

Учитывая особенности строения гранул нативного крахмала, ранее были разработаны методики выделения из него нанокристаллического крахмала (НК). Показано, что аморфные области гранул в большей степени подвержены воздействию кислот, что позволяет изолировать кристаллическую часть гранул. Таким образом, процесс получения НК, как правило, основан на кислотном гидролизе нативного крахмала в течении долгого времени (H_2SO_4 3,16 М 5 дней, HCl 2,2 М 40 дней), выход продукта при этом не превышает 10-15 % [2]. Скорость данной реакции ограничена временем диффузии молекул кислоты к внутренним аморфным слоям гранулы. Механическая предварительная обработка может увеличить реакционную способность крахмальных гранул и увеличить скорость гидролиза его аморфных.

Нами была проведена обработка нативного картофельного крахмала в шаровых мельницах при различных температурах. Было показано, что при температуре обработки ~ 40 °С происходит пластическая деформация крахмальных зерен с образованием агломератов большего размера. При этом наблюдается полная или частичная аморфизация крахмала в зависимости от времени обработки. Понижение температуры в мельнице до -196 °С приводит к смене характера разрушения гранул с пластического на хрупкое. Такой вид обработки не приводит к изменению степени кристалличности крахмала, а средний размер частиц при этом уменьшается.

Крахмал обработанный на основе методики [2], был использован нами для получения наноструктур с высокой степенью кристалличности (рис. 1 4, 5). Все образцы были охарактеризованы методами РФА, лазерного светорассеяния, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

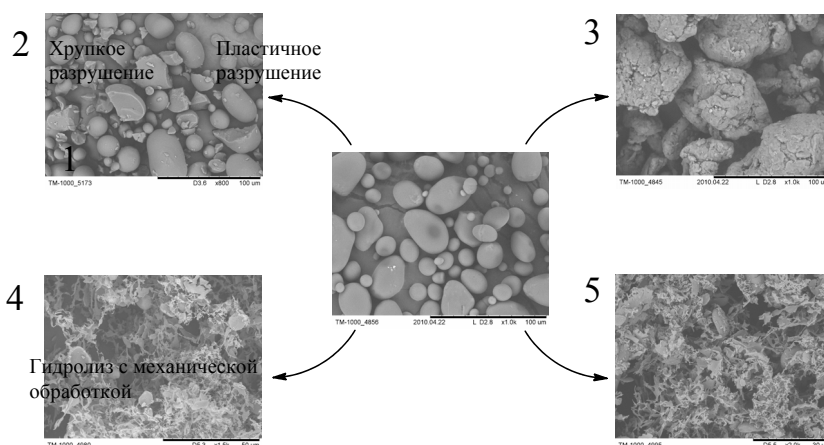


Рис 1. Фотографии СЭМ нативного картофельного крахмала (1), хрупко разрушенного (2), пластически разрушенного (3) и обработанного кислотой с последующей механической обработкой (4,5)

Список литературы

1. Andréa C. Bertolini. (2010). Characterization, Properties, and Applications. CRC Press Taylor & Francis Group. (290 стр.) ISBN 978-1-4200-8023-0
2. le Corre, D., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Starch nanoparticles: A review. In Biomacromolecules (Vol. 11, Issue 5, pp. 1139–1153). <https://doi.org/10.1021/bm901428y>

ПОЛУЧЕНИЕ ХРУПКО-РАЗРУШЕННОГО КРАХМАЛА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРАХМАЛА

Тряхов Д.Е., Политов А.А., Масленников Д.В.

Институт химии твёрдого тела и механохимии
tryakhovd@gmail.com

В настоящее время все большее внимание уделяется разработке совершенствованию технологий получения функциональных материалов на основе возобновляемого природного сырья. Одним из наиболее важных видов такого сырья является крахмал [1].

Крахмальные гранулы устроены по принципу концентрических сфер, с чередующимися аморфными и полукристаллическими слоями. Аморфная часть преимущественно состоит из линейного глюкоана -амилозы, а полукристаллическая из разветвлённого амилопектина. Короткие цепи амилопектина образуют двойные спирали, которые упорядочиваются и образуют нанокристаллические области. По типу упаковки двойных спиралей крахмалы делятся на два основных типа – А и В (также выделяют смешанный С-тип) [1]. В зерновых крахмалах А-типа двойные спирали более короткие и упаковка более плотная, чем в крахмалах типа В. Картофельный крахмал, используемый в данной работе, относится к В-типу.

Учитывая особенности строения гранул нативного крахмала, ранее были разработаны методики выделения из него нанокристаллического крахмала (НК). Показано, что аморфные области гранул в большей степени подвержены воздействию кислот, что позволяет изолировать кристаллическую часть гранул. Таким образом, процесс получения НК, как правило, основан на кислотном гидролизе нативного крахмала в течении долгого времени (H_2SO_4 3,16 М 5 дней, HCl 2,2 М 40 дней), выход продукта при этом не превышает 10-15 % [2]. Скорость данной реакции ограничена временем диффузии молекул кислоты к внутренним аморфным слоям гранулы. Предполагается, что предварительная механическая обработка нативного крахмала способна ускорить процесс получения НК. Однако измельчение в шаровых мельницах при комнатной температуре приводит к пластической деформации гранул и понижению их кристалличности [3], что значительно снижает выход НК. Для решения этой проблемы нами предложена методика хрупкого разрушения, при котором не происходит потеря кристалличности крахмала (рис.1). Продукты хрупкого измельчения и дальнейшего гидролиза крахмальных гранул были исследованы методами РФА, лазерного светорассеяния, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Исследована кинетика гидролиза крахмалов до и после механической активации.

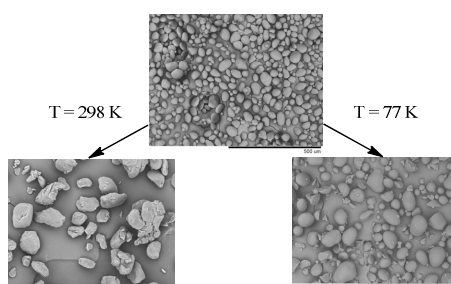


Рис 1. Фотографии СЭМ нативного картофельного крахмала (а), измельчённого при комнатной (б) и температуре жидкого азота (в).

Список литературы

1. Andréa C. Bertolini. (2010). Characterization, Properties, and Applications.
2. le Corre, D., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Starch nanoparticles: A review. In *Biomacromolecules* (Vol. 11, Issue 5, pp. 1139–1153). <https://doi.org/10.1021/bm901428y>
3. Dome, K., Podgorbunskikh, E., Bychkov, A., & Lomovsky, O. (2020). Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment. *Polymers*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/polym12030641>

EFFICIENT USE OF SECONDARY RESOURCES IN THE OIL INDUSTRY

Kadirova H.B., Abdurikhimov A.A., Salikhanova D.C.

Ferghana polytechnic instituti, E-mail: nodira7819@mail.ru

“O‘zyog‘moysanoati” E-mail: nodira7819@mail.ru

Academy of Sciences of Uzbekistan. Institute of General and Inorganic Chemistry E-mail: nodira7819@mail.ru

Аннотация

Ушбу мақолада металл, керамика ва бошқаларни тозалаш учун абразив совунга ўхшаш моддаларни олиш учун зарур булган гил минераллари совуннинг ювиш қобилятини ошириши ва уларнинг кўпик хусусиятларини камайтириши кўрилган.

Калит сўзлар: гилли минераллар, бентонитлар, каолинлар ва бошқалар, адсорбентлар, совунсимон моддалар, сирт фаол моддалар, сарфланган адсорбентлар.

Аннотация

В этой статье рассматриваются свойства глинистых минералов которые увеличивают моющую способность мыла и снижают их пенообразующие свойства, что необходимо для получения абразивных мылообразных веществ для очистки металлов, керамики и других.

Ключевые слова: глинистые минералы, бентониты, каолины и др., Адсорбенты, мыльные вещества, ПАВ, отработанные адсорбенты.

Annotation

In this article, clay minerals increase the washing properties of soap and reduce their foaming properties, which is necessary for obtaining abrasive soap-like substances for cleaning metals, ceramics, etc.

Key words: clay minerals, betonies', kaolin's and others, adsorbents, soap-like substances, surfactants, waste adsorbents.

The problem of efficient recycling of secondary resources to obtain a competitive product is relevant for all industrialized countries. However, despite the importance and economic feasibility of the most complete recycling of secondary resources, the level of their use is currently insufficient and optimal.

Given the potential of oil companies in Uzbekistan, the issue of recycling secondary resources to create local competitive products based on dispersed oil waste is important [1, 2]. At the same time, it is necessary to comprehensively assess all the economic factors of industrial processing, the main raw materials and secondary resources derived from them.

Today, more than 30 large oil and fat enterprises are successfully operating in the country, which produce an average of more than 600.0 thousand tons of refined vegetable oils (cotton, soybeans, sunflower, rapeseed, etc.) per year. The processing of the obtained vegetable oils, i.e. the bleaching process, has been using various adsorbents. This type of activated carbon and soil adsorbents are imported from European countries, India, China and other foreign countries at a high price. These costs are also increasing 1.3-1.5 times due to expensive transportation and customs costs, which significantly increase the cost of production of bleached vegetable oils.

First of all, such oils are characterized by an increase in difficult hydrated phospholipids and non-saponifiable substances containing hydrocarbons, waxes, carotenoids, sterols, steroids, alcohols, tocopherols, and others. It is known that the main method of purification and bleaching of vegetable oils currently used in industry is the contact method, where the active adsorbents are applied in the form of fine powder and the purified vegetable oils are separated by filtration in frame filter presses [3].

Used adsorbents are collected in large containers and periodically taken to the municipal waste disposal site, which is a violation of environmental requirements, so oil companies pay large fines every year from enterprise revenues. Not knowing the content of adsorbed substances in the pores of used coal and clay soils leads to irreversible loss of neutral fats, fatty acids, phospholipids and others. Recycling of used adsorbents by certain methods is economically unprofitable and therefore regeneration is not used in almost any plant. There are methods of judicious use of oily adsorbents used in the production of surfactants, especially those used in the manufacture of special technical and household soaps containing high-dispersion coal or soil powder [4].

Thus, the aim of this work is to develop a technology for the production of detergents based on the secondary resources of the oil and grease industry.

The purpose of applying the used bleach soil mixture to specially designed detergents is to thoroughly and easily clean the metal surfaces. The mixture contains carotenoids, tocopherols, unsaturated fatty acids, phospholipids.

The fatty acid content of the processed bleaching soil obtained as a result of adsorption refining of some oils is given in the table below.

Table 1. The fatty acid content of the processed bleaching soil

Name of fatty acids	The amount of fatty acids in the oil phase of the refined oil %			
	Sunflower	Soy	Raps	Oats
C 16:0	3,0	6,5	2,5	4,5
C18:0	8,0	5,0	4,0	10,0
C 18:1	24,5	21,5	61,5	32,0
C18:2	63,5	54,0	21,0	52,0
C18:3	0,5	8,0	10,0	1,0
C20:1	0,5	2,0	1,0	0,5
C 22:1	-	3,0	-	-
The amount of saturated fatty acids	11,0	11,5	6,5	14,5
The amount of unsaturated fatty acids	89,0	88,5	93,5	85,5
The amount of semi-saturated fatty acids	64,0	62,0	31,0	53,0

The biological effectiveness of sunflower, soybean, rapeseed and oat oils is that they contain essential fatty acids, especially lenolic acid (S18: 2).

Analyzes show that processed bleached soil is a product enriched with biologically active substances and lipids. Tocopherol (vitamin E) - 40-86 mg%. It absorbs more tocaferol when processed with Asconite in the cleansing of soybean oil.

The chemical composition and characteristics of the treated bleached soil after refining were studied. From the results obtained we can conclude the following. This means that recycled bleached soil is a product enriched with biologically active substances and lipids. These additives can be included in our special technical detergent.

In the next stage, the physicochemical properties of the bleached soil were studied, in which oils were obtained after adsorption refining of various oils and a comparative analysis with other oils was carried out.

The results obtained are shown in the table below.

Table 2. General characteristics of cultivated soil

Indicator	Characteristics
Appearance	Dark gray paste as maz
Smells	Compatible with refined oil.
Fatness %	55-65
The number of acids KOH/r in oil	0,4
The number of peroxides $\frac{1}{2}$ O ₂ mol / kg	10
Adsorption capacity:	
2 soil / mmol carotene	7,77
2 soil / chlorophyll mmol	0,474
Mass fraction of phosphalipids %	0,27
Humidity %	0,2
The amount of unsaturated fatty acids (%) relative to the amount of fatty acids	49-66

Table 3. The amount of fatty acids

Type of raw material	The amount of fatty acids	
	№1 30%	№2 40%
ДФА (distilled fatty acid)	10	15
ДОВ (dispersed oily waste)	5	10
soapstock	15	15

Analyzing the data in Table 1.3, in Experiment №1, the amount of DJK is 10%, DOW 5%, Soapstock 15% of total fatty acids and dispersed fatty wastes 30%. In tajrib2 experiments, the amount of DJK was 15%, DOW 10%, Soapstock 15% of total fatty acids and dispersed fatty waste 40%. Based on experiments №1 and №2, we develop a fatty recipe 1.

Based on the above, based on the results of research conducted in the country and abroad, we have concluded that the use of weaker alkalis instead of caustic soda in the production of soap may also be effective.

To test the estimates, we used isolated fatty acids in our above experiments. Saturated solution of calcined soda and 40% solution of alkali were used in different proportions for saponification. Calcined soda was made in samples from the Kungrad soda plant. The results of the experiment are given in Table 1.4.

Table 4. Results of saponification of fatty acids obtained based on recipe 1

Number of experiments	Caustic soda / sodium carbonate ratio	Soap indicators			
		Hardness, g / cm	Foaming property, mm	Flow rate, mg / m	Consistency
№1	100/0	490	280	14	Same-sex
№2	80/20	462	301	16	Same-sex
№3	60/40	431	323	17	Same-sex
№4	50/50	419	335	17	Same-sex
№5	40/60	413	349	20	Same-sex
№6	20/80	406	354	22	Same-sex
№7	0/100	389	360	27	Sandy

Alkaline solutions were first prepared to form a technical detergent. Then 10–100 g of calcined alkali was added to 1 g of fatty acids per minute, while boiling to a saturated mass. The completeness of saponification was checked with litmus paper, the carbonation saponification was continued until it was gone, and the complete saponification was carried out with caustic alkali.

Analyzing the data in Table 1.4, in experiment №1, the degree of saponification was complete when the amount of caustic soda was 100%, and the hardness of the resulting mass was 490 g / cm. The foaming feature was 280 mm. The absorption rate was 14 mg / m.

An increase in the carbonate fraction for saponification from 20% to 80% (№2 – №6) resulted in a decrease in the hardness of the resulting mass from 462 g / cm to 406 g / cm, and an increase in the foaming property from 301 to 354 mm. The consistency of the samples was observed to be homogeneous and concentrated. However, when fully calcined soda was used as an alkali (№7 experiment), it was observed that first the hardness of the sample decreased from 400 g / cm, the degree of permeability dropped to 27 mg / m instead of the optimal 20-25, and the consistency was uneven. It can be understood that this condition depends on the purity level of the fatty acids. This is because, although it is theoretically possible to decompose 100%, it is generally the case that the decomposition rate of oils does not exceed 95-97% under production conditions.

Literature

1. Базаров Г.Р. Рациональное использование отработанных жирных глин при получении буровых растворов. // Universum: Технические науки. Москва. 2019, № 11 (68). ;
2. Крупин С.В., Трымцова Ф.А., Коллоидно-химические основы создания глинистых суспензий для нефтепромышленного дела.- Казань,: ФГУП, ЦНИИгеолнефурз, 2010, -с. 411.

3. Справочник по мыловарному производству // Под. ред. И.М. Товбина. М.: Пищевая промышленность, 1974-517 с.

4. Махмудов Т.М., Аминов Х.Д. Получение новых мыл и моющих средств. // Ташкент, ГФНТИ, 1993-19 с.

5. Отработанные жирные глины отбелки растительных масел - ценное сырьё для производства мылоподобных поверхностно-активных веществ // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Кадилова Н.Б. [и др.]. 2021. 2(83). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11220>

6. Влияние состава и содержания глинистых минералов на моющую способность мылоподобных веществ // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Кадилова Н.Б. [и др.]. 2021. 3(84). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11420>

TREATING PRODUCED WATER FROM AN OIL RESERVOIR FOR RE-INJECTION AND ENHANCED OIL RECOVERY

Esmaili A., Aubakirov Y., Kanapiyeva F.

al-Farabi Kazakh National University
esmaily.abdollah@gmail.com

Abstract

Water injection is used in petroleum industry as a means to retain the reservoir pressure and improve oil production. Produced water brought to the surface along with the oil or natural gas can be used as injection water after de-aeration and chemical treatment. Oxygen is removed to reduce the corrosion that can be caused by injection water, and additional chemicals are used for oxygen scavenging. Growing environmental restrictions in some areas of the world is driving treatment and reinjection of produced water. At a minimum, produced water has to be separated from the oil, and the oil often has to be further cleaned before it can be offloaded or transferred into a pipeline. So, produced water must undergo several treatment steps before reinjection. It is important to ensure that the water being injected is compatible with the formations receiving the water to prevent premature plugging of the formation or other damage to equipment. It may therefore be necessary to treat the water to control excessive solids, dissolved oil, corrosion, chemical reactions, or growth of microbes. Solids are usually treated by gravity settling or filtration. Residual amounts of oil in the produced water not only represent lost profit for producers, but can also contribute to plugging of formations. The end use of the purified produced water determines the level of water quality required and the methods of treatment. Generally, the energy consumption and operating costs for the treatment are directly related to the ultimate water quality. Deep well injection for disposal or enhanced oil recovery is the most common option for produced water cleaned by current treatment methods. The water must be injected into an isolated formation to avoid any contamination of the groundwater or surface water system. Industry operators usually have their own standards for suspensions and solid contents in treated produced water, because these can cause formation damage. In this paper, we will discuss about treating produced water for re-injection into oil reservoir.

Introduction

The production of oil, conventional natural gas and coal bed natural gas result in the cogeneration of substantial flows of water from the hydrocarbon-bearing formation. Produced water streams are usually separated from the gas at or near the wellhead; because of the composition of these streams, they must be disposed of in a manner that is protective of human health and the environment. In general, produced waters are of high mineral content, containing total dissolved solids. Oil and gas reservoirs usually have a natural water layer, the formation water, underlying the hydrocarbons. During oil and gas production the formation water will inevitably be produced along with the hydrocarbons. Produced water designates all the waters produced from formations during oil and gas production, constituting the major waste effluent in oil/gas production. Produced water can be re-injected into the formation, either in support of enhanced oil recovery or for disposal. In arid areas, reclamation of produced water for beneficial uses such as irrigation or tower cooling may be an attractive alternative if the produced water can be purified to an adequate quality, specifically through the removal of

dissolved components including inorganic compounds (salts, heavy metals, and radio chemicals) and organic compounds (fatty acid, aliphatic, and aromatics).

One of the major problems a mature field throws up is produced water. The treatment of produced water is a major component of the overheads involved in producing oil and gas. Wells may start out producing little water, but sooner or later all oil wells produce a much larger volume of water than oil. The ability to efficiently and economically dispose of this water is critical to success in the oil production business. A mixture of performance standards for disposal processes and regulations limiting discharges mandates the standards for treatment of produced water. Produced water can be used as a source of water for water flooding or pressure maintenance projects. If reuse is not an option, produced water is disposed of by discharge into sea or injection underground. In many areas, produced water management is a major factor in the feasibility of oil and gas field development. These are areas where the existing reinjection well capacities in some basins are not sufficient to dispose of growing volumes of produced water. Alternatives to reinjection include treatment of produced water streams to meet criteria for surface discharge, infiltration and beneficial reuse with brine volume reductions sufficient to extend the life of existing reinjection wells. Over the past decade, a number of commercial and advanced technologies have been developed and deployed for the handling of produced waters. The purpose of this paper is to review the alternate produced water treatment options for re-injection that are being considered by industry and regulators and to provide an overview of treatment processes that could emerge in the industry to support these alternatives, including those that are aimed at the beneficial use of these water streams.

Background

Standards of treatment for reuse are set by industry technical organizations, such as the American Petroleum Institute (API). One of the widely accepted definitions of produced water is the brine brought up from the hydrocarbon bearing formation strata during the extraction of oil and gas, and can include formation water, injection water, and any chemicals added down hole or during the oil/water separation process. Onshore disposal of produced water is a lot tougher, as regulations are more stringent. The disposal is also energy intensive. The water has to be pumped back into the ground after it has been processed. The core of this problem is absence of cost-effective technology for the environmentally friendly disposal of water. Traditionally produced water was used to flood wells to get out more oil or used for enhanced oil recovery. But today with polymers serving better purpose, the water is disposed into another well, dug for this purpose. The produced water must be pumped into the ground for safe disposal. poplar forest and in production of mineral products.

As the price of oil and the cost of exploration and production have increased, there is heightened focus in the oil and gas sector on increasing production from existing reservoirs. With large volumes of water used in the production process, water is increasingly moving from an operations issue to one of strategic significance. The oil and gas industry also faces increasing pressure to manage its environmental footprint – including water management offshore. This is even more critical in deeper waters, where water treatment can be extremely expensive – due to footprint and platform weight requirements – and logistically difficult, with limited options and flexibility. As a non-core capability for oil producers, water treatment is often considered the weak link in oil production, in both upstream and downstream operations. These drivers have pushed oil companies to use water more sustainably, driving the concept of water reuse across the industry. As a result, innovative, environmentally focused, and reliable methods of meeting water treatment demands capable of operating in a highly challenging water treatment environment must be developed to meet the growing demand.

To the uninitiated the thought of a gas or oil well is one where a pipe goes down into the ground, and out of it flows either a steady stream of oil or natural gas, that is fed straight into a pipeline and then delivered to them (often at what they consider to be an outrageous price) with no further treatment. Or the crude oil that comes out runs straight over to a refinery where (with minimum effort and maximum profit) it is transformed into the gasoline or diesel fuel that they must then again buy at great cost. The reality of oil and gas production is considerably different, and fluid that comes out of the well is not the ideal that the uninitiated imagines. There are three major fluids that come out of a well, and these are gas, crude oil and water. If the well is a natural gas one, the oil component will not be the heavier fractions that we associate with an oil well, but rather the higher end liquids such as propane and these are referred to as the natural gas liquids.

Produced water is mainly salty water trapped in the reservoir rock and brought up along with oil or gas during production. It can contain very minor amounts of chemicals added down hole during production. These waters exist under high pressures and temperatures, and usually contain oil and metals. The changes in pressure,

temperature, and the possible access to oxygen when the water reaches the surface, means that the water can precipitate out dissolved minerals and hydrocarbons such as paraffin, which can plug wells that are being used for disposal. Early in the life of an oil well, oil production is high and water production is low. As the production age of the well increases, the oil production decreases and the water production increases. When the cost of managing produced water exceeds the profit from selling oil, production is terminated and the well is closed.

Produced water is the largest volume by-product or waste stream associated with oil and gas exploration and production. It is useful to consider the water-to-oil ratios (WORs) and water-to-gas ratios (WGRs) from production activities as this information can be used to evaluate the relative production age of resources within the production lifetime. Because the water has been in contact with hydrocarbon-bearing formations, it contains some of the chemical characteristics of the formations and the hydrocarbons. It may include water from the reservoir, water previously injected into the formation, and any chemicals added during the production processes. The physical and chemical properties of produced water vary considerably depending on the geographic location of the field, the geologic formation, and the type of hydrocarbon product being produced. Produced water properties and volume also vary throughout the lifetime of a reservoir. Some of the options available to the oil and gas operator for managing produced water might include the following:

1. Avoid production of water onto the surface – Using polymer gels that block water contributing fissures or fractures or down holes water separators which separate water from oil or gas streams down hole and re-inject it into suitable formations. This option eliminates waste water and is one of the more elegant solutions, but is not always possible.
2. Inject produced water – Inject the produced water into the same formation or another suitable formation; involves transportation of produced water from the producing to the injection site. Treatment of the injected water is to reduce fouling and scaling agents and bacteria might be necessary. While waste water is generated in this option, the waste is emplaced back underground.
3. Discharge produced water – Treat the produced water to meet onshore or offshore discharge regulations. In some cases the treatment of produced water might not be necessary.
4. Reuse in oil and gas operations – Treat the produced water to meet the quality required to use it for drilling, stimulation, and work over operations.
5. Consume in beneficial use – In some cases, significant treatment of produced water is required to meet the quality required for beneficial uses such as irrigation, rangeland restoration, cattle and animal consumption, and drinking water for private use or in public system.

Treatment of produced water has been attempted and is proven to be an effective option for produced water handling. Studies conducted to identify, verify and compile existing and newly developed techniques demonstrate the economic benefits of produced water treatment. Treating oilfield water can help facilitate additional water management options for operators such as beneficial uses that in the short and long term can potentially provide certain community and economic advantages. Treated produced water has the potential to be a valuable product rather than a waste. The treatment of produced water is a necessity before the majority of the conventional produced waters can be applied to other uses. The general objectives for operators when they plan produced water treatment are:

1. De-oiling – Removal of free and dispersed oil and grease present in produced water.
2. Soluble organics removal – Removal of dissolved organics.
3. Disinfection – Removal of bacteria, microorganisms, algae, etc.
4. Suspended solids removal – Removal of suspended particles, sand, turbidity, etc.
5. Dissolved gas removal – Removal of light hydrocarbon gases, carbon dioxide, hydrogen sulfide, etc.
6. Desalination or demineralization – Removal of dissolved salts, sulfates, nitrates, contaminants, scaling agents, etc.
7. Softening – Removal of excess water hardness.
8. Sodium Adsorption Ratio (SAR) adjustment – Addition of calcium or magnesium ions into the produced water to adjust sodicity levels prior to irrigation.
9. Miscellaneous – Naturally radioactive materials removal.

Selection of produced water treatment structure is often a challenging problem that is steered by the overall treatment objective. The general plan is to select the cheapest method – preferably mobile treatment units which assure the achievement of targeted output criteria. In this way technology can be positioned in the field for

optimum convenience and the technology can be fine-tuned to meet specific end-uses for the water. The following sections discuss the major objectives of produced water treatment, the alternative technology that is commercially available at the present time, and a summary of the advantages and disadvantages of the various technologies.

Produced Water Treatment Objectives

Produced water usually represents a waste product in the petroleum industry; it is more often than not only a cost that must be controlled to enhance project economics. Water management and cost control can be done by choosing appropriate water disposal options or by finding an appropriate beneficial use for the water. Waste options and beneficial uses are, however, highly dependent upon water quality and may require water treatment prior to disposal or use. Treatment of produced water may be required in order to meet pre-disposal regulatory limits or to meet beneficial use specifications. If the oil and gas operator aims to utilize a low-cost disposal option such as discharge to surface waters, the produced water must meet or exceed limits set by regulators for key parameters. The parameters might be specific constituents of concern such as ammonia or barium that can be toxic to sensitive animal and plant-life. Or the parameters may be more broadly-based such as Total Dissolved Solids (TDS) or Sodium Adsorption Ratio (SAR) that can affect several aspects of the environment. The regulatory community may make these limits seasonal so that spring run-off water is more carefully protected. In that case treatment options may also be seasonal. If the oil and gas operator wishes to convey his produced water to a secondary user, the operator must be sure that the water falls within the specifications of the user. Specifications might be chemical (e.g., TDS), physical (temperature), or biological (coliforms per L). Specifications, regulatory limits and produced volume will define treatment objectives for the operator. Produced water treatment objectives may be mandated for several reasons and may be made necessary because of the presence of a number of constituents.

Methodology

The methodology for this paper includes the definition of produced water, introducing methods of treating produced water - discussion about re-injection of produced water into reservoirs, and finalizing results and conclusions.

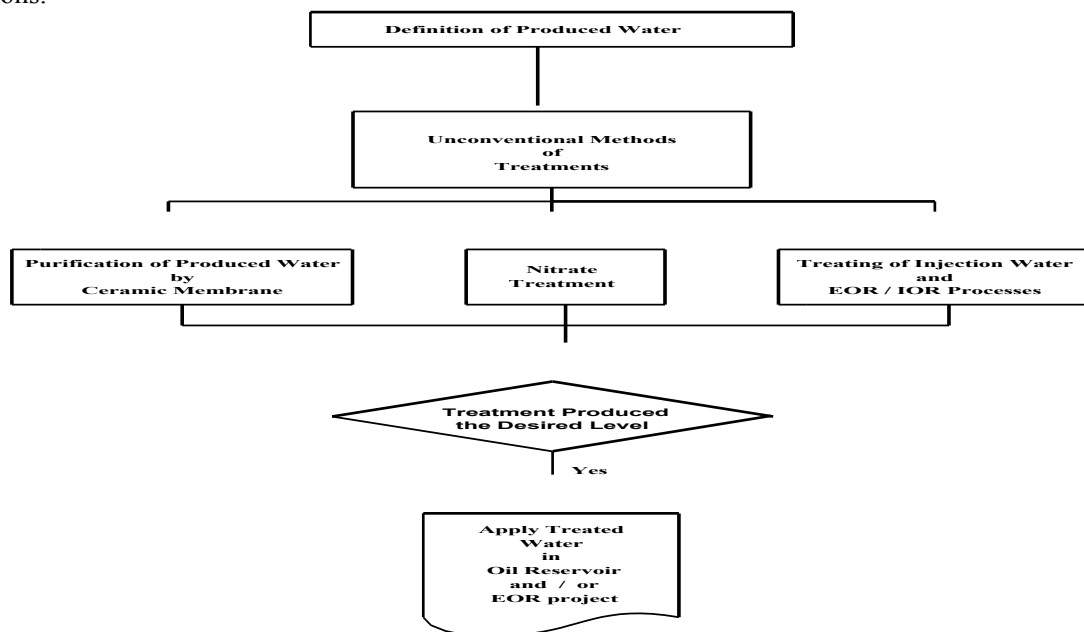


Fig. 1. - Methodology of the process

Treating of Injection Water and EOR / IOR Processes

Reinjection into an underground formation represents the most commonly used approach for management of produced water. Some produced water is injected solely for disposal. Most produced water is injected to maintain reservoir pressure and hydraulically drive oil toward a producing well. This practice can be referred to as enhanced oil recovery (EOR), water flooding, or, if the water is heated to make steam, as steam flooding. In the context of improving oil recovery (IOR), produced water becomes a reusable resource rather than a waste product. In the absence of produced water, operators would need to use other surface or groundwater supplies to conduct the water or steam flood. In typical water flooding cases, when sufficient produced water volumes are not available for injection, other sources of water must be used to supplement the water flooding operation. Historically, fresh water sources have been used for this purpose.

Historically, produced water has rarely been injected for EOR at offshore platforms. Several factors account for this divergence from the onshore pattern. First, most platforms are authorized to discharge produced water to the ocean following treatment. Surface discharge represents in most cases the preferred option for operators. Second, at some point in the life of a field (when pressure maintenance is needed), the offshore wells at a platform do not generate sufficient produced water to meet the volumetric needs for water flooding. Third, platforms have ready access to virtually unlimited supplies of seawater. Operators must ensure that the water injected for EOR does not clog the pores of the producing formation. Seawater is nearly always cleaner than produced water, and it requires less pretreatment before injection. Therefore, seawater generally provides the preferred source of injection water for EOR.

Apart of water use in petroleum industry is related to water flooding into reservoir formations to maintain pressure and to force oil out of the production wells. The general term Improved Oil Recovery (IOR) is used to describe water flood management and any more sophisticated methods aimed at improving recovery. The purpose of IOR is not only to restore formation pressure, but also to improve oil displacement or fluid flow in the reservoir. IOR plays a critical role in tomorrow's oil production, as existing asset's production dwindles and exploration capital is further stressed. The term Enhanced Oil Recovery (EOR) is a subset of IOR, and includes tertiary methods to increase recovery of oil, ranging from thermal methods, water flood based chemical and microbial addition and gas injection. As the industry responds to pressure to increase oil recovery from existing reserves, novel water-based methods of EOR are gaining acceptance, including Low salinity water flooding as EOR and Chemical EOR (CEOR) water flooding. Increasing oil prices coupled with stricter environmental regulations open the way to improve oil recovery (IOR) concept, which combines advanced EOR techniques, improved reservoir and well management and better production technologies, including controlling injection water quality. Water flooding is known to improve oil recovery, but it also increases water production and the need for treating produced water prior to discharge. The costs of injection-water and produced water treatment increases with the volume of water treated, and by applying a total water management concept, the volumes of water to be treated can be limited to the amount of water needed for injection.

Of all the IOR methods currently in use in oil and gas operations, the most common is water flooding. Historically, there have been two key areas where water treatment has been critically important in water flooding: these are in water flooding filtration, and Sulfate reduced flooding including filtration and membrane treatment. Water is widely used as an injection fluid despite being recognized as having potentially value of eroding properties. The most widely recognized problem is scale formation from chemical incompatibility of the injected water and the original formation brine (barium, strontium). In reservoirs which contain a substantial barium or strontium content, high sulfate water injection will cause the naturally-occurring sulfate contained in the water to precipitate with the barium and/or strontium, and can eventually diminish the output of the production wells. Also, sulfate-reducing bacteria in some reservoirs can feed on sulfate in water, thereby producing hydrogen sulfite and 'souring' the well or reservoir. In every EOR operation there are potential sources of damage to wells that can impede their productivity/injectivity. A few factors are mentioned as: 1- emulsion issues (viscosity increase, oil/water separation, impact of recovery factor, chemical re-use, productivity/injectivity) 2- the key to understanding is how and where emulsions are formed and when they can impact injectivity/productivity and how this can be appraised and mitigated 3- asphaltene deposition is for mature fields due to reservoir depletion and high water cut, mainly a near wellbore phenomenon with severe well productivity loss as a consequence of wettability alterations, permeability reduction and emulsion stabilization 4- biofilm formation in the near wellbore area influencing biomass deposition and reservoir souring issues 5- scaling and precipitation of chemical compounds from co-mingling of waters or alteration of chemical and physical conditions 6- injection of solids from production

wells or formed in transport lines or topside process equipment due to formation of soft scales, corrosion products, etc.

As a result, a mitigating trend in water flooding is the removal of sulfates from water to prevent souring and scaling, referred to as the sulfate removal process. This process involves de-sulfating the seawater using specialized nano-filtration membranes, while maintaining a high salinity. A major challenge with sulfate removal process systems is the significant capital investment for platform space and weight which are required for installation. To retrofit a platform to include sulfate removal process is extremely expensive and may be impossible. The water chemistry of a produced water sample is not necessarily the same as that of the formation that will receive the injected water. Various substances dissolved in produced water may react with the rock or other fluids in the receiving formation and have undesirable consequences. Before beginning a water flood operation, it is important to analyze the constituents of the produced water for the purpose of avoiding chemical reactions that form precipitates. If necessary, treatment chemicals can minimize undesirable reactions. Bacteria, algae, and fungi can be present in produced water. They can also be introduced during water handling processes at the surface. Bacteria, algae, and fungi are generally controlled by adding biocides or by filtration.

Another aspect which must be considered is that in many cases, low salinity water could result in more effective oil recovery both in terms of the oil production profile and the ultimate recovered volumes. In concept, low salinity injection changes the wettability characteristics of the reservoir rock. In reservoirs with high salinity formation water, injection of low salinity water will generally shift the properties of the reservoirs to a state of water wetness, increasing the microscopic sweep efficiency, and thereby increasing the potential oil recovery. But injection of too low of salinity water will destabilize the clay minerals which act to bind the oil to the reservoir rock, resulting in clay de-flocculation and formation damage. Also, limestone (carbonate) reservoirs differ in response to low salinity floods compared to sandstone reservoirs, and are more dependent on the ionic make-up of the injection water. Furthermore, the salinity of the injection water greatly impacts the viscosity, or thickness, of polymer floods used in chemical enhanced oil recovery applications. According to recent studies, when low salinity water is used instead of high salinity water, five to ten times lower polymer concentrations are required to achieve the same enhanced recovery, making polymer chemical enhanced oil recovery a more cost effective EOR process by reducing the polymer, storage, handling and facilities cost. For other chemical enhanced oil recovery processes using alkalinity, it is mandatory that the injection water be softened or desalinated to remove any calcium or magnesium content, in order to prevent precipitation of these constituents as a function of the alkalinity addition. The picture below is of a reinjection facility. Water is gathered from a number of wellheads either by truck or pipeline and moved to a central facility where it is usually pumped to a former producing zone for disposal, or pumped to a producing zone for enhanced oil recovery.

Purification of Produced Water by Ceramic Membranes

For the purpose of disposal or beneficial reuse, separation technologies need to be deployed for treating the produced water to an appropriate quality for meeting the purposes of disposal and industry uses. Methods for removing suspended solid and oils include gravity separation, gas floatation, and filtration. As petroleum companies initiate more stringent regulations for water disposal and reinjection, removal of suspensions with large particles will be not sufficient for meeting the requirements. Advanced technologies must be developed to remove both fine particles and dissolved components. More stringent water quality is also regulated by petroleum companies for produced water reinjection into low-permeability formations, to avoid or minimize damages to the injectivity. Apparently, the conventional purification processes (i.e., sedimentation and floatation) cannot attain such high standards for water quality. In addition, surface disposal and beneficial uses such as irrigation and tower cooling require removal of dissolved components, which has a major impact on the receiving environment, due to toxicity and corrosion problems. Membrane filtration processes have the potential to generate high quality water by removing suspensions and dissolved components.

Membrane filtration is the most studied process for produced water demineralization and volume reduction. In membrane separation, feed water flows across a membrane surface. Under hydraulic pressure, water molecules permeate through the membrane while particles, dispersed oil, or even ions and organic molecules are rejected through the mechanism of size exclusion. The permeate will be collected as purified water for beneficial uses and the small volume of concentrate with high concentration of salt and organics are disposed of by conventional methods such as deep well injection or evaporation. Membranes can be classified as polymeric or inorganic membranes according to the materials used. Polymeric reverse osmosis

membranes dominate the membrane market, but are less efficient for treating wastewater containing strong organic solvents and radioactive elements, due to their tendency to degradation and fouling. Porous ceramic membranes have shown promise for produced water purification because of their extraordinary properties, such as thermal stability, high mechanical strength and ease of regeneration after fouling. According to their pore size distribution, ceramic membranes can be classified as micro porous membranes (pore size <2.0 nm), meso porous membranes (2.0 nm \geq pore size \leq 50 nm), and macro porous membranes (pore size >50 nm).

A few preliminary studies have indicated that nano filtration ceramic membranes have the ability to separate salt and organics from oil-containing wastewater and oilfield brine. For water desalination using porous inorganic membranes, surface charges play an important role in the separation performance. The electrostatic interaction between ions and membrane surface charge is the main mechanism for electrolyte separation by inorganic nano filtration membranes. Therefore, the factors that affect the surface charge, such as ion valence, ionic strength, and pH, can drastically change the separation performance of micro- or meso porous ceramic membranes. As a result, nano filtration membranes are only efficient for ion removal from low-concentration solutions. In addition, current nano filtration ceramic membranes usually have a wide pore size distribution, which lowers separation efficiency for dissolved components.

Produced water cleaned for beneficial uses, including irrigation, surface disposal, and tower cooling, must meet stringent standards for salinity, total chemical oxygen demand, oxygen biochemical demand, and dissolved organic carbon, which are determined by concentration of dissolved components. Removal of salts and dissolved hydrocarbons by membrane technology is the most promising process for achieving the water quality criteria. Ceramic membranes can overcome many disadvantages of polymeric membranes, i.e., the need for sophisticated pretreatment and their structural instability, as well as limited operating lifetime and thus attract much research interest for produced water desalination. Membranes technologies show advantages in both energy efficiency and high water quality. Due to the presence of dissolved organics, reverse osmosis with organic membranes is highly limited. Research efforts focus on developing new materials that are less prone to fouling and are easy to regenerate. Ceramic membranes are relatively new classes of material that show promising application in produced water purification due to their extreme stability in harsh environments and optional choices for regeneration.

Nitrate Treatment

Produced water can be used as injection water after de-aeration and chemical treatment. Oxygen is removed to reduce corrosion of the injection water system, and additional chemicals are used for oxygen scavenging. If produced water is sulfate rich, removal of oxygen from it also enhance growth of sulfate reducing bacteria which eventually result in reservoir souring due to microbial production of H₂S. Traditionally biocides have been used to inhibit microbial growth, in particular growth of sulfate reducing bacteria in the injection water system and the oil reservoir. The traditional efforts to avoid reservoir souring by adding biocides have never been successful. Recently a method for reduction of reservoir souring based on nitrate treatment of injection water has been established. Results showed that addition of nitrate in low concentration resulted in complete inhibition of H₂S production and death of sulfate reducing bacteria.

Results from microbial monitoring of the water injection system have shown reduction of sulfate reducing bacteria and concomitant reduction in sulfate reduction rates in the bio-film of the water injection system. Samples from back flooded injection wells where biocide, nitrate and produced water have been injected can be provided. These samples can be analyzed with the objective: To optimize the use of nitrate to reduce reservoir souring during water injection and to evaluate the effect of nitrate treatment during reinjection of produced water. Sub goals have been to characterize microbial population in the oil reservoir water after nitrate treatment of cold water injection and to document changes in microbial composition following reinjection of produced water.

Conclusions

Water supply for drilling, production, IOR, and treatment of produced water are critical challenges for the oil and gas industry, driven by new demands and environmental stewardship. The industry is recognizing that it needs to improve handling of water-related issues and minimize operational water footprint by maximizing water recycling and improving water efficiency. Water treatment is quickly emerging as one of the most significant challenges facing the petroleum industry. Oil companies must use water more sustainably, driving the concept of water reuse across the industry. As a result, innovative, environmentally focused, and reliable methods of meeting water treatment demands capable of operating in a highly challenging water treatment environment must be developed to meet the growing demand. The goals are:

minimize operating costs, maximize footprint and energy efficiency, whilst maintaining production and/or increasing oil recovery rates. Reinjection of produced water may result in growth of sulfate reducing bacteria and increased H₂S production, so nitrate treatment method can be used to compensate for the increased H₂S level. As field age, the water cut, that is, the amount of water volume produced per oil volume, increases. Therefore the economics are one of diminishing return as less oil revenue is generated and more operating costs are incurred from increased water treatment needs. In chemical enhanced oil recovery, treatment of the resulting produced water is important. Emulsions must be broken down in order to treat and inject the produced water. The chemicals and technologies to accomplish emulsion treatment are sophisticated, requiring a level of treatment expertise. In order to mitigate environmental and economic impacts associated with produced water treatment, one strategy is to purify the produced water for beneficial uses. Inorganic membranes, including microfiltration ceramic membranes and micro porous clay membranes were investigated for purifying produced water to quality adequate for meeting a variety of end use requirements.

Acknowledgement

The authors wish to express their sincere thanks and gratitude to the heads and managers of al-Farabi Kazakh National University for their help and encouragements in connection with this study.

References

1. Lysnes, Kristine, "Microbial response to reinjection of produced water", 10th Norwegian meeting on organic geochemistry (NMOG), September 7-8, 2006, Bergen 2006.
2. Lysnes, Kristine, P. E. Sunde, Egil. Mitchell & A. F. Dinning, "Changes in oil reservoir microbial populations following reinjection of produced water", Poster presentation at the 9th Thermophiles International Conference, September 24-27, Bergen, Norway. 2007
3. Lysnes, Kristine, Rikke Helen, Torsvik, Terje & Sunde, Egil, "Microbial populations in an oil reservoir subjected to reinjection of produced water", 11th international symposium on microbial ecology (ISME- 11), August 20-25, 2006, Vienna, Austria 2006
4. Hyne, N.J., "Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling, and Production", PennWell Publishing, Tulsa, OK, 1995.
5. Jenneman, G.E., R.H. Webb, A.J. Dinning, K. Voldum, and O. Bache, "Evaluation of Nitrate and Nitrite for Control of Biogenic Sulfides in Ekofisk Produced Water," 11th International Petroleum Environmental Conference, Albuquerque, NM, Oct. 11-15, 2004.

INVESTIGATION OF THE ACTIVITY OF CATALYSTS FOR THERMOCATALYTIC HYDROGENATION PROCESSING OF POLYMER WASTE

**Tashmukhambetova Zh.Kh., Kalamgali T.O., Aubakirov Y.A.,
Sassykova L.R., Akhmetova F.Zh., Alpysbay A.**

*Al-Farabi Kazakh National University, 71, al-Farabi ave., Almaty, 050040, Kazakhstan.
e-mail: k.tanakoz@mail.ru*

Environmental pollution by carbon-containing industrial and household waste based on polymer and rubber products requires a rigorous solution [1]. The main ways of their disposal are incineration and storage. If we consider these carbon-containing wastes as an alternative source of hydrocarbons, then the development of new integrated technologies based on the use of effective catalysts will allow to fully solve existing environmental threats and saturate the market with the necessary fuels, products and materials in the future.

As is known, diatomite is a natural aluminosilicate material of a macroporous structure with a large internal surface formed as a result of the vital activity of organisms – diatoms. It has a complex "cemented" composition and contains inclusions of various minerals, such as silica, quartz, kaolin, opal, etc. Such a structure allows us to consider it as a natural ion exchanger and adsorbent, as well as a substrate for the deposition of active catalysts [2,3].

In the laboratory of the Department of Physical Chemistry, Catalysis and Petrochemistry of the Al-Farabi Kazakh National University, tests of new composite catalysts for the process of thermocatalytic

hydrogenation processing of polymer waste were carried out. Composites based on Mo(VI) and W(VI) salts deposited on a diatomite substrate were studied for the first time as catalysts.

In this work, diatomite from the Aktobe deposit of the Republic of Kazakhstan was studied.

The concentration of the active metal in the composite was varied in the range from 1 to 2 wt.%. The effect of 4 different catalysts on the process of hydrogenation thermal catalytic processing of plastic waste was studied: diatomite activated by the acid-free method; 2% Mo(VI)/diatomite; 2% W(VI)/diatomite; (1%Mo(VI) and 1%W(VI))/diatomaceous earth. As a feedstock, polymeric wastes crushed to the state of crumbs from a waste processing plant in Almaty, represented by a mixture of polyethylene and polypropylene lids, were studied. To impart viscous paste-forming properties to the polymer mixture, fuel oil with a boiling point of more than 350°C, obtained during the distillation processing of oil from the Kumkolskoe field, was used. As is known from our previous studies [4,5], fuel oil was used not only as a paste-forming agent, but also as an additional source of hydrocarbons and hydrogen necessary for the hydrogenation reaction to proceed.

To determine the composition, structure, morphology, and adsorption properties of the catalysts under study, such physicochemical methods of analysis as X-ray fluorescence, IR spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), and adsorption nitrogen porosimetry (BET) were used.

The presence of molybdenum and tungsten catalysts immobilized on the diatomite surface during ion exchange was established by X-ray fluorescence. The ion exchange process was accompanied by a decrease in the diatomite structure of potassium, chromium, iron, as well as aluminum and silicon, which may indicate a possible destruction of the M-O-Si (where M is metal) bond, a slight destruction of the Si-O-Si bond and partial removal of six-coordinated aluminum. For example, in activated diatomite, the Si concentration was 65.30%, in 2%W(VI)/diatomite – 33.40%; in 2%Mo(VI) /diatomite - 45.40% in (1% Mo(VI) and 1% W(VI)/)/diatomite - 49.10%, respectively, and the concentration of Al was 12.22%, in 2%W(VI)//diatomite - 8.74%; in 2%Mo(VI) /diatomite - 22.45% in (1%Mo(VI) and 1%W(VI)/)/diatomite - 0%, respectively.

The study of the morphology of catalysts by SEM at different magnifications showed the presence in the images of distinct sections of the cellular structure inherent in diatomite, as well as loose and convex oval inclusions, most likely corresponding to the sites of destruction of diatomite and the introduction of molybdenum and tungsten ions into the substrate structure as a result of exchange with other ions (fig.1).

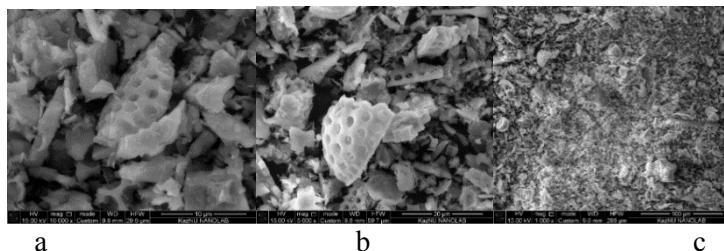


Fig. 1. Investigation of the morphology of the catalyst 2%W(VI)/diatomite by SEM: a-10 μm , b-20 μm , c-100 μm

According to the data of the BET analysis in pure diatomite, the adsorption and desorption indices differ in their values from the samples of catalysts with Mo and W active centers immobilized on them. This is also apparently due to a change in the structure of the catalyst after ion exchange treatment. The maximum value of the specific surface corresponds to the sample of 2%W(VI)/diatomite – 42.71 m^2/g .

The study of catalyst samples by IR spectroscopy showed the presence in the spectra, mainly, of absorption bands characteristic of diatomite, since it has a complex composition and contains, in addition to Si and Al oxides, a number of metal oxides, such as Mn, Fe, Ti, Cr, K, etc. However, during the processing of Mo and W diatomite separately and with the total presence, a slight shift of the peak at 1098.94 cm^{-1} from 0.038 to 0.045 cm^{-1} is observed, corresponding to strong valence and deformation vibrations of Si-O-Si silica and quartz, as well as weak vibrations in the region of 460, 550, 804, 951 cm^{-1} , valence fluctuations at 3450-3500 cm^{-1} , corresponding to the OH group; valence fluctuations in the region of 3630-3695 cm^{-1} , characteristic of clay and mica.

Thus, a thorough study of new and promising catalysts for the process of thermocatalytic hydrogenation processing of polymer waste has been carried out. The obtained catalysts were tested for processing a polyethylene-polypropylene mixture in the presence of a paste-forming agent at $T = 450^\circ\text{C}$ and a pressure of 0.6 MPa. The maximum yield of the gasoline fraction (boiling point = 0-180 $^\circ\text{C}$) was observed

on a catalyst of 2%W(VI)/diatomite - 16.90 wt. %. The material balance of the process under given conditions is presented in tab.1.

Table 1. Material balance of the process of thermocatalytic hydrogenation processing of polymer waste on a catalyst 2%W(VI)/diatomite ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0.6\text{ MPa}$)

Taken	Wt. %	Consumption	Wt. %
Catalyst	2.00	Gasoline fraction 0-180°C	16.90
Polymer waste	49.02	Diesel fraction 180-250°C	39.31
		Heavy gas oil fraction 250-320°C	-
Fuel oil	49.02	Losses, water, sediment	30.08
		Gas	13.68
Total	100	Total	100

The hydrocarbon composition of distillates obtained on the studied catalysts was studied by chromatomass spectrometry. The chromatogram of the gasoline fraction boiling in the range of 0-180°C obtained on a 2% W/diatomite catalyst is shown in Fig. 2.

The hydrocarbon composition of the diesel fraction is presented in tab.2.

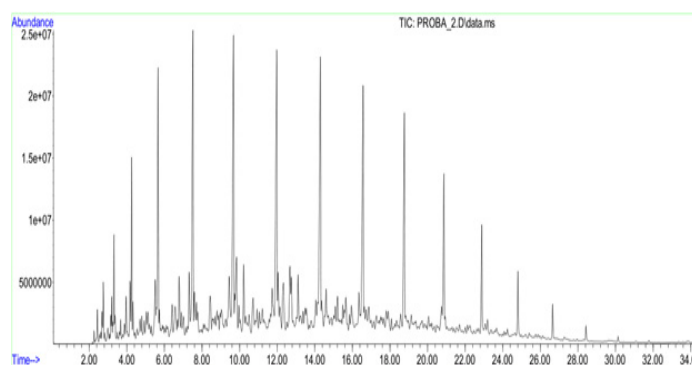


Fig. 2. Chromatogram of the diesel fraction (boiling point = 0-180°C) obtained on a 2% W(VI)/diatomite catalyst

Table 2. Chemical composition of the gasoline fraction ($T_{\text{boiling point}} = 0-180\text{ }^{\circ}\text{C}$) obtained on a 2% W/diatomite catalyst

Liquid fraction	Hydrocarbons, %						
	Alkanes	Isoalkanes	Alkenes	Cycloalkanes	Cycloalkenes	Aromatic	Heterocompounds
0-180°C	58.65	4.08	7.01	5.48	-	22.83	1.08

References

- Soares F. A., Steinbüchel A. Natural rubber degradation products: Fine chemicals and reuse of rubber waste, European Polymer Journal, Vol. 165, p. 111001(2022). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111001>.
- Qian T., Li J., Min X., Deng Y., Guan W., Ning L. Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material, Energy Conversion and Management, Vol.98, p.34(2015).
- Smirnov P.V. Results of comprehensive studies of the material composition of diatomites of the Irbit deposit. Bulletin of the TPU. Engineering of georesources, Vol. 327(6), p. 93(2016). (In Russian).

4. Tashmukhambetova Zh., Aubakirov Y., Shomanova Zh., Burkhanbekov K., Safarov R., Sassykova L., Zhakirova N., Faizullaeva M. The effects of pretreatment methods of carbon-containing wastes in thermal catalytic recycling, *Oriental Journal of Chemistry*, Vol.33(6), p. 2884-2890(2017).

5. Aubakirov Y. A., Sassykova L. R., Tashmukhambetova Zh. Kh., Akhmetova F. Zh., Sendilvelan S., Sharipov K.O., Kubekova Sh. N., Batyrbayeva A.A., Azhigulova R.N., Ryskaliyeva R. G., Zhussupova A.K., Abildin T. S. Thermo-catalytic processing of polymer waste over catalysts on the basis of natural zeolite from the Tayzhuzgen field (Kazakhstan) modified by molybdenum. *Rasayan J. Chem.*, Vol. 12(4), p. 1701(2019), <https://doi.org/10.31788/RJC.2019.1245435>.

PROPOSING NEW TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR PRODUCED WATER MANAGEMENT IN AN OIL FIELD

Esmaili A., Aubakirov Y., Kanapiyeva F.

al-Farabi Kazakh National University

esmaily_abdollah@gmail.com

In this paper, according to actual condition of an oil field, technical produced water management methods were designed and tested for this oil field. These methods were tested experimentally using several cores of this sandstone reservoir. Reservoir rock and fluid properties changing during this process were investigated. For this purpose, a set of experimental tests based on produced water tests on sandstones were designed. Totally, this research was done in two sections. In phase 1, called problem statement, we tried to get enough data and information about this field to know the problems in this field related to this research topic. In phase 2, called finding solution methods, solution methods for solving these problems were investigated.

Introduction

Total activities in this section are divided into two categories:

- a) Library studies and literature review of previous research activities related to this project
 - Study books, journals and scientific papers
 - Study technical report of similar research projects
 - Use of internet data base such as internet scientific sites
- b) Field data gathering related to candidate field including target formation and reservoirs, initial oil in place, number of wells, oil production mechanism, reservoir fluid properties and reservoir rock properties
 - Use of various data banks
 - Field trips
 - Primary needed tests to determine reservoir fluid and rock properties

Field Data Analyzing Methods

- Use of tables and curves to check the effectiveness of each method in different conditions
- a) Wettability
- b) Interfacial tension
- Experimental data obtained from core flooding test will be interpreted using industrial software
- Simulation and history matching of obtained experimental laboratory data in core dimensional scale will be done to determine key parameters of fluid movement in porous media such as relative permeability
 - Obtained experimental laboratory data will be compared to similar oil reservoir which produced water management method has been applied to them
 - Based on obtained experimental laboratory data, reservoir simulation will be run to analyze effects of obtained results on reservoir dimensional scale
 - Interpretations of micro model experimental laboratory data are divided into two parts:
 - a) Data visual interpretation
 - b) Data quantitative interpretation

Problem Statement

Most of the times and for most of oil reservoirs, extra water production is one of the serious problems. It can cause oil production decreasing, production cost increasing and environmental issues. Generally there are two types of water in for an oil reservoir, good water and bad water. Water associated with oil which assists oil production is named good water. Bad water is water which flows into wellbore from somewhere else and it be stopped, oil production will be increased. There are several reasons for extra produced water including:

- Casing and tubing leakage
- Water flux behind casing because of flow channels in cement
- Geological layers with high permeability
- Fractures between water injection wells and oil producing wells
- Fractures between aquifer and oil producing wells
- Water coning
- Fingering phenomenon
- Reservoir heterogeneity

Good water, although it is unwanted, is associated with oil and will be produced with produced oil. This phenomenon is occurred when water flows into the wellbore from edges. Water to oil ratio is increased until it reach to uneconomical point in which good water is converted to bad water. There are two types of actions against extra produced water, reactive and preventive. Reactive method includes activities which are done after occurrence of water production problem. In preventive method, extra water production will be prevented using suitable production policies. Therefore the main purpose of this research is finding a reactive predictive method for extra water production in this field.

Specifying Solution Methods

Normally, each technology starts by an idea initially and it will be developed as an applicable technology through experimental laboratory and field tests. Today's, produced water management has been accepted as an efficient method by worldwide companies but it has some uncertainties. Because of these uncertainties, research activities on produced water management must be continued.

Research Purposes

- Investigating reasons and mechanisms of water production in this field
- Finding technological solutions to prevent extra water production from wells and reservoir

Therefore the main purpose of this research is finding a reactive predictive method for extra water production in this field.

Problem Definition and Major Question Statements

Always, this is an ideal for a petroleum engineer to maximize oil production from an oil reservoir by an economical method. For this purpose produced water production management is essential. To be sure that produced water from reservoir can be managed properly, following questions must be answered:

- Investigating extra produced water problem in this field
- Investigating on sources of extra produced water in this field
- Investigating on reasons of extra produced water in this field
- Mechanisms of water movement in reservoir toward producing wells
- Finding a solution method to solve extra produced water problem
- Predicting water production in future for this field
- Optimized oil production rate

Summary of Research Methodology

This research project is defined into two main phases with their related activities. General research steps of these two phases have been summarized in table 4.

Table 1. General research steps for phases 1 and 2

Phase	Activity	Development Step	Description
1	Concept Validation	Unproven concept	Fundamental and library studies
		Demonstrated concept	Problem statement
		Validated concept	Laboratory conditions (laboratory tests, laboratory physical modeling)
	Technology	Prototype tested	Laboratory tests

2	Validation	Environmental tested	Pilot tests
		System tested	Running the system in a part of field
	System Validation	System installed	Testing the system in a period of time
		Field proven	Running in real field scale

Investigating about reasons and effective mechanisms of water production in this field and findingsolutions

- ❖ Investigating water production problem in producing wells of this field
 - Problem due to water production in this field
 - Analyzing previous production history of oil wells of this field
 - Investigating the reasons, sources and mechanisms of water production in this field
 - Analyzing produced water samples of this field
 - Geological, geophysical and petro-physical studies related to water production problem in this field
 - Extra water production problem due to well completion
 - Produced water injection in disposal wells
 - Mineral deposition due to extra water production in producing oil wells
- ❖ Analogy studies of water production problem and solution methods
 - Analogy studies to prevent extra water production from oil reservoirs
 - Analogy studies to solve extra water production problem of oil reservoirs
- ❖ Technical and economical evaluation
 - Well based solutions
 - Changing drilling direction
 - Horizontal or multi-completion wells to control pressure drop
 - Plugging or changing permeability of water producing intervals using polymer gel technology to prevent waterproduction or delay breakthrough time
 - Artificial lifting methods
 - Smart wells technology
 - Other technologies such as down hole pump
 - Reservoir based solutions
 - Changing production strategies
 - Smart reservoir technology
 - Surface facilities solutions
 - Surface facilities renewing
 - Produced water reusing

Data Gathering Methods

- Using existence data banks
- Library studies using journals, books and papers
- Using internet data base
- Laboratory tests

Data Analyzing Methods

- Analyzing obtained data from core flooding tests
- Simulating and history matching of obtained results in core scale
- Simulating obtained results in filed scale
- Comparing obtained results in laboratory scale with field data of similar fields
- Building tables and plots
- Laboratory data analyzing related to micro model which is divided into two parts:
 - Data visual analyzing
 - Data quantitative analyzing

Eexperimental work

In this section the experimental materials used and experimental procedures will be described.

Materials

The basic materials used in this project will be:

- Rock: Several core plugs from a sandstone reservoir with permeability ranges (low permeability, moderate permeabilityand high permeability)

- Oil: Different types of crude oil (light and heavy crude oil)
- Water

Rock

Core plug is a cylindrical plug of rock cut from the location of the formation under study for use in laboratory tests and analyses. In this project, cores from a sandstone Malaysian oil reservoir will be selected to test. Some of the properties of this core which will be measured are: mass, volume, diameter, length, porosity and fluid saturations.

Oil

In this project, reservoir crude oil from a Malaysian oil sandstone reservoir will be used. Before use, the crude oil was centrifuged and filtered to remove possible particles. Density will then be measured.

Water

The water which will be used: are:

- Reservoir formation water
- Synthetic seawater
- Diluted seawater
- Distilled water

Experimental procedures

Core cleaning
The core must be cleaned for oil, formation brine and possible coring liquids before use in the experiment. The core must be

put inside a rubber sleeve and placed in a Hassler core holder. In both ends of the core, inlet and outlet lines must be attached, and a confining pressure will be applied to the core from a nitrogen (N₂) tank. The purpose of this is to make sure that the core will be only exposed to the cleaning fluid injected and to avoid fluid bypassing the core. In this stage the system will also be checked for possible leakages as well. The different cleaning fluids which must be used for the cleaning procedure can be kerosene, toluene and methanol. They will put into piston cells and connected to the system, regulated by valves. By injecting kerosene, oil and organic material will be removed from inside the core. Kerosene will be displaced when shifting to injecting toluene. The toxic toluene can also dissolve the organic materials in the core. When the effluent toluene becomes clear, methanol will be injected to displace the toluene and absorbing the water. When changing to a new cleaning fluid, the clearness of the effluent must be checked and air in the system must be removed. This process can be repeated for two weeks until the effluent becomes colorless and does not contain any oil. The purpose of cleaning the core was to achieve a state that is as close to water-wet as possible. After cleaning, the core will be put into a heating chamber for drying. When dry, the length and diameter of the core will be measured with a caliper and the core will be weighed. These measurements will be used for calculating the pore volume, porosity and initial water saturation of the core.

Density measurement

The densities can be measured by using a density meter. The measurements can be done by injecting an amount of a sample into the density meter with a needle. It was important that the system be free of any air bubbles. The density meter performs the measurement and the value is given on the display. To remove oil or water/brine after each measurement, the system must be cleaned with white spirit or acetone. White spirit removes oil, while acetone adsorbs water and dissolves white spirit.

Water saturation

When clean and dry, the core will be put into a plastic container and connected to the water saturation system. After vacuuming the core, the core will be saturated with formation water for three days.

Oil saturation

When uniform initial water saturation throughout the core was obtained, it will be placed in a core holder in a heating chamber. The temperature in the chamber will be set to reservoir temperature, and the system will be vacuumed. In the meantime, crude oil will be saturated with carbon dioxide (CO₂) in a recombination cell and connected to the system. When vacuum was achieved in the system, the core will be flooded with the saturated crude oil. The core will be flooded with oil in both directions. The core was now ready for ageing.

Wettability Measurement

The reservoir rock wettability is an important property determining the success of a waterflood, because it has a great influence on the location, flow and distribution of the fluids in the reservoir. In a system at equilibrium, the wetting fluid is located on the pore walls and occupies the smallest pores while the non-wetting

fluid is located in the pore bodies. Thus, in a water-wet system, water is found at the pore walls and oil in the pore bodies. Vice-versa, in an oil-wet system the oil is located at the pore walls and water in the pore bodies. A relatively fast way to evaluate the wettability of the system is by measuring the contact angle (θ) between a solid and the two immiscible fluids. The contact angle is by convention measured through the denser phase. In a system containing a reservoir rock, oil and water, the rock is typically preferentially water-wet if water occupies the smallest pores and is the spreading fluid ($\theta < 90^\circ$), and preferentially oil-wet if oil is the spreading fluid ($\theta > 90^\circ$) occupying the smallest pores. The rock is intermediate (neutral)-wet when the rock has no strong preference for either fluid and both fluids can be the spreading fluid ($\theta = 90^\circ$). There are several methods, qualitative or quantitative, that can be used for wettability measurements. Quantitative methods are: contact angle measurements, Amott (imbibition and forced displacement), and the United States Bureau of Mines method. Qualitative methods are: imbibition rates, microscope examination, flotation, glass slide method, relative permeability curves, permeability/saturation relationships, capillary pressure curves, capillary metric method, displacement capillary pressure, reservoir logs, nuclear magnetic resonance and dye adsorption.

Aging of the core

The core can be aged inside the core holder in the heating chamber for 14 days. The aging temperature must be still equal to reservoir temperature. The purpose of the aging process was to change the wettability of the core to a more oil-wet condition, making the oil components adsorb onto the clay surface. This will make it possible to see a wetting alteration towards a more water-wet rock surface during the injection of water.

Uncertainties in the experimental work

During the experimental work, as we may have for almost every measurement, both human and instrumental uncertainties may be occurred. There will always be some errors doing experimental work. Uncertainties are discovered when performing measurement several times on the same sample, and evaluating the difference in the results.

Conclusions

The main objective of the experimental work is to find a suitable produced water management method for an oil sandstone reservoir. The results from each parts of this experiment can be compared with each other. Cores can be taken from the same well at approximately the same depth or different wells and different depth. For cores, the aging and flooding temperature must be at reservoir temperature.

Acknowledgement

The authors wish to express thier sincere thanks and gratitude to the heads and managers of al-Farabi Kazakh National University for their help and encouragements in connection with this study.

References

1. Lysnes, Kristine, "Microbial response to reinjection of produced water", 10th Norwegian meeting on organic geochemistry (NMOG), September 7-8, 2006, Bergen 2006.
2. Lysnes, Kristine, P. E. Sunde, Egil. Mitchell & A. F. Dinning, "Changes in oil reservoir microbial populations following reinjection of produced water", Poster presentation at the 9th Thermophiles International Conference, September 24-27, Bergen, Norway. 2007
3. Lysnes, Kristine, Rikke Helen, Torsvik, Terje & Sunde, Egil, "Microbial populations in an oil reservoir subjected to reinjection of produced water", 11th international symposium on microbial ecology (ISME-11), August 20-25, 2006, Vienna, Austria 2006
4. Hyne, N.J., "Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling, and Production", PennWell Publishing, Tulsa, OK, 1995.

SYNTHESIS OF VINYL ESTERS OF SOME AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS

Parmanov A., Nurmonov S., Ziyadullaev O., Fayzullaeva M., Tursunov Sh.

*Faculty of chemistry of the National University of Uzbekistan
Kyzylorda University named after Korkyt Ata, Kazakhstan
e-mail: asqar.parmenov@mail.ru*

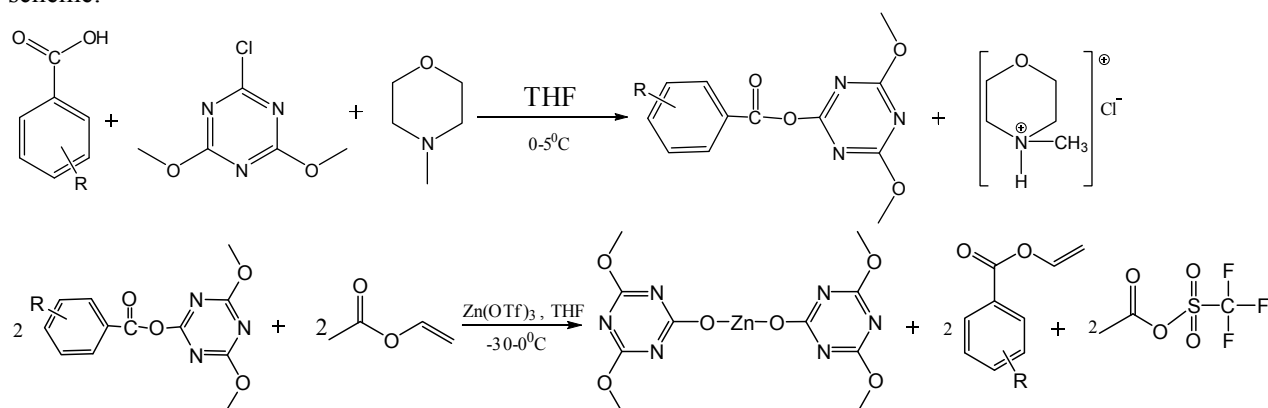
Various organic compounds are synthesized from products of the secondary processing of oil and gas. In particular, acetylene-based substances obtained as a result of methane pyrolysis are widely used in medicine, industry, mechanical engineering and many other ranges. Vinyl acetate currently used commercially falls into this category [1].

Vinyl esters are used in synthetic organic chemistry, such as cycloaddition, hydroformylation, metathesis and Claisen rearrangement reactions, enantioselective cyclopropanation reactions and Heck reactions. Also they are used as monomers in the production of polymers. In particular, vinyl benzoate is used in bio- and coating materials, as adhesives, medical products, paper coatings and in such ranges the paint industry, obtain of building materials, organic synthesis and pharmaceutical chemistry [2].

Although the synthesis of vinyl esters of carboxylic acids has been known since 1912, many methods are unique but yields of products under laboratory conditions are very low. Vinyl exchange at using vinyl acetate in the presence of catalytic amounts of mercury salts was first synthesized in 1941 by Herman and Hexnel and in 1943 by Toussiant and McDowell. The incorporation of the vinyl group of vinyl acetate into aliphatic, aromatic and heteroaromatic acid is safe and efficient method of synthesis of vinyl esters [3].

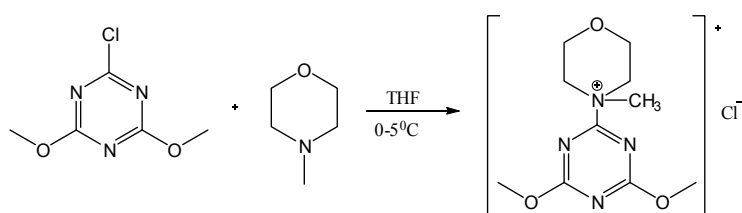
Scientific researches has been carried out by the world's leading scientists by methods of synthesizing vinyl esters of various carboxylic acids. As a result of their systematic analysis of the influence of reagent, nature substrate, nature of solvent and catalyst, temperature, reaction duration on the yield of vinyl esters, they identified alternative conditions for the process, as well as increasing product yield [4].

In this work the synthesis of vinyl esters of aromatic carboxylic acids with various substituents was carried out by the reaction of 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine with vinyl acetate in the presence of N-methylmorpholine and zinc trifluoromethylsulfonate. The influence of the nature and amount initial reagents and temperature on the product yield was determined. From aromatic carboxylic acids 4-methoxybenzoic, 4-tert-butylbenzoic, 3,4-dimethoxybenzoic, 4-methylbenzoic, 4-fluorobenzoic, 2-bromobenzoic, 4-bromobenzoic, 3-trifluoromethylbenzoic, 3-nitrobenzoic, 4-nitrobenzoic acids have been synthesized according to following scheme:

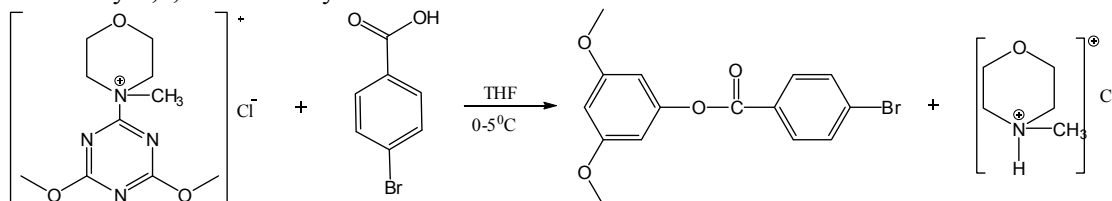


where: I=C₆H₅COOH; II=C₆H₅CH₂COOH; III= 4-CH₃-C₆H₄COOH; IV=4-CH₃O-C₆H₄COOH; V=3,4-CH₃O-C₆H₃COOH; VI=2-Br-C₆H₄COOH; VII=4-Br-C₆H₄COOH, VIII=4-F-C₆H₄COOH, IX=3-O₂N-C₆H₄COOH, X=4-O₂N-C₆H₄COOH, XI=4-(CH₃)₃C-C₆H₄COOH

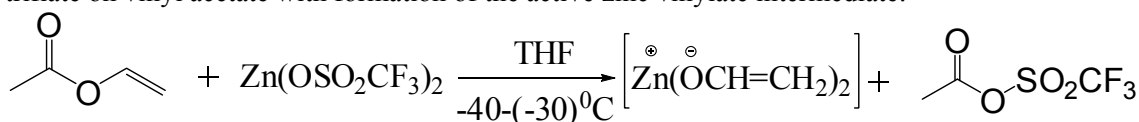
As example the reaction mechanism of the synthesis of vinyl ester 4-bromobenzoic acid based on 4-bromobenzoic acid and vinyl acetate is presented. The active triazine ester of the acid was obtained by reaction of 4-bromobenzoic acid with 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine in the presence of N-methylmorpholine. Initially 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine reacts with N-methylmorpholine forming an intermediate active complex:



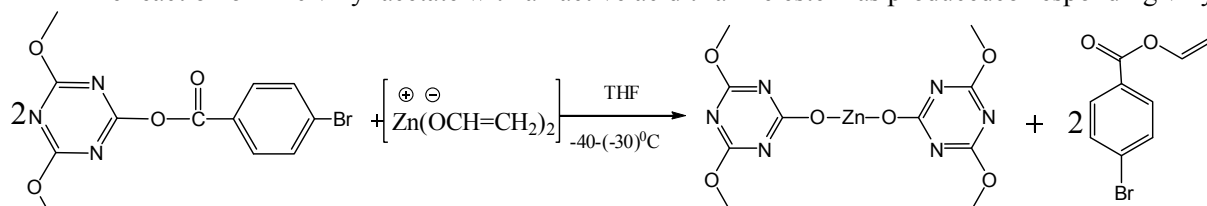
which interacts with 4-bromo benzoic acid with formation of the active triazine ester of the acid, 4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine-2-yl-4-bromo benzoate:



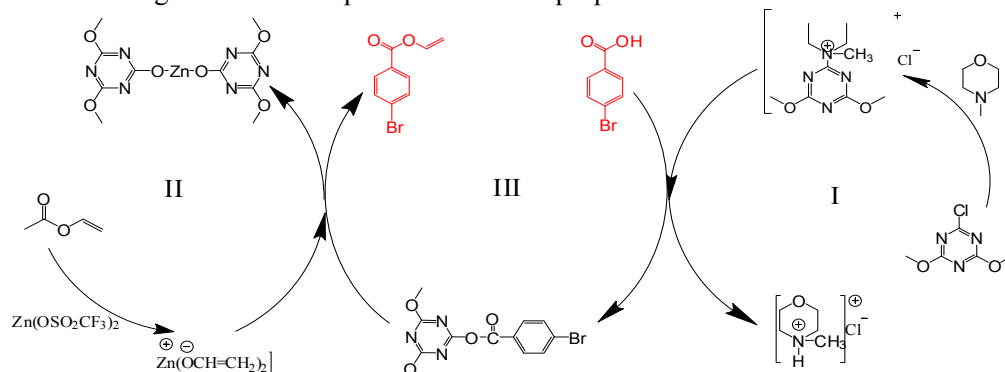
Further by the reaction of an active triazine acid ester with vinyl acetate in the presence of zinc triflate vinyl ester of carboxylic acid was formed. In this case, the reaction begins with the nucleophilic attack of zinc triflate on vinyl acetate with formation of the active zinc vinylate intermediate:



The reaction of zinc vinyl acetate with an active acid triazine ester has produced corresponding vinyl ester:



In the general case the process scheme is proposed as follows:



The structures of the synthesized vinyl esters of aromatic carboxylic acids were confirmed by FT-IR, 1H -NMR, LC/MS and ^{13}C -NMR spectral analyses.

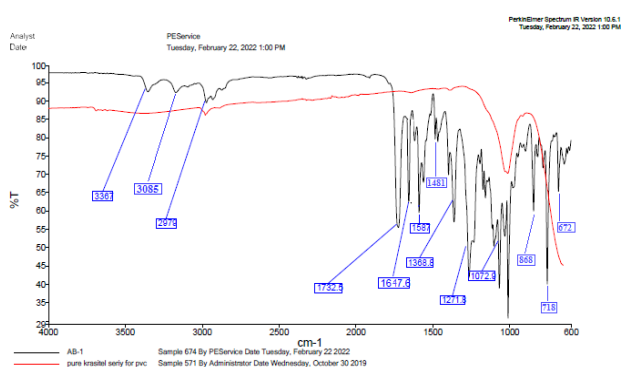


Fig. 1. IR spectrum of vinyl ester of 4-bromo benzoic acid

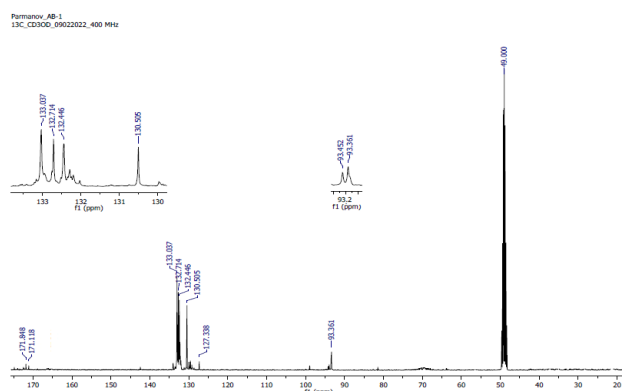


Fig. 3. ¹³C-NMR spectrum of vinyl ester of 4-bromo benzoic acid

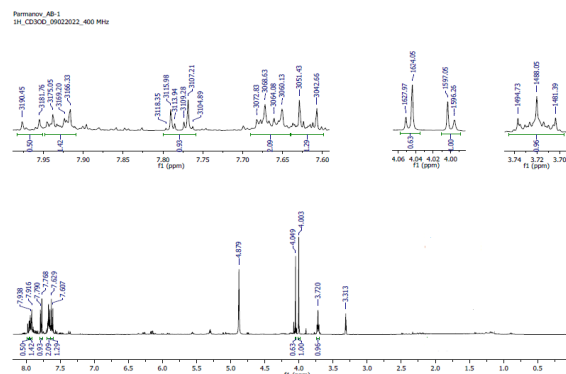


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of vinyl ester of 4-bromo benzoic acid

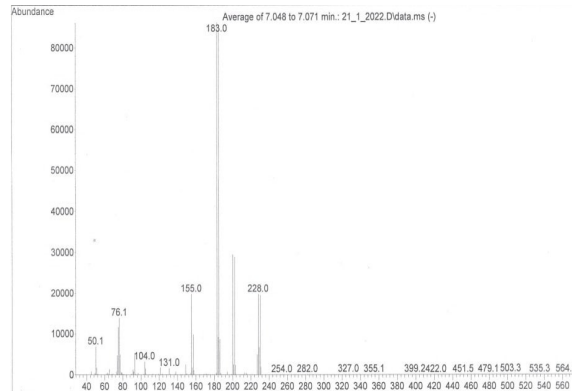


Fig. 4. Chromato-mass spectrum of vinyl ester of 4-bromo benzoic acid

Spectral data of vinyl ester of 4-Bromo benzoxylic acid are given below:

Vinyl ester of 4-bromo benzoic acid: yield: 57%. $T_{mp.} = 58-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. IR, cm^{-1} : 3367, 3085, 2979, 1732, 1648, 1587, 1481, 1368, 1271, 1072, 1001, 868, 718, 672. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD, δ , ppm.): 7.95 (ddd, $J = 8.8, 2\text{H}$); 7.77 (dd, $J = 8.3, 2\text{H}$); 7.51 (m, $J = 13.7, 6.4, 1\text{H}$); 5.09 (dd, $J = 14.2, 2.0, 1\text{H}$); 4.73 (dd, $J = 6.3, 1.0, 1\text{H}$). ¹³C-NMR (400 MHz, CD₃OD, δ , ppm.): 171.8; 133; 132.7; 132.4; 131; 127.4; 93.3. LC/MS: Agilent 6420 Triple Quad LC/MS: calc. m/z 227.06, C₉H₇BrO₂⁺; found. 228).

In the course of the work some vinyl esters of aromatic carboxylic acids were studied. Vinyl esters of benzoic acid and its derivatives with various ring substituents have been synthesized. For the synthesis of vinyl esters of aromatic carboxylic acids with high efficiency using Zn(OTf)₂, the effect of various factors on the process, such as temperature and the molar amount of starting compounds, has been systematically investigated. In particular, the influence of the molar ratio of initial elagents on the yield of aromatic carboxylic acids in the temperature range 0 - (-30) °C was studied (Table).

Table 1. Influence of temperature, molar ratio of initial reagents and their nature on the yield of vinyl esters of carboxylic acids (Solvent-THF)

R-COOH: CH ₃ -COO- CH=CH ₂ , mol. ratio	Temperature, °C	Yield of vinyl ester, %										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
		Reagent - Zn(OTf) ₂										
1:1.0	-30	69	72	75	82	74	44	60	66	62	59	78
	-20	63	70	73	79	72	42	57	63	59	56	74
	0	47	52	54	58	52	30	40	45	42	40	53
1:1.2	-30	82	85	88	91	82	49	67	73	69	65	85
	-20	74	83	86	87	80	46	63	66	62	61	75
	0	55	61	64	65	58	33	44	47	44	43	54

1:1.4	-30	64	66	68	70	63	38	52	56	53	50	65
	-20	57	64	66	67	61	36	48	50	48	47	57
	0	42	47	49	50	44	26	33	36	34	33	41

According to the results of the experiment the optimal conditions for its carrying out were found. The reaction was carried out in THF solution in the temperature range -30- 0 °C. At -30 °C reaction time 180 min. molar ratio of the carboxylic acid: vinyl acetate: CDMT: Zn(OTf)₂ 1.0:1.2 products were synthesized with maximum yields (I - 82; II - 85; III - 88; IV - 91; V - 82; VI-49; VII-67; VIII-73; IX-69; X-65; XI-85%).

In this case an exchange reaction of vinyl groups has been carried out between the triazine active carboxylic acid ester and vinyl acetate. Since the formation of vinyloxy ion from vinyl acetate is a reversible process, then increasing of temperature leads to a decreasing the yield of vinyl ester. The yield of vinyl esters of aromatic carboxylic acids increases according to following row: 2-Br-C₆H₄COOH < 4-O₂N-C₆H₄COOH < 4-Br-C₆H₄COOH < 3-O₂N-C₆H₄COOH < 4-F-C₆H₄COOH < C₆H₅COOH < 3,4-CH₃O-C₆H₃COOH < C₆H₅CH₂COOH < 4-(CH₃)₃C-C₆H₄COOH < 4-CH₃-C₆H₄COOH < 4-CH₃O-C₆H₄COOH.

The experimental results have shown that as the acidity of the selected carboxylic acids increases the splitting of the 2-hydroxy-3,5-dimethoxy-1,3,5-triazine ion from the active triazine carboxylic acid ester becomes more difficult, as a result the yield of vinyl esters decreased. The 4-substituted electron donor group promotes the formation of the active triazine ester by interacting with the aromatic ring with an electronic effect and facilitates the formation of the active triazine ester.

In this work vinyl esters of benzoic acid derivatives containing various substituents were synthesized. It has been established that the yield of vinyl esters has decreased with increasing acidity of the carboxylic acid and also the presence of an electron donor group in the aromatic ring has increased it.

References

1. A.B.Parmanov et. al. S.E.Nurmonov, Sh.Djumagulov, J.Isomiddonov. Synthesis of divinyl ester of adipic acid//European Journal of Molecular & Clinical Medicine. ISSN:2515-8260. Vol.07, Iss. 07, 2020. P. 909-920.
2. R. Jiang et al. / Tetrahedron Letters 59 (2018) 3279–3282.
3. J.J. Kim, H. Alper, Chem. Commun. (2005) 3059.
4. Y. Terada, M. Arisawa, A. Nishida, Angew. Chem.-Int. Ed. 43 (2004) 4063.

INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON THE PROCESSES OF STRUCTURAL FORMATION IN OIL DISPERSION SYSTEMS

Zhamantay N., Toshtay K., Aubakirov Y. A.

Al-Farabi Kazakh National University
Zhamantay.Nadir.2001@gmail.com

The object of the study is Kazakhstani oil mixtures (West Kazakhstan, Aktobe, Kumkol in various combinations) transported through the main pipeline Uzen-Atyrau-Kenkiyak-Kumkol-GNPS im. B. Dzhumagalieva - oil pumping station "Juan-Tobe". The purpose of this work is to study the effect of a magnetic field in combination with the introduction of a depressant additive (as part of the Kumkol oil mixture) on the rheological properties of the above mentioned Kazakhstan oil mixtures transported through the main pipeline.

The complex of the obtained results testifies to the selectivity of the action of magnetic treatment depending on the composition of the oil mixture, and at the same time contributes to a significant improvement in the rheological properties of the studied oil mixtures by reducing their pour point, kinematic viscosity, ARPD deposits and differential pressure in the model pipeline. In general, magnetic treatment improves the transportation of oil mixtures of various compositions at the section of the Dzhumagaliev oil pumping station - Juan-Tobe oil pumping station. A number of studies have been carried out related to solving the problems of pumping high-viscosity paraffin oils through a pipeline. Based on the data obtained, it can be said that during magnetic processing the viscosity varies for different oils in different ways: high-paraffin oils show higher viscosity values, for paraffinic oils, rheological parameters decrease, for a group of high-viscosity oils, the

changes are insignificant. From a practical point of view, the most relevant is the consideration of problems associated with the use of magnetoactivators in practice to reduce the amount of solid sediment formed on the walls of oil equipment. The influence of a constant magnetic field leads to significant structural transformations and, as a consequence, to a change in the pour point of the oil.

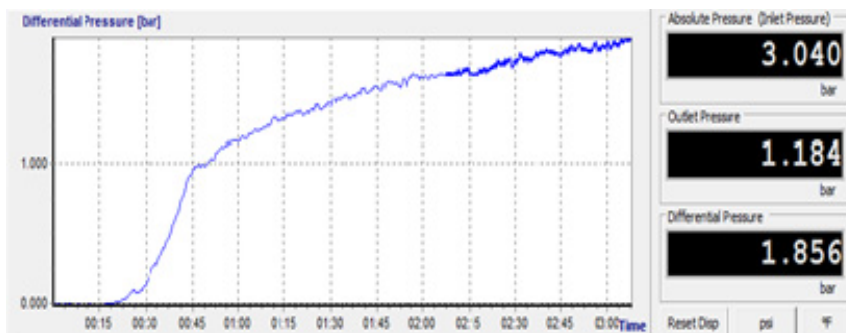


Fig.1. Change in pressure in a model pipeline with a Kumkol mixture after adding an additive, obtained with a stepwise decrease in temperature to 6 °C

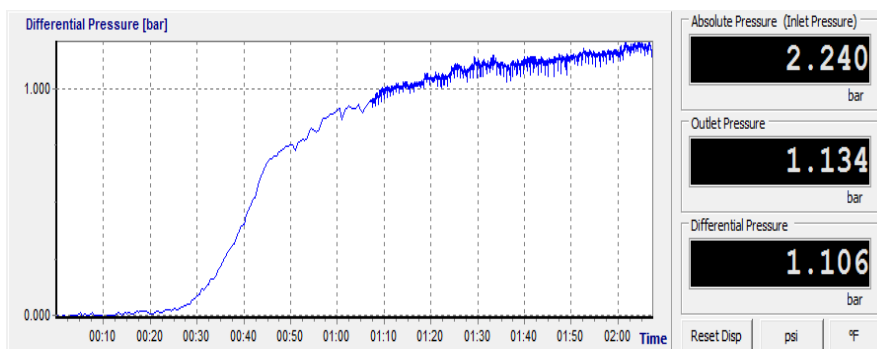


Fig.2. Pressure change in the model pipeline with Kumkol mixture after addition of the additive and magnetic treatment (0.2TI).

Experiments with a model pipeline using the Kumkol oil mixture, in comparison with the original (Fig. 1.) and with magnetic treatment with the addition of depressants (Fig. 2.), showed a decrease in pressure in the pipeline by 59.59%, which is a difference of 0.76 bar.

DRY REFORMING OF METHANE ON Ni-Al AND Ni-Fe-Al CATALYSTS

Manabayeva A., Kaumenova G.N., Murzin D.Yu, Tungatarova S.A., Zhumabek M., Talasbayeva N.S.

*Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan
D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
Abo Akademi University, Process Chemistry Centre, Turku, Finland
manabaeva_2018@mail.ru*

1 Introduction

Methane and CO₂ are widely available and inexpensive carbonaceous gases. Consequently, their conversion into valuable products (synthesis gas) has a great economic potential for industrial applications. In this aspect, much attention in recent years has been attracted by carbon dioxide conversion of methane or dry

conversion of methane ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) [1, 2]. Synthesis gas serves as a feedstock for further use in a number of chemical processes, such as the synthesis of methanol, the synthesis of dimethyl ether, and the Fischer-Tropsch synthesis. For these processes, an H_2/CO molar ratio close to 1 is desirable. However, the distribution of products of the dry methane reforming reaction is usually affected by the simultaneous occurrence of the reverse water gas shift reaction (reaction $2\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), as a result of which the H_2/CO ratio becomes lower than 1 [3, 4].

Supported noble metal catalysts such as Pt, Rh and Ir are widely used for dry methane reforming due to their excellent catalytic performance and resistance to coke deposition [5]. However, they are practically unsuitable for industrial applications due to their high cost and limited availability [5, 6]. However, they are prone to deactivation due to coke deposition under severe reaction conditions. Adding a second metal to the catalyst composition is one solution to this problem. Fe and Co are commonly used to modify catalysts of carbon dioxide conversion. For example, researchers have found that the addition of iron can increase the activity of a catalyst. The catalytic performance of the x-FeNiAl catalyst is significantly higher than that of the NiAl catalyst without iron [7–8].

In the present work, nickel-based catalysts supported on aluminum oxide with the addition of iron in the reaction of carbon dioxide reforming of methane were studied.

2 Experimental

2.1 Catalyst preparation

The required amount of nitrate salts (Sigma, Aldrich) and urea (LLP Labhimprom, Kazakhstan) was weighed on an analytical balance. The metal nitrates were used as oxidizing agents, and urea as the fuel. The catalysts were prepared by SCS method. The mixture of salts was placed in a quartz beaker, where 10 ml of distilled water was added. The contents were heated to 80°C . After complete dissolution of all salts present, the beaker with the solution was placed in a preheated muffle furnace. The catalysts were prepared at 500°C .

The composition of the catalysts: 15% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 35% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/50\%$ urea, 15% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 5% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 20% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/50\%$ urea, 15% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 25% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 10% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/50\%$ urea.

2.2 Catalyst characterization

Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) using $\text{CuK}\alpha_1$ radiation on a Siemens Spellman DF3 spectrometer with 10% KCl as an internal standard for semi-quantitative XRD analysis.

2.3 Catalytic reaction

The activity of the developed catalysts was determined at 700°C . The samples were kept for 15 min at the analyzed temperature in the flow of reacting components, after which the chromatographic analysis of the reaction products was performed. 2 ml of the catalyst and 4 ml of quartz were loaded into a quartz reactor 10 cm in diameter and 40 cm long. Process conditions: 33% CH_4 + 33% CO_2 + 34% Ar (gas ratio 1:1:1), gas space velocity 3000 h^{-1} , gases were fed into the plant at 33 ml/min and 34 ml/min (methane and carbon dioxide, as well as argon, respectively).

3 Results and discussion

3.1 Characterization of catalysts

The phase composition of the Ni - Fe - Al + urea series of catalysts was studied by XRD. As a result of X-ray phase studies, it was found that in the samples are present: NiO, $2\theta = 20.01, 26.21, 31.58, 34.64, 38.96, 39.75, 43.56, 46.83, 50.39, 52.09$; $\text{NiFeAl}_2\text{O}_4$, $2\theta = 33.03; 36.27; 44.83; 55.66; 58.37; 65.24$; NiAl_2O_4 , $2\theta = 32.20, 36.86, 45.69, 63.71$; Al_2O_3 , $2\theta = 25.05, 35.91, 36.90, 42.61, 51.87, 58.39, 60.97, 68.64, 69.35$; Fe_2O_3 , $2\theta = 24.91, 33.55, 36.72, 41.18, 50.79, 54.88, 64.90, 72.33$.

3.2 Catalytic results

Study of the activity of 15% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 35% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/50\%$ urea, 15% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 5% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 20% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/50\%$ urea, 15% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 25% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 10% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/50\%$ urea catalysts prepared at 500°C by solution combustion synthesis method was carried out in a flow catalytic installation at 700°C , $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{Ar} = 33 : 33 : 34$ (%), GHSV - 3000 h^{-1} . The 15% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 35% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/50\%$ urea catalyst showed high conversion of CH_4 and CO_2 (91.8%) and CO (86.5%). Fig. 1 shows the dependence of CH_4 and CO_2 conversion, the yield of H_2 and CO, as well as the H_2/CO ratio, depending on the $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ concentrations in the catalysts.

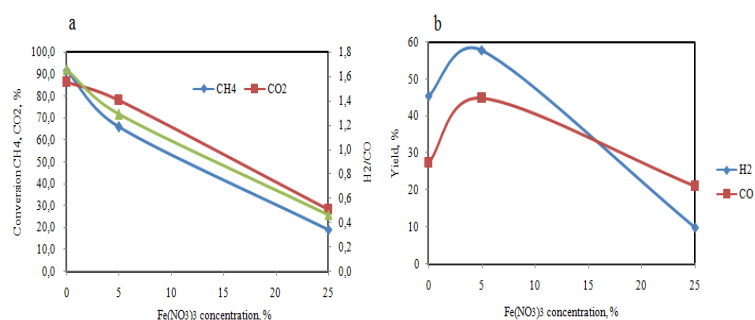


Fig. 1. The effect of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ concentration on the conversion of CH_4 , the H_2/CO ratio (a) and the yield of H_2 and CO (b).

The H_2/CO ratio of 1.3 is achieved on 15% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 5% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 20% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/50\%$ urea. As this ratio is closer to 1 at 700 °C, it is favorable for the Fischer-Tropsch synthesis. As well as the highest values of H_2 and CO yield were obtained during the process, when $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ concentration was 5%. The hydrogen yield reaches 57.7%, and the CO yield 44.8%.

4. Conclusion

The developed catalysts make it possible to achieve 91.8% and 86.5% conversion of CH_4 and CO_2 , yields of H_2 - 57% and CO - 27% at 700°C on 15% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 5% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 20% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3/50\%$ urea catalyst. The presence of simple and mixed oxides, metal aluminates and spinel-type structures in catalysts, the presence of which contributes to the active work of the catalysts of dry reforming of methane has been established.

Acknowledgements

This publication has been made within the projects (AP08855562) which are funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

References

1. Jafarbegloo, Mohammad; Tarlani, Aliakbar; Mesbah, A. Wahid; Muzart, Jacques; Sahebdehfar, Saeed. NiO–MgO Solid Solution Prepared by Sol–Gel Method as Precursor for Ni/MgO Methane Dry Reforming Catalyst: Effect of Calcination Temperature on Catalytic Performance // *Catalysis Letters*. - 2016. - Vol. 146, No. 1. -P. 238–248.
2. Okutan, Cigdem; Arbag, Huseyin; Yasyerli, Nail; Yasyerli, Sena. Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH_4 dry reforming: Effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15 // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. –Vol. 45, No. 27. –P. 13911–13928.
3. Park, Jung-Hyun; Yeo, Suyeon; Chang, Tae-Sun. Effect of supports on the performance of Co-based catalysts in methane dry reforming // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2018. –Vol. 26. -P. 465–475.
4. Wang, Yousen; Fang, Qiong; Shen, Weihua; Zhu, Zhiqing; Fang, Yunjin. (Ni/MgAl₂O₄)@SiO₂ core-shell catalyst with high coke-resistance for the dry reforming of methane // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2018. –Vol. 125. –P. 127-139.
5. Park, Jung-Hyun; Chang, Tae-Sun. Promotional Effect of Ruthenium Addition to Co/ α -Al₂O₃ Catalyst for Dry Reforming of Methane // *Catalysis Letters*. – 2019. –Vol. 149. –P. 3148-3159.
6. Robert Franz, Frans D.Tichelaar, Evgeny A.Uslamin, Evgeny A.Pidko. Dry reforming of methane to test passivation stability of Ni/Al₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. –Vol. 612, No. 25. - P. 1-7.
7. Lianyang Zhang, Yue Meng, Jianming Yang, Hui Shen, Chunfang Yang, Bo Xie, Shengjie Xia. Theoretical study on dry reforming of methane catalyzed by Cu₁₂M (M = Cu, Fe, Co, Ni) core-shell bimetallic clusters // *Fuel*. – 2021. –Vol. 303. –P. 1-10.
8. Yinghui Sun, Guojie Zhang, Ying Xu, Yongfa Zhang, Yongkang Lva, Riguang Zhang. Comparative study on dry reforming of methane over Co-M (M = Ce, Fe, Zr) catalysts supported on N-doped activated carbon // *Fuel Processing Technology*. – 2019. –Vol. 192. –P. 1-12.

HYDROALCOXYCARBONYLATION OF LINEAR OLEFINS IN THE PRESENCE OF VARIOUS ALCOHOLS AND PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ SYSTEM

Shalmagambetov K.M., Vavasori A.,
Zhaksylykova G.Zh., Kanapiyeva F.M., Kudaibergenov N.Zh., Bulybayev M.Y., Almatkyzy P.

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

Department of Molecular Science and Nanosystems, Ca' Foscari University Venice, Scientific Campus,
Venezia, Italy

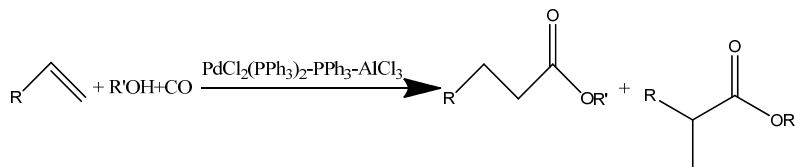
e-mail: marat.bulybayev14@gmail.com

Production technologies based on the use of carbon oxides are being developed recently throughout the world. Development of processes based on carbon monoxide use relates to several reasons. One of key reasons is the need to use alternative sources of raw materials.

Carboxylic acids, oxyacids, acid anhydrides, lactones, spirits, ethers and esters, aldehydes and ketones can be synthesized mainly through carbonylation. Many of these reactions have been well-studied and developed by now, but several processes are the most effective in production, that is, works of searching for catalyst systems with relatively high activity and selectivity are still under way.

Hydroalcoxy carbonylation of linear olefins. For our trials we used a steel autoclave reactor (100 ml) equipped with a mixer and carbon monoxide injection device. We studied influence of various process conditions on the yield products of hydroalcoxy carbonylation reaction of hexene in the presence of the Pd (PPh₃)₂Cl₂-PPh₃-AlCl₃ system. Ratio of primary reagents and components of catalyst system (the first case we take propanol) [C₆H₁₂]:[C₃H₇OH] = 690:435; [Pd(PPh₃)₂Cl₂]:[PPh₃]:[AlCl₃] = 1:6:8 and (the second was butanol) [C₆H₁₂]:[C₄H₉OH] = 690:435; [Pd(PPh₃)₂Cl₂]:[PPh₃]:[AlCl₃] = 1:6:8. The reactor was sealed. To remove air inside of it, it is blown through with carbon monoxide three times and filled with carbon monoxide until pressure reaches 15 atm (it was one of condition, because of experimental part of consist trials with various pressure conditions). Then, mixer and heater are turned on, and within 1 hour, temperature is increased up to 120°C (we carried out our experiments with various temperatures) and carbon monoxide pressure up to 25 atm. With the set temperature and pressure, the reaction mix is intensively mixed for 5 hours (also we use various time duration of reaction). Then it is cooled to room temperature and reaction mix fractionation is carried out at atmospheric pressure. After this we examined our products by spectroscopic method Nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR spectroscopy. As a result, we determined the optimal conditions for the hydroalcoxy carbonylation reaction of hexene in the presence of propanol and Pd (PPh₃)₂Cl₂-PPh₃-AlCl₃ system - ([C₆H₁₂]:[C₃H₇OH] = 690:435; [Pd(PPh₃)₂Cl₂]:[PPh₃]:[AlCl₃] = 1:6:8; T = 120°C, P_{CO}=25 atm; τ= 6 hours.) and product yield is 91.78% of propyl ester of hexenecarboxylic acid (propyl heptanoate) was obtained. Along with this we determined the optimal conditions for the hydroalcoxy carbonylation reaction of hexene in the presence of butanol and Pd (PPh₃)₂Cl₂-PPh₃-AlCl₃ system - ([C₆H₁₂]:[C₄H₉OH] = 690:435; [Pd(PPh₃)₂Cl₂]:[PPh₃]:[AlCl₃] = 1:6:8; T = 120°C, P_{CO}=25 atm; τ= 5 hours.) and product yield is 92,99% of butyl ester of hexenecarboxylic acid (butyl heptanoate) was obtained.

The reaction of hexene hydroalcoxy carbonylation in the presence of PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ catalyst system:



Activity of three-component PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ catalyst system in the composition of which there is AlCl₃ as a promoter in reaction of cyclohexene carbonylation with carbon monoxide and ethanol was studied, and found was high catalytic activity of PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system at low pressure (P_{CO} = 25 atm) carbon monoxide in respect of this reaction. Conduct of reaction with formation propyl and butyl ethers of hexene acid

was proved by correspondence to reference data of such features as NMR spectroscopy analysis, boiling point and refraction index.

Influence of reaction conditions (temperature, CO pressure, primary reagents mole ratio, ratio of catalyst system components and reaction duration) upon target product output (Tab. 1&Tab. 2) were established.

Table 1. Hydroalcoxycarbonylation of hexene in the presence of the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system and propanol

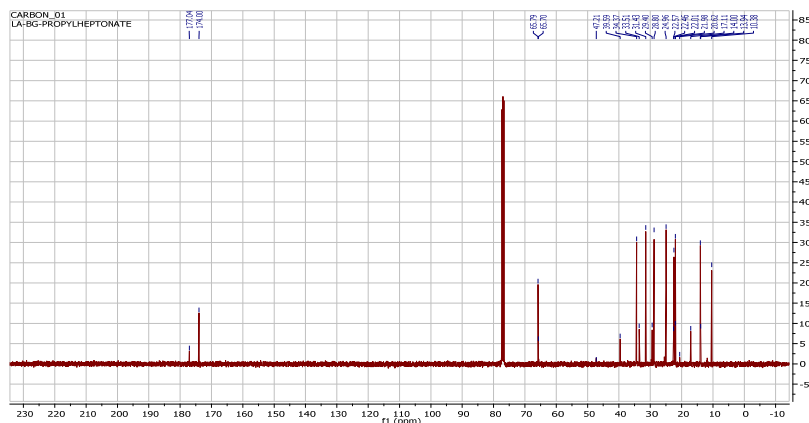
Exp. #	[C ₆ H ₁₂] : [C ₃ H ₇ OH]	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] : [PPh ₃] : [AlCl ₃]	T, °C	P _{CO} , atm	τ, h	Product yield, %
1	690:435	1:6:8	120	25	4	79.1
2	690:435	1:6:8	120	25	5	82.29
3	690:435	1:6:8	120	25	6	91.78
4	690:435	1:6:8	120	25	7	54.5
5	690:435	1:6:8	120	25	8	35.9
6	690:435	1:6:8	100	25	6	29.5
7	690:435	1:6:8	110	25	6	59.2
8	690:435	1:6:8	130	25	6	54.47
9	690:435	1:6:8	140	25	6	31.04
10	690:435	1:6:8	120	15	6	40.7
11	690:435	1:6:8	120	20	6	55.5
12	690:435	1:6:8	120	30	6	63.3

Table 2. Hydroalcoxycarbonylation of hexene in the presence of the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system and butanol

Exp. #	[C ₆ H ₁₂] : [C ₄ H ₉ OH]	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] : [PPh ₃] : [AlCl ₃]	T, °C	P _{CO} , atm	τ, h	Product yield, %
1	690:435	1:6:8	120	25	4	86.88
2	690:435	1:6:8	120	25	5	92.99
3	690:435	1:6:8	120	25	6	87.1
4	690:435	1:6:8	120	25	7	91.55
5	690:435	1:6:8	120	25	8	86.55
6	690:435	1:6:8	100	25	6	86.2
7	690:435	1:6:8	110	25	6	90.06
8	690:435	1:6:8	120	25	6	87.1
9	690:435	1:6:8	130	25	6	85.0
10	690:435	1:6:8	140	25	6	83.92
11	690:435	1:6:8	120	15	6	80.2
12	690:435	1:6:8	120	20	6	84.3
13	690:435	1:6:8	120	30	6	81.7

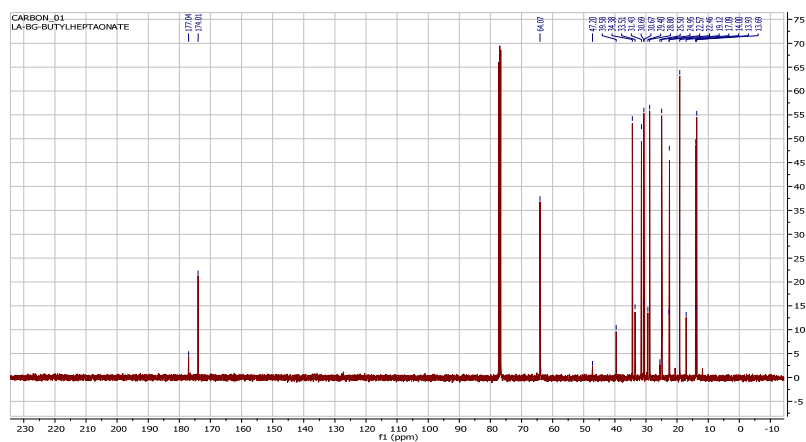
In table 1 & table 2 shown the results of elucidation of the effect of various conditions of cyclohexene hydroalcoxycarbonylation in the presence of the $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-AlCl}_3$ system on the yield of the target product – epropyl and butyl esters of hexenecarboxylic acid. Temperature, carbon(II) oxide pressure, the reaction duration, and the amount of AlCl_3 in the $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ catalytic system were the major factors determining the process outcome.

The study and identification of the fractionated product was carried out as already mentioned above by the NMR spectroscopy method.



Drawing 1. Propyl heptaonate spectra

^{13}C NMR (101 MHz, cdCl_3) δ 177.04 (s), 174.00 (s), 65.74 (d, $J = 9.5$ Hz), 47.21 (s), 39.59 (s), 34.37 (s), 33.51 (s), 29.40 (s), 28.80 (s), 25.89 – 25.17 (m), 24.96 (s), 22.57 (s), 22.46 (s), 22.01 (s), 21.98 (s), 20.62 (s), 17.11 (s), 14.00 (s), 13.94 (s), 10.38 (s).



Drawing 2. Butyl heptaonate spectra

^{13}C NMR (101 MHz, cdCl_3) δ 177.04 (s), 174.01 (s), 64.07 (s), 47.20 (s), 39.58 (s), 34.38 (s), 33.51 (s), 31.43 (s), 30.68 (d, $J = 2.3$ Hz), 29.40 (s), 28.80 (s), 25.50 (s), 24.95 (s), 22.57 (s), 22.46 (s), 19.12 (s), 17.09 (s), 14.00 (s), 13.93 (s), 13.69 (s).

Studied was the activity of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ three-component catalyst system with AlCl_3 in its composition as a promoter in cyclohexene carbonylation reaction with carbon monoxide and various alcohols – propanol and butanol, found was a high catalytic activity of this catalyst system. As the result of hexene hydroalcoxycarbonylation reaction in the presence of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ catalyst system with AlCl_3 in its composition as a promoter, proved was the possibility of synthesis of propyl and butyl ethers of hexenecarboxylic acid that has a high practical importance as aromatizers and c spices in food, pharmaceutical and other industries.

This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (“Grant No. AP09058656 Development of scientific foundations for metal complex hydroalkoxycarbonylation of C₄-C₁₀ olefins in oil refining”).

References

1. Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Vavasori A. (2017) Hydroethoxycarbonylation of α Olefins at Low Pressure of Carbon(II) Oxide in the Presence of the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system. Russian Journal of General Chemistry, vol. 87, no. 4, pp. 707-712. <https://doi.org/10.1134/S1070363217040089>
2. Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O., Kudaibergenov N.Zh., Asan N.E. (2019) Carbonylation of α -olefines with carbon monoxide and alcohols in the presence of palladium phosphine complexes. Chemical journal of Kazakhstan, no. 2, pp. 134-140.
3. Yang J., Yuan Y. (2009) Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine–Palladium Complex. Catal Lett., vol. 131, pp. 643-648. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0007-y>
4. Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh. (2012) Hydromenthoxycarbonylation of Isobutylene in the Presence of Tetrakis(triphenylphosphine)palladium_Based Catalyst Systems. Petroleum Chemistry, vol. 52, no. 6, pp. 422–425. <https://doi.org/10.1134/S0965544112060126>
5. Vavasori A., Bravo S., Pasinato F., Kudaibergenov N., Pietrobon L. (2020) Supported palladium metal as heterogeneous catalyst precursor for the methoxycarbonylation of cyclohexene. Molecular Catalysis, vol. 484, p. 110742. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110742>

MINIMUM MISCIBILITY PRESSURE PREDICTION FOR AN OIL RESERVOIR

Esmaili A., Aubakirov Y., Kanapiyeva F.

*al-Farabi Kazakh National University
esmailyabdollah@gmail.com*

Abstract

The main parameter for determination of the possibilities to enhance oil recovery by gas injection into a specific oil field is the measurement of Minimum Miscibility Pressure (MMP). Accurate determination of this parameter is critical for an adequate design of injection equipments project investment prospect. This pressure is the lowest pressure for which a gas can obtain miscibility through a multi contact process with a given oil reservoir at the reservoir temperature. The oil formation to which the process is applied must be operated at or above the MMP. Before field trial this parameter is to be determined at the laboratory which traditionally is done by help of a slim tube or a raising bubble experiments. However, because such experiments are very expensive (time-consuming), the question we want to answer in this article is as follows: Is this still another method to measure the MMP? However, in order to investigate the MMP, we suggest another method by using compositional and empirical models. For this purpose, we used some of available experimental data from an oil reservoir with different injection gases to obtain a new MMP correlation that is suitable to be applied to this oil reservoir. We can use this obtained formula to determine minimum miscibility pressure of this oil reservoir with more accuracy.

Key Words: Minimum Miscibility Pressure, Injection Gas, Mechanism of Miscibility, Miscible Displacement

1) Introduction and Methodology

After application of the primary and the secondary oil recovery methods which include natural drive mechanisms and water injection, a big part of oil reserves in average in the world remain in the subsoil. To extract additional oil, many tertiary methods exist. One of them is gas injection into oil reservoirs. As the effective human being's life depends on the body physiology, health, rest, and proper nutrition, the effective reservoir life and its ultimate recovery also depend on rock physical structure, type, method and the amount of injected fluid, and most importantly, the manner it is managed by drilling, reservoir, and production engineers. The application of miscible gas flooding as an enhanced oil recovery technique has increased rapidly. A large amount of gas is usually associated with oil in gathering center, which can be separated and re-injected into reservoir for miscible or immiscible displacement in order to enhance oil recovery. Generally, by using hydrocarbon gas as injecting fluid, the following mechanisms can be activated: immiscible displacement, miscible displacement, pressure maintenance, gravity enhancement and driving agent for miscible slug. In miscible displacement, lean gas can displace oil efficiently by developing a

miscible bank through a multi-contact miscibility (MCM) process. Minimum miscibility pressure (MMP) is needed to achieve the dynamic miscibility between oil and hydrocarbon gas. MMP is an important parameter for screening and selecting reservoirs for miscible gas injection projects and is defined as the minimum pressure at which oil and gas exist in one phase.

In recent years, much attention has been devoted to enhanced oil recovery. Enhanced oil recovery includes many techniques. Miscible gas injection is one of the most effective methods. An effective parameter in miscible gas injection process is minimum miscibility pressure (MMP). MMP is the minimum pressure at which the injected gas can attain dynamic miscibility with the reservoir oil. The reservoir to which the process is applied ought to be operated at or above the MMP in order to develop multi contact miscibility. Reservoir pressures below the MMP are reported to cause immiscible displacements and consequently lower oil recoveries. A considerably high operating level of MMP may result in inflated process costs. On the other hand, if the predicted MMP is too low, the miscible displacement process may become useless, leading to a high possibility of the process malfunction. Thus, accurate estimation of MMP would bring significant economic benefits.

2) Problem definition

Miscible gas flooding is widely employed for improving or enhancing oil recovery for many oil reservoirs. A key parameter used for assessing the applicability of the process for a reservoir is the minimum miscibility pressure. Therefore, accurate prediction of minimum miscibility pressure is of utmost importance. There are many components in oil and gas-injected compositions which all of them are directly effective in MMP and are considered as independent variables in the proposed model. This data exists in PVT test reports. An attempt was made in this study to derive a formula for prediction of MMP in a gas injection process and establish a proper relation between independent and dependent variables for an oil reservoir.

3) Minimum Miscibility Pressure Determination

Miscible gas injection into an oil reservoir is among the most widely used enhanced oil recovery techniques, and its applications are increasingly visible in oil production worldwide. As the injected gas is initially at equilibrium with the reservoir oil, the contact between the phases results in mass transfer which subsequently it changes the properties of two phases. The displacement of oil by gas becomes highly efficient when the properties of the advancing gas and displaced oil become similar. In this situation, the two phases achieve complete miscibility and the vapor- liquid interface vanishes. Two fluids are miscible when they can be mixed together in all proportions and all resulted mixtures remain as single phase. An important concept associated with the description of miscible gas injection processes is the minimum miscibility pressure (MMP). At this pressure, the injected gas and the initial oil, becomes multi-contact miscible, and the displacement process becomes very efficient.

3-1) Various Measuring methods of Minimum Miscibility Pressure

In thermodynamic criteria for defining the MMP by using ternary diagrams, the MMP is the pressure at which the limiting tie line passes through the point representing the oil composition. In order to determine the MMP in gas injection processes, several methods are used. These methods include slim tube test (STD), rising bubble test, vapor-liquid equilibrium (VLE) studies, slim tube composition simulator, empirical correlation, among others. The necessary components for such kind of experiments are only oil and additionally a carrier like glass beads in a slim tube experiment. In raising bubble experiment the process of miscibility is observed visually in a glass chamber when gas begins to stay in the oil without creating bubbles by injection. In slim tube experiment normally glass beads or sand packed in a steel tube are saturated with the oil from the field under investigation. The gas is injected at increasing pressure. The oil recovered in such way is collected and measured. On the plot the Oil recovery versus Pressure, the MMP is determined following break over point criterion.

3-1-1) Measuring and Predicting Minimum Miscibility Pressure in a Multiple Contact Process 3- 1-1-1) Vaporizing Gas Drive

Stalkup suggested an equation to estimate minimum miscibility pressure for a light hydrocarbon gas: $(P_m / P_{so}) = (2.252X^*) / (X^* + 4.091)$ Eq. 1

$$X^* = W_i W_1 T_r^{1.5} / W_{c7^+} \quad \text{Eq. 2}$$

Where, W_i are quantities of hydrocarbons from C_1 to C_6 plus CO_2 and H_2S in oil, W_1 is the amount of Methane plus Nitrogen in oil, W_{c7^+} is molecular weight of C_7^+ in oil, T_r is oil reduced temperature, P_{so} is oil saturation pressure in reservoir temperature and T is temperature in °F.

$$T_{cp} = \sum X_i T_{ci} \quad \text{Eq. 3}$$

Where, T_{cp} is oil pseudo critical temperature and T_{ci} is critical temperature of components in mixture.

Critical temperature of H₂S is changed from its actual amount of 373 °K to 325 °K such that the equation can be matched better to experimental data.

$$T_r = T / T_{cp} \quad \text{Eq. 4}$$

Equation 1 has been developed based on data from 9 oil reservoirs with an average deviation of 260 psi and maximum deviation of 640 psi. The dominants that equation 1 can be applied are: temperature range is 140 °F to 265 °F, reservoir saturation pressure range is 596 psi to 4035 psi, average molecular weight of C₇⁺ in reservoir oil is 149 to 216 and minimum miscibility pressure is 3250 psi to 4750 psi. Firoozabadi and Aziz studied some experimental data and suggested a correlation for estimating minimum miscibility pressure for vaporizing processes, although this correlation is more accurate for methane injection than nitrogen injection.

$$P_m = 9433 - 188 \times 10^3 (C_{c2} - C_{c5}) / (M_{c7+} T^{0.25}) + 1430 \times 10^3 (C_{c2} - C_{c5}) / (M_{c7+} T^{0.25})^2 \quad \text{Eq. 5}$$

This equation has been derived by using experimental data light hydrocarbon gas derive including more than 80 molar percentage of methane, so, when molar percentage of methane is less than 80%, this equation will have considerable error. Hudgins found that the methane content of oil is an important parameter to reach a miscible pressure in nitrogen injection and suggested below equation to estimate minimum miscibility pressure.

$$P_m = 38.39 \times e^{-\lambda_1} + 25.10 \times e^{-\lambda_2} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\lambda_1 = 792.06 \times X_{c2-c5} / (M_{c7+} (1.8T - 460)^{0.25})^2 \quad \text{Eq. 7}$$

$$\lambda_2 = 2.158 \times 10^{-6} \times X_{c1}^{5.632} / (M_{c7+} (1.8T - 460)^{0.25}) \quad \text{Eq. 8}$$

3- 1-1-2) Condensing Gas Drive

Kuo simulated a reversible multiple test by using Ping-Robinson equation of state to predict miscibility condition for numbers of rich oil and gas systems. Finally he derived this equation:

$$P_m = 18.46 (y_1^{c2-c4} M_{c2-c4}^{E+FM_{c2-c4}}) / ((1.8T - 460)^{(A+BT)} M^D) \quad \text{Eq. 9}$$

Where:

T = temperature °K

A = 0.7807248, B = - 0.0017204, C = 1.7138599, D = -1.0695591, E = - 0.9909715, F = - 0.0010102

Glaso derived a correlation from Benham data which its deviation from Benham curves was less than 1%.

This correlation is:

$$P = 43.64 - 0.176M - (32.23 - 0.128M) y_1 + (0.777 \times 10^{-14} M^{5.285} e^{31980y_1 M^{-1.703}}) (1.8T - 460) \quad \text{Eq. 10}$$

Table 1. Reservoir Hydrocarbon Analysis

No.	Component	Mole %	No.	Component	Mole %
1	N ₂	0.12	17	C13	2.015
2	C ₁	32.431	18	C14	1.721
3	CO ₂	0.457	19	C15	1.715
4	C ₂	9.1102	20	C16	1.227
5	C ₃	5.699	21	C17	1.098
6	IC ₄	1.048	22	C18	0.986
7	NC ₄	2.783	23	C19	0.908
8	IC ₅	1.371	24	C20	0.767
9	NC ₅	1.734	25	C21	0.657
10	C ₆	3.221	26	C22	0.520
11	C ₇	2.87	27	C23	0.386
12	C ₈	3.426	28	C24	0.268
13	C ₉	3.270	29	C25	0.004
14	C10	2.925	30	C26	0.001
15	C11	2.639	31	C27 ⁺	12.459
16	C12	2.164		Total	100.00

Table 2. Injection Gas Analysis

No.	Component	Ø Mole %	γ Mole %	ω Mole %
1	N ₂	0.505	0.5	0.597
2	C ₁	73.462	75.969	71.745
3	CO ₂	3.416	0.632	0.462
4	C ₂	11.01	12.237	15.733
5	H ₂ S	1.99	0.03	0
6	C ₃	5.588	5.799	6.795
7	IC ₄	0.908	1.329	0.972
8	NC ₄	1.824	1.874	2.013
9	IC ₅	0.534	1.882	0.566
10	NC ₅	0.514	0.387	0.553
11	C ₆ ⁺	0.249	0.361	0

Using the reservoir fluid with known component, an equation can be derived for minimum miscible pressure:

$$P_{mmp} = -9760 [X_{int} / (MT^{0.35})]^2 - 410 [X_{int} / (MT^{0.35})] + 46 \quad (\text{for } X_{\text{methane}} > 70 \text{ mol } \%)$$

Eq. 11

This equation has been derived using experimental data for light hydrocarbon gas drive including more than 70% mole of methane in injection gas.

Conclusions

Minimum miscible pressure is a function of components mole fractions, miscible mechanism and temperature. Existence of methane in injection gas and its mole percentage has considerable effect on minimum miscible pressure. To derive a more accurate equation for minimum miscible pressure, more experimental data are needed.

Acknowledgement

The authors wish to express their sincere thanks and gratitude to the heads and managers of al-Farabi Kazakh National University for their help and encouragements in connection with this study.

References

1. Yun Wang PhD Thesis, "Analytical Calculation of Minimum Miscibility Pressure" Stanford university, July 1998.
2. Glaso, Petroleum Technology Research Inset, "Generalized Minimum Miscibility Pressure Correlation" SPE, 927-934 (Dec., 1985).
3. Ali Danesh, "PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids", 1997
4. Stalkup Jr., F.I.: Miscible Displacement, Monograph Series, SPE, Richardson, TX (1983).
5. Alston, R.B., Kokolis, G.P. and James, C.F.: "CO₂ Minimum Miscibility Pressure, A Correlation for Impure CO₂ Streams and Live Oil Systems" SPE J., 268-274 (April, 1985).
6. Firoozabadi, Stanford, Khalid Aziz, Stanford, "Analysis and Correlation of Nitrogen and Lean-Gas Miscibility Pressure", SPE RES. ENG., 575-582 (Nov., 1986).
7. Hudgins, F.M., Llave, F.M. and Chung, F.T.: "Nitrogen Miscible Displacement Of Light Crude Oil, A Laboratory Study", SPE RES. ENG., 100-106, (Feb., 1990).
8. A.A. Zick, ARCO Oil & Gas Co., "A Combined Condensing / Vaporizing Mechanism in the Displacement of oil by Enriched Gases" SPE 15493, (1986)
9. Kuo, S.S.: "Prediction of Miscibility for Enriched Gas Drive Processes", SPE 14152, Proc. of 60th SPE Ann. Conf. (Sept., 1985).
10. Benham, A.L., Downen, W.E. and Kunzman, W.J.: "Miscible Fluid Displacement, Prediction of Miscibility", Trans. AIME, 219, 229-37 (1960).
11. Zou, Y.-X., Chu, J.-Z., Ke, S.-L. and Guo, T.-M., University of petroleum, Beijing P.R. China, 1993, "study on the minimum miscibility pressure for miscible flooding systems", J. Pet. Sci. Eng., 8:315-328.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (1-x)Bu₄NBF₄-xBu₃MeNBF₄

Стебницкий И.А., Матейшина Ю.Г.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
i.stebnitskii@g.nsu.ru*

В работе исследованы физико-химические свойства твердых электролитов состава (1-x)Bu₄NBF₄-xBu₃MeNBF₄ комплексом физико-химических методов (РФА, ДСК, импедансная спектроскопия).

В современном мире важную роль занимают различные портативные устройства, работающие на аккумуляторах, топливных элементах и суперконденсаторах. Ведется постоянная работа по улучшению характеристик электрохимических устройств за счет совершенствования свойств электродов и электролита. В связи с этим поиск и исследования новых типов электролитов остаются актуальной задачей.

В последние годы появился значительный интерес к органическим ионным пластическим кристаллам, занимающим промежуточное состояние между керамическими и полимерными электролитами по транспортным и механическим свойствам [1], как твердым электролитам. Они обладают меньшей хрупкостью по сравнению с керамическими электролитами, но большей относительно полимерных. По сравнению с полимерными электролитами органические ионные пластические кристаллы демонстрируют на несколько порядков более высокие значения ионной проводимости, но ниже, чем у керамических. За счет поступательных, вращательных и конформационных движений – за счет пластичности – появляется повышенная подвижность ионов, следовательно, происходит увеличение ионной проводимости. Благодаря пластичности улучшается контакт между электролитом и электродами во время изменения объема, которое может произойти. Эти свойства позволяют рассматривать органические ионные пластические кристаллы как перспективные материалы для электролитов.

Пока транспортные свойства электролитов органических пластических солей слабо изучены. В литературе есть информация относительно исследований транспортных свойств чистой соли Bu₄NBF₄ и композиционных твердых электролитов на её основе состава (1-x)Bu₄NBF₄-xAl₂O₃. В результате гетерогенного допирования удалось повысить значения проводимости от 10⁻⁶ до 7,2×10⁻⁴ S×cm⁻¹ при T = 150°C и доказать ионный характер проводимости [2]. Другим способом увеличения значений проводимости является гомогенное допирование. В соли Bu₄NBF₄ проводимость осуществляется за счет транспорта аниона, классическое допирование иновалентными катионами для увеличения концентрации вакансий аниона не реализуется в чистом виде. Схожего эффекта можно достичь за счет изменения свободного объема т.е. путем замещения в Bu₄NBF₄ симметричного катиона Bu₄N⁺ на Bu₃MeN⁺.

Целью настоящей работы было изучение транспортных свойств системы (1-x) Bu₄NBF₄-xBu₃MeNBF₄.

Синтез твердых электролитов был выполнен по керамической технологии из Bu₄NBF₄ и Bu₃MeNBF₄ (Sigma-Aldrich, х.ч.). Для синтеза твердых электролитов состава (1-x) Bu₄NBF₄-xBu₃MeNBF₄, (где x – мольная доля, 0 ≤ x ≤ 1) исходные реагенты брались в стехиометрических соотношениях. Механические смеси тщательно перетирались в керамической ступке в течение 5 минут. Далее смеси помещали в фарфоровые тигли и прогревали в печи при температуре 170°C в течение 1 часа. Полученные составы изучались рядом физико-химических методов: рентгенофазовым анализом (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), импедансной спектроскопией и измерением сопротивления на постоянном токе. Методами РФА и ДСК было показано, что в системе (1-x) Bu₄NBF₄-xBu₃MeNBF₄ (0 ≤ x ≤ 1) образуется ряд непрерывных твердых растворов, была построена фазовая диаграмма системы. Для измерения транспортных свойств были спрессованы таблетки из композитов с припрессованными двумя серебряными электродами. Электропроводность измерялась на воздухе по двухэлектродной схеме в диапазоне температур 25-153°C. Экспериментальные данные по проводимости, полученные с помощью Измерителя иммитанса E7-25 хорошо описываются аррениусовыми

зависимостями $\sigma = A \exp(-E_a/kT)$. Для каждой температуры строились годографы импеданса в координатах Найквиста ($-Z'' = f(Z')$). Значения проводимости воспроизводились в циклах нагревания-охлаждения и совпадали с данными, полученными при измерении сопротивления на постоянном токе с помощью прибора Keithley 6485. Результаты исследований транспортных свойств более подробно обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-13-00302.

Список литературы

1. Pringle J.M., Howlett P.C., MacFarlane D.R., Forsyth M. Organic ionic plastic crystals: Recent advances // J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20, № 11. P. 2056–2062.
2. Ulihin A.S., Uvarov N.F. Ionic Conductivity of Composite Solid Electrolytes $(C_4H_9)_4NBF_4-Al_2O_3$ // Russ. J. Electrochem. Pleiades journals, 2021. Vol. 57, № 10. P. 1015–1018.

ФЛИККЕР ШУМ ПРИ ВЗРЫВНОМ ВСКИПАНИИ ЖИДКОСТИ В УСЛОВИЯХ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Брестер А.Е., Швецов Д.А., Павленко А.Н., Жуков В.И.

*Новосибирский государственный технический университет,
630073, Россия, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20
Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1
brester94@gmail.com*

В последние десятилетия уделяется большое внимание изучению флуктуаций (шумов) различных параметров системы, для определения характеристик или состояния системы. Наибольший интерес акцентирован на фликкер шуме, имеющем обратно пропорциональную зависимость спектра мощности от частоты $S \sim 1/f$. Как правило, в литературных данных под $1/f$ шумом понимаются флуктуационные процессы со спектром мощности, пропорциональным $1/f^\alpha$, где показатель степени α изменяется в некоторых пределах. Обратно пропорциональный спектр мощности встречается в различных системах, например, в физических, химических, механических и биологических системах [1–7].

Авторы [8] показали, что спектры пульсаций давления полученные с помощью Фурье-анализа, позволяют установить взаимосвязь между поведением спектральной функции пульсаций давления в различных режимах теплообмена и степенью приближения к критическому тепловому потоку при развитии кризисных явлений. Данные были полученных в процессах испарения/кипения тонких слоев н-додекана.

Данная работа посвящена возможности определения перехода режимов теплоотдачи при взрывном вскипании в горизонтальном слое жидкости по характеру пульсаций давления с помощью анализа спектров мощности пульсаций давления, полученных методом быстрого преобразования Фурье.

Эксперименты проводились на теплообменной вакуумной установке, работающей по принципу термосифона. Подробное описание установки приведено в [9]. В качестве рабочей жидкости в экспериментах использовался н-додекан. Перед началом эксперимента на днище рабочей камеры, которое служило поверхностью нагрева (шероховатость $R_z = 3,2$ мкм), наливали рассчитанное количество рабочей жидкости для создания слоя нужной высоты. Далее жидкость подвергалась дегазации в течение нескольких часов.

В ходе экспериментов регистрировались температуры по толщине обогреваемого днища, давление над слоем жидкости в объеме рабочей камеры, и одновременно проводилась видеосъемка процесса высокоскоростной видеокамерой. Эксперименты проводились при высоте слоя $h = 40$ мм и давлении над слоем $P = 133$ Па.

Как было показано в работе [9] процесс кипения н-додекана при давлении 133 Па характеризуется периодическим взрывным кипением (взрывное вскипание). Продолжительность вскипаний и времени ожидания между ними зависели от плотности теплового потока. С увеличением теплового потока

продолжительность вскипания увеличивалась, а время пауз между ними уменьшалось. При достижении теплового потока несколько больше, чем $8,0 \cdot 10^4$ Вт/м², кипение приобретало постоянный характер.

С помощью быстрого преобразования Фурье были получены спектры мощности пульсации давления от частоты (рис. 1(а-г)). В процессе кипения н-додекана во всем диапазоне изменения тепловых потоков, полученные спектры мощности пульсаций давления имели вид $1/f^\alpha$. Для низких тепловых потоков спектры с $1/f^\alpha$ наблюдались в низкочастотной зоне и имели низкую мощность (рис. 1(а)). При данных тепловых потоках наблюдались конвективные валы и в системе могли появляться низкочастотные флуктуации, которые трудно определить визуально. С увеличением теплового потока режим конвекции сменялся режимом периодического взрывного кипения характеризующийся значительными пульсациями давления. Для данного режима также наблюдались спектры мощности пульсаций давления $1/f^\alpha$ в низкочастотной зоне (рис. 1(б-в)), которые имели примерно на четыре порядка большую мощность, чем спектр (рис. 1(а)). Различие объясняется наличием пульсаций давления имеющих большую амплитуду и низкую частоту образования. При переходе к режиму постоянного взрывного кипения спектры мощности пульсаций давления имели спектры $1/f^\alpha$ в более высокочастотной области, и максимальная мощность наблюдалась в более высокочастотной зоне по сравнению с режимом конвекции и периодического взрывного вскипания. При этом данный спектр имеет характерный пик (стрелка 1 на рис. 1(г)), свидетельствующий о приближении к кризисному режиму [8].

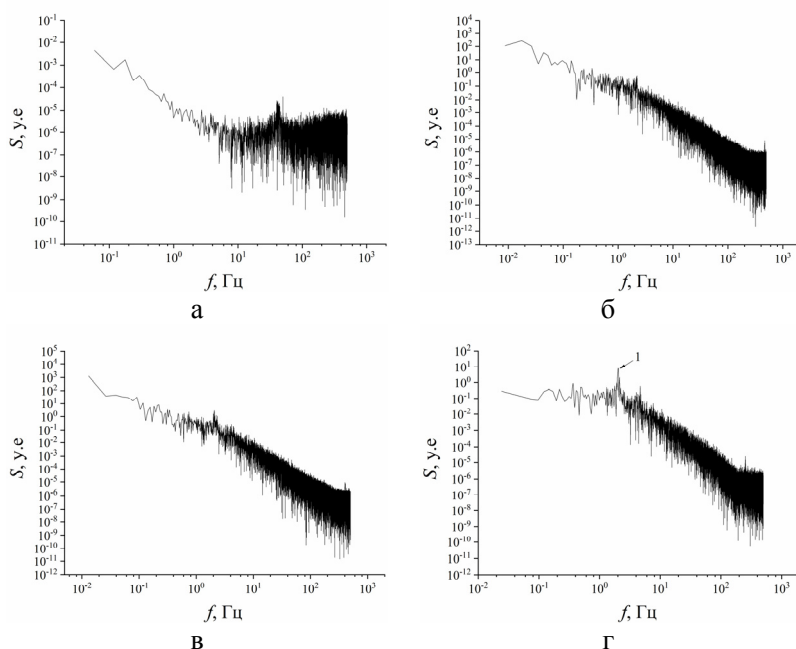


Рис. 1. Спектры мощности пульсации давления S от частоты f , полученные при испарении/кипении н-додекана при высоте слоя 40 мм и рабочем давлении в камере 133 Па: а) тепловой поток, равный $1,8 \cdot 10^3$ Вт/м²; б) $3,3 \cdot 10^4$ Вт/м²; в) $6,7 \cdot 10^4$ Вт/м²; г) $8,5 \cdot 10^4$ Вт/м²

Процессы взрывного вскипания жидкости сопровождаются пульсациями давления, характер которых изменяется в зависимости от теплового потока. Одним из возможных инструментов получения полезной информации из пульсаций давления является анализ спектров мощности пульсаций давления, полученных с помощью Фурье-анализа.

Обработка спектров пульсаций давлений позволяет установить взаимосвязь между поведением спектральной функции пульсаций давления в различных режимах теплоотдачи при взрывном вскипании в горизонтальном слое жидкости.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Список литературы

1. Maneglia Y., Bauza D. On the origin of flicker noise in MOSFET's // Microelectronic Eng. 1999. V. 48. P. 189–192.

2. Kazakov K.A. Quantum theory of flicker noise in metal films // *Physica B: Condensed Matter*. 2008. V. 403. P. 2255–2272.
3. Nicolae I., Miu D., Viespe C. Fourier analysis of SAW resonance frequency variations for improved detection // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019. V. 295. P. 302–307.
4. Parkhutik V., Budnikov E.Y., Timashev S.F. Application of flicker–noise spectroscopy in studies of porous silicon growth and properties // *Mater. Sci. Eng.: B*. 2000. V. 69. P. 53–58.
5. Telesca L., Lasaponara R., Lanorte A. $1/f^\alpha$ fluctuations in the time dynamics of Mediterranean forest ecosystems by using normalized difference vegetation index satellite data // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2006. V. 361. Is. 2. P. 699–706.
6. Vallianatos F., Makris J., Saltas V., Telesca L., Lapenna V. An investigation of the $1/f^\alpha$ long-range fluctuations in short-term time variability of ULF geomagnetic data // *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. 2006. V. 11. Is. 6. P. 745–758.
7. Carlini P., Bizzarri A.R., Cannistraro S. Temporal fluctuations in the potential energy of proteins: $1/f^\alpha$ noise and diffusion // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 2002. V. 165. P. 242–250.
8. Brester A.E., Zhukov V.I., Shvetsov D.A., Pavlenko A.N. Power spectra of pressure pulsations in the processes of evaporation/boiling of a liquid at low pressures // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 2039. Is. 1. P. 012006.
9. Брестер А.Е., Жуков В.И., Швецов Д.А., Павленко А.Н. Определение температурного напора при взрывном вскипании жидкости в условиях пониженного давления // *Энергосбережение и водоподготовка*. 2022. Т.1. №1. С. 40–45.

КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Коротаяева З.А., Булгаков В.В., Бердникова Л.К., Жданок А.А., Самуэль Д.С.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск
E-mail: a-zhdanok@mail.ru*

В промышленных печах до температур 1800 °С в качестве конструкционного и теплоизоляционного материала часто применяют корундовую керамику (огнеупорный бетон). Состоит такая керамика из огнеупорного заполнителя, в качестве которого может применяться электрокорунд, сферический полый корунд (для получения изделий низкой плотности), в качестве вяжущего материала – мелкодисперсный глинозем, роль которого сводится к обеспечению необходимой транспортной и монтажной прочности керамики после твердения и сушки. Для формования изделий добавляется временная связка (органическая (парафин и др.) или неорганическая (например, алюмофосфатная)). Однако, применение связки имеет свои недостатки: отливки на парафине при температурах выше его температуры плавления теряют прочность и размягчаются, поэтому возможно не только разрушение образцов, но и их деформация; фосфатная связка, которую вводят для уплотнения или упрочнения изделий, содержит до 3% P₂O₅, которая несколько снижает огнеупорные свойства керамики, сопротивление ползучести и прочность при разрыве. В связи с этим, является актуальным получение вяжущего материала, который позволил бы отказаться от временных связок, что в конечном итоге должно привести к улучшению режимов сушки и обжига, эксплуатационных характеристик изделий и упрощению технологии.

Цель данной работы заключается в разработке вяжущего материала с использованием механохимического метода, позволяющего получать образцы корундовой керамики высокой плотности.

Вяжущий материал (связку) получали из смеси оксида алюминия (Al₂O₃, ТУ 6-09-426-75) и оксихлорида циркония (ZrOCl₂·8H₂O, ТУ 6-09-3677-74), подвергнутой мехобработке (МО) в центробежной планетарной мельнице.

После МО для образцов связки определяли удельную поверхность (S_{уд}) методом тепловой десорбции аргона. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Удельная поверхность и условия получения образцов связки

№	Состав связки, мас. ч		Условия МО		S _{уд} , м ² /г	Размер частиц, нм
	Al ₂ O ₃ ,	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Тип мельницы	Время помола, мин		
1	10	-	АГО-2	3	6,3	238
2	10	1	АГО-2	1,5	7,0	214
3	100	10	АГО-3	2	4,4	341
4	150	15	АГО-3	3	8,2	183
5	100	10	АГО-3	2	1,2	1250
6	100	10	АГО-3	6	5,5	273

В табл. 1 образцы 1 и 2 приготовлены с использованием оксида алюминия, предварительно прогретого при 1300 °С 4 часа. После термообработки (ТО) удельная поверхность была 4,0 м²/г. Удельная поверхность при МО в АГО-2 оксида алюминия без добавок достигает 6,3 м²/г за время обработки 3 мин (образец 1), тогда как с добавкой ZrOCl₂·8H₂O, примерно того же значения (7,0 м²/г) можно достичь за время обработки 1,5 мин (образец 2).

Образцы 3 и 4 приготовлены с использованием оксида алюминия, предварительно прогретого при 1300 °С 4 часа и добавки соли. После ТО удельная поверхность оксида алюминия была 4,7 м²/г. Наибольшее увеличение удельной поверхности (образец 4) наблюдается при совместной обработке с ZrOCl₂·8H₂O до 8,2 м²/г (АГО-3, 3 минуты).

Образцы 5 и 6 приготовлены из оксида алюминия, прогретого в горне при 1630 °С. После ТО удельная поверхность была 0,6 м²/г. Обработка в мельнице АГО-3 с ZrOCl₂·8H₂O до 6 мин дает увеличение удельной поверхности до 5,5 м²/г.

Наилучшие эксплуатационные характеристики образцов огнеупоров, предварительно синтезированных для сравнительного исследования, были получены на связке состава 4 (табл. 1). Несмотря на то, что средний размер частиц для составов 1 и 2 сравним с наилучшими образцами, этих частиц, видимо, недостаточно, так как свойства образцов, приготовленных на этих связках намного хуже.

Для дальнейших исследований использовали связку состава 4. Связку смешивали с электрокорундом в качестве наполнителя (размер частиц 0-500 мкм, ТУ 3988-064-0224450-94), добавляли воду или 0,1 н раствор соляной кислоты, формовали изделие методом статического прессования или виброформования. При исследовании методов формования было обнаружено, что вибрационный метод позволяет получать более качественные образцы без расслоения и трещин. Лабораторные образцы в виде цилиндров получали методом виброформования (при диаметре 20 мм необходим пригруз 4 кг). Образцы подвергали ступенчатой сушке: вначале при комнатной температуре в течение 24 часов, затем выдерживали при 50-100 °С несколько часов до полной потери массы. Далее образцы отжигали в засыпке при T=1250 °С в течение 4 часов.

В табл. 2 представлены составы и свойства образцов огнеупоров, полученных на основе электрокорунда с применением комплексной связки.

Таблица 2. Состав и свойства образцов огнеупоров с применением связки

№	Состав сухой смеси, мас.%		Формовочная влажность, %	Плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
	Электрокорунд	Связка			
1	73	27	9,5	2,84	110±5,5
2	73	27	9,7	2,85	126±6,3
3	73	27	9,91	2,83	126±3,8
4	71	29	6,0	2,57	44±1,3
5	71	29	8,7	2,60	38±1,2
6	75	25 (оксид алюминия без добавок)	10	2,92	44±1,6

Прочность образцов зависит от формовочной влажности: при недостаточной влажности трудно получить высокую плотность. Прочность также зависит от количества связки. Максимальная прочность (126 МПа) была получена для составов 2 и 3 (табл. 2).

С добавкой оксихлорида циркония прочность изделий увеличивается в некоторых случаях более, чем в 2,5 раза, по сравнению с образцом, приготовленным на одном оксиде алюминия.

Для определения срока службы огнеупоров были получены лабораторные образцы в форме диска размером 140x10 мм. Эксперименты проводили в проточной печи, один термический цикл при температуре 1650 °С в токе водорода составляет 12 часов. Образцы подвергали обжигу в течение 14 циклов. Образцы с добавкой оксихлорида циркония (состав 3) выдержали 14 циклов без изменений.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП по Соглашению 075-15-2021-1359 от 13.10.2021г. (Внутренний номер 15.СИН.21.0015), а также Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № FWUS-2021-0004).

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕДИ

**Толочко Б.П., Жданок А.А., Кузнецов В.А., Коротаяева З.А.,
Бердникова Л.К., Михайленко М.А., Степанова Н.В.**

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск*

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

E-mail: a-zhdanok@mail.ru

Медь стоит на втором месте (после алюминия) по объему производства среди цветных металлов; ее сплавы находят широкое применение в приборостроении, литейном производстве, двигателестроении. Как известно, улучшения механических свойств медных сплавов достигают измельчением первичного зерна отливки и изменением размеров кристаллизующихся фаз. Для этого в расплав вводят добавки (0.02–0.1%) тугоплавких металлов, которые образуют интерметаллиды – дополнительные центры кристаллизации. Большое количество теоретических и практических работ посвящено

модифицированию меди и различных медных сплавов смесью РЗМ (misch-металлом), в результате чего образуется более равноосная и более мелкая структура зерна, что приводит к повышению прочностных и пластических свойств меди. Кроме этого, в последнее время появилось довольно большое количество работ (в России и за рубежом) по упрочнению меди различными углеродными волокнами (нанотрубками, фуллеренами в количестве 0.0001-0.5 мас.%) по технологии порошковой металлургии. Менее известны способы получения композиционных материалов системы медь–УНТ (углеродные нанотрубки) при использовании литейных технологий. Цель работы – исследование влияния модификаторов, содержащих нанотрубки, на термостойкость меди, полученной методом литья.

Методика экспериментов и применяемые материалы. Объекты для исследования: медь марки М1 и литые образцы, полученные из этой меди (немодифицированный и с добавками модификатора, содержащего многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) в медной матрице). МУНТ (рис. 1, а) обрабатывали с порошком меди (ПМС-1) в соотношении 5 : 95 в центробежной планетарной мельнице АГО-3. Затем получали лигатуру: порошковую смесь разбавляли в 5 раз медью и сплавляли до однородного состояния. Концентрация МУНТ в лигатуре (медной матрице) – 1 мас.%.

Модифицирование меди проводили в ковше (образец 1) и печи (образец 2), для сравнения отливали контрольный образец 3 без модификатора. Металл заливали в песчаную форму, которая представляет систему из стояка посередине и нескольких цилиндров (для получения достоверных данных – не менее трех) длиной 150 мм и диаметром 30 мм. Заливка металла (1200°C) производится в центральную часть (стояк), откуда металл сифонной заливкой (снизу-вверх) поступает в другие цилиндрические отделы; масса металла в форме 1500 г. Далее полученные заготовки используют для проведения различных испытаний. Номера образцов, состав и концентрация модификаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав, концентрация модификаторов

Образцы меди	Модификатор		
	Состав модификатора	Состав активной фазы	Количество активной фазы, мас.%
1	МУНТ–Cu	МУНТ	0.033
2	МУНТ–Cu	МУНТ	0.230
3	К	-	0

Для исследований микроструктуры и термической коррозии были отрезаны шайбы толщиной 10 мм. Образцы шлифовали с последовательным использованием кругов КЕМЕТ (251, 76, 15 мкм), полировального круга NLH-M (6 мкм, и соответствующей алмазной суспензии aguapol-P). Термическую обработку (ТО) литых образцов проводили при 500°C в течение 8 часов на воздухе. Твердость по Бринеллю, НВW, определяли с использованием системы для измерения твердости EMCO-TEST DuraScan 50 G5 по среднему значению из 30-35 измерений (применяли шарик диаметром 2.5 мм и нагрузку в 31.25 кг). Микроструктурные исследования проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) и микроскопов Hitachi (Япония) TM1000 и 3400S, снабженного приставкой рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) Inca (Oxford Instruments, Великобритания) с возможностью исследования пространственного распределения элементов. Травление проводили 11% раствором HNO₃.

Исследование лигатуры состава МУНТ–Cu. В результате обработки смеси МУНТ и порошка меди в активаторе нанотрубки равномерно покрывают поверхность металлических частиц (рис. 1, б).

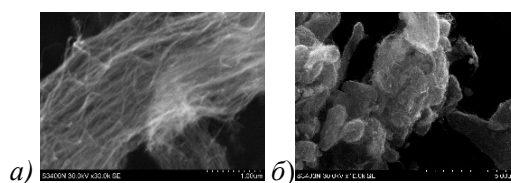


Рис. 1. Электронные микрофотографии: а) МУНТ; б) порошковая смесь (МУНТ+Cu)

Результаты исследования медной лигатуры после химического травления (электронная микрофотография и РФА распределения сигнала углерода в лигатуре по выделенной линии) представлены на рис. 2.

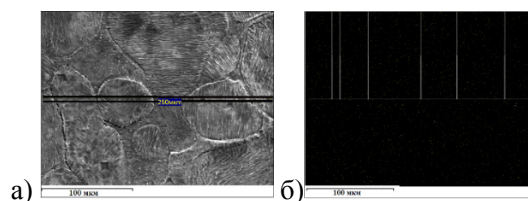


Рис. 2. Медная лигатура: а) электронная микрофотография; б) распределение сигнала углерода по выделенной линии

Согласно этим данным нанотрубки распределяются довольно равномерно в лигатуре и расположены по границам зерен.

Исследование литых образцов. Результаты исследования твердости по Бринеллю до и после термообработки даны в таблице 2.

Таблица 2. Свойства литых образцов меди

Образцы меди	Свойства			
	Без ТО	ТО 500°C, 8 часов		
	Твердость, HBW / ст. отклонение	Твердость, HBW / ст. отклонение	Изменение твердости, %	Изменение (увеличение) массы, %
1	45.82 / 1.97	37.66 / 2.35	12.2	7.20
2	49.72 / 4.05	38,55 / 2.30	12.9	7.37
3	59.47 / 9.86	44.26 / 1.57	13.4	3.15

После термообработки твердость всех образцов снижается в пределах 12.2-13.4%. Твердость модифицированных образцов (45.82-49.72 HBW) меньше, чем твердость контрольного образца (59.47 HBW), но стандартные отклонения твердости от средних значений для модифицированных образцов в 2.4-5 раз меньше, чем у контрольного образца, что может служить доказательством того, что нанотрубки способствуют более равномерной кристаллизации расплава. Данные SEM подтверждают, что модифицированные образцы сохранили структуру, подобную структуре лигатуры (рис 3, образцы 2, 3). Несмотря на то, что наименьшее изменение массы (табл. 2) наблюдается для контрольного образца 3 – на 3.15% (для модифицированных образцов – на 7.20-7.37%), наибольшей термической деструкции подвергся контрольный образец (рис. 3, образец 3). Термическая коррозия в немодифицированном материале протекает преимущественно по границам зерен, тогда как для модифицированных характерна равномерная коррозия, о чем свидетельствуют ступеньки на границах зерна. Вероятно, это связано с тем, что модифицирование привело к образованию структуры с равномерно распределенными равноосными зернами.

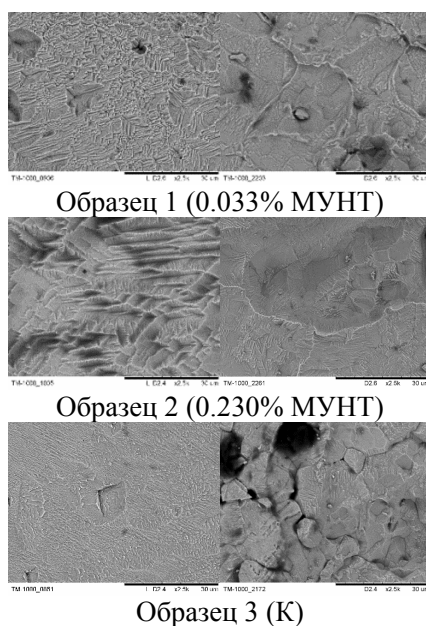


Рис. 3. Электронные микрофотографии литых образцов меди: слева – без ТО; справа – после ТО

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП по Соглашению 075-15-2021-1359 от 13.10.2021г. (Внутренний номер 15.СИН.21.0015), а также Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № FWUS-2021-0004).

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ГИДРОКСИАПАТИТА ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ CU

Булина Н. В., Винокурова О. Б., Еремина Н. В., Чайкина М. В.

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: bulina@solid.nsc.ru

Гидроксиапатит (ГАп) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ широко используется в различных областях медицины и является материалом для создания биосовместимых керамических изделий, композитов, наполнителей костных дефектов, медицинских цементов и покрытий имплантатов [1–3]. Известно, что структура ГАп (рис.1) обладает широкой возможностью замещений и образований твердых растворов. Допирование ГАп ионами меди способно придать материалам на его основе антибактериальные свойства, которые смогут предотвратить воспаление и стимулировать рост новой костной ткани, что очень важно для использования в хирургии [4].

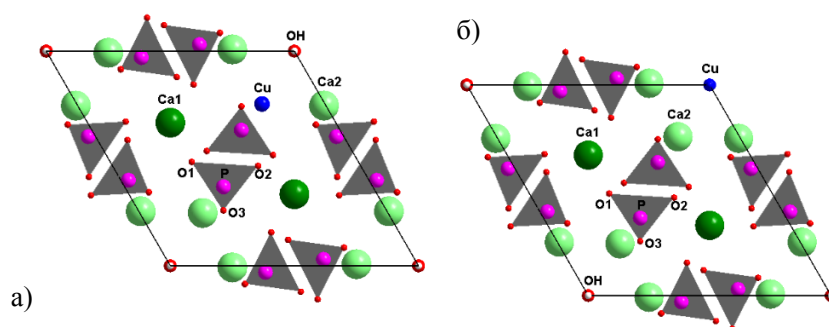


Рисунок 1 – Структура ГАп с замещением катиона кальция (а) и гидроксильной группы (б) на катион меди. Проекция вдоль оси *c*.

Целью представленной работы являлось исследование термостабильности гидроксиапатита допированного ионами меди для определения возможностей его применения в изготовлении керамических изделий медицинского назначения, где в технологическом процессе применяется термообработка.

Исходными компонентами для синтеза ГАп-Сu были: безводный кальций гидроортофосфат CaHPO_4 , отожженный кальция оксид CaO и оксид меди CuO . Соотношение компонентов для синтеза медь-замещенного гидроксиапатита брали в соответствии с реакциями 1 - 3, приведенными в таблице 1. В замещенных образцах количество допанта (CuO) добавляли исходя из предположения о том, что ионы меди замещают ионы кальция ($0.5\text{Cu}-\text{Ca}$) или гидроксильную группу ($0.5\text{Cu}-\text{OH}$).

Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), высокотемпературной *in-situ* дифрактометрии и ИК-спектроскопии.

В соответствии с данными РФА рефлексы, присутствующие на дифрактограммах всех образцов, относятся к фазе ГАп (карточка PDF 10-73-8417), что указывает на монофазность полученных образцов. Отсутствие каких-либо рефлексов примесных фаз подтверждает получение ожидаемых веществ в соответствии с заданными реакциями (табл.1).

Таблица 1. Реакции механохимического синтеза

№	Реакции	Ca/P	(Ca+Cu)/P	
1	$6\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaO} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	1.67	0Cu
2	$6\text{CaHPO}_4 + 3.5\text{CaO} + 0.5\text{CuO} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.58	1.67	0.5Cu-Ca
3	$6\text{CaHPO}_4 + 3.5\text{CaO} + 0.5\text{CuO} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	1.75	0.5Cu-OH

ИК спектры синтезированных образцов идентичны, на них наблюдаются полосы поглощения, соответствующие структуре ГАп. Для фосфат-иона: 572, 602, 960, 1048, 1089 cm^{-1} ; для OH группы: 3573 и 630 cm^{-1} . Поскольку интенсивность полос поглощения гидроксильной группы одинакова, как для образцов содержащих ионы меди, так и для образца стехиометрического ГАп, можно предположить, что ионы меди в допированных образцах не замещают гидроксильные группы, а занимают позиции ионов кальция. Соответственно, для образца 0.5Cu-Ca реакция выполняется так, как и предполагалось (табл. 1), а синтез образца 0.5Cu-OH, где подразумевалось замещение гидроксильной группы (табл. 1), прошел не в соответствии с заданной реакцией. Соотношение (Ca+Cu)/P для образца 0.5Cu-OH превышает значение 1.67 (табл. 1), необходимое для формирования структуры ГАп. ИК спектр образца 0.5Cu-OH содержит больше карбонат-иона (полосы 1422, 1477 cm^{-1}), чем остальные образцы. Таким образом, в образце 0.5Cu-OH для достижения значения (Ca+Cu)/P=1.67 недостаток фосфатных ионов компенсируется ионами карбоната из воздуха так, что (Ca+Cu)/(P+C)=1.67. Таким образом, после 30 минут механохимической обработки смесей по реакциям (2) и (3) в обоих случаях формируется структура Cu-

замещенного ГАп с локализацией ионов меди в положении ионов кальция. Следовательно, вариант замещения гидроксильной группы катионами меди при механохимическом синтезе не реализуется.

Исследования синтезированных образцов методом высокотемпературной *in-situ* дифрактометрии показали, что при нагревании до 1200 °С они ведут себя по-разному. Образец незамещенного ГАп стабилен во всем исследованном температурном интервале. С ростом температуры увеличивается интенсивность рефлексов, уменьшается их полуширина, что указывает на рост кристаллитов в процессе нагрева образца. Рефлексы примесных фаз отсутствуют.

В случае образца 0.5Cu-Са, в котором допант вводился из предположения замещения ионов кальция, термостабильность материала резко падает. При 700 °С выделяется оксид меди CuO, который присутствует в образце до 1000 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к исчезновению рефлексов CuO на дифрактограмме. Следовательно, при температуре 1000 °С происходит обратная диффузия ионов меди в решетку фосфата кальция. Кроме того, при 800 °С происходит выделение большого количества другой примесной фазы – β -Ca₃(PO₄)₂, концентрация которой растет с ростом температуры.

Из полученных данных следует, что ионы меди, введенные в образец из предположения замещения ионов кальция (см. табл.1), после синтеза действительно занимают позиции ионов кальция, формируя структуру замещенного гидроксиапатита. Данная структура устойчива до температуры 600 °С. При 700 °С ионы меди начинают покидать решетку ГАп, оставляя на своих местах (позиции ионов кальция) вакансии, и формируют фазу CuO. Максимальная концентрация CuO в образце 0.5Cu-Са наблюдается при 800 °С, следовательно, максимальное количество вакансий должно наблюдаться так же при данной температуре. Наличие вакансий стимулирует локальные структурные преобразования в фазу β -Ca₃(PO₄)₂. При дальнейшем увеличении температуры концентрация β -Ca₃(PO₄)₂ растет, однако концентрация CuO падает до полного исчезновения при 1100 °С. Следовательно, наблюдается обратная диффузия ионов меди в структуру фосфатов кальция.

В *in-situ* дифрактометрическом эксперименте образца 0.5Cu-ОН выделение оксида меди начинается при меньшей температуре – 600 °С. Однако проявления рефлексов фазы β -Ca₃(PO₄)₂ не наблюдается. Связано это с тем, что в образце 0.5Cu-ОН ионы меди введены в сверхстехиометрическом количестве (как добавка к реагентам, используемым для реакции 1), поэтому дефицита ионов кальция в данном образце не наблюдается (Са/Р=1.67) и структура ГАп является термически устойчивой в исследуемом диапазоне температур, как и образец 0Cu. При температуре 1000 °С в образце 0.5Cu-ОН наблюдается уменьшение содержания CuO, что совпадает с поведением образца 0.5Cu-Са. Следовательно, ионы меди в 0.5Cu-ОН при высоких температурах также возвращаются в кристаллическую структуру ГАп вероятнее всего в гидроксильный канал, содержащий вакансии ОН-групп при данных условиях.

Таким образом, на основании анализа данных фазового состава допированных образцов, синтезированных в соответствии с тремя различными реакциями, а также анализа данных РФА *in-situ* и ИК-спектроскопии можно сделать вывод о том, что ионы допирующей добавки при механохимическом синтезе занимают преимущественно позиции ионов кальция в структуре формирующегося материала. Термическая устойчивость образцов стехиометрического ГАп и ГАп допированного ионами меди при нагревании до 1200 °С не одинакова. Образец незамещенного ГАп стабилен во всем температурном интервале. Устойчивость образцов 0.5Cu-Са и 0.5Cu-ОН существенно ниже. Уже при температурах 600 – 800 °С в них начинают происходить фазовые и структурные изменения, что в конечном итоге может оказать значительное влияние на свойства используемого материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект № 121032500064-8. Авторы выражают благодарность коллегам ИХТТМ СО РАН.

Список литературы:

1. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates (CaPO₄): occurrence and properties. Prog. Biomater. 2016, 5, 9–70.
2. Mucalo, M. Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications. Woodhead Publishing Limited: Waltham, MA, USA, 2015, pp. 1-364.
3. Kenny, S. M.; Buggy, M. Bone cements and fillers: a review. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2003, 14, 923.
4. Pogosova M.A., Provotorov D.I., Eliseev A.A., Kazin P.E., Jansen M. Dyes Pigments, 2015, 113, 96.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Рыбкина А.С., Воробьева А. Е., Головахин В.В., Брестер А.Е., Баннов А.Г.

Новосибирский государственный технический университет
anastasiya.rybkina@mail.ru

На протяжении многих лет многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), применение которых не ограничивается одной определенной отраслью, используются в научных исследованиях. Исключительные механические, оптические и тепловые свойства МУНТ вдохновили ученых и инженеров для их тестирования в широком спектре потенциальных применений [1].

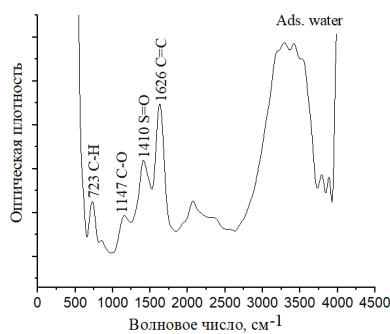
Несмотря на выдающиеся свойства МУНТ, трудно синтезировать углеродные нанотрубки с поверхностными характеристиками, необходимыми для каждого конкретного применения (например, обладающие высоким сродством к полимерным матрицам в нанокompозитах или хорошей биосовместимостью). Поэтому модификация МУНТ часто является необходимой манипуляцией при создании материалов с улучшенными поверхностными и объемными свойствами. Основным способом модификации МУНТ является функционализация поверхности углеродных нанотрубок за счет окисления.

Согласно литературным данным [2], первоначально окисление начинается на концах трубок, где распределение пятиугольников влечет за собой наибольшую деформацию решетки, что приводит к разрыву МУНТ. Поскольку в структуре нанотрубок преобладает высокая кривизна, боковые стенки также подвергаются деформации и атаке при длительном окислении.

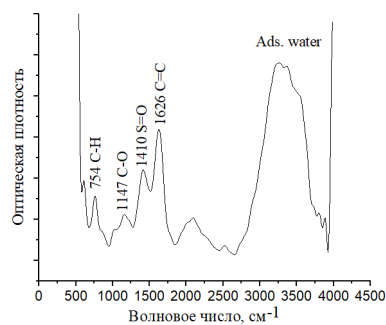
Исследования, проведенные Шаффером и др. показали, что поверхностные группы на обработанных кислотой МУНТ состоят в основном из фенольных, карбоксильных и лактонных групп. [3]

Целью работы является исследование электрохимической модификации углеродных нанотрубок за счёт функционализации поверхности кислородсодержащими группами.

В данной работе проводилось исследование по модификации (окисления) поверхности многослойных углеродных нанотрубок (маркировка образца далее «МУНТ-4060») с помощью электрохимической обработки. Перед обработкой фракцию образца МУНТ-4060 с размером частиц, не превышающим 100 мкм, просеивали через сито с ячейкой 100 мкм. В качестве катода использовали ячейку из нержавеющей стали марки AISI 316, куда помещали исследуемый образец. В качестве анода использовали пластину из свинца. Модификацию поверхности МУНТ-4060 проводили в разбавленном растворе кислоты (H_2SO_4 0,1 н). Начальная температура раствора 23°C. Время обработки составило 1 ч. при постоянном токе в 2,5, 2,0, 1,0 и 0,5 А, в процессе температура раствора повышалась и достигала не более 70°C. После выдержки в растворе активации образцы МУНТ-4060 фильтровали и промывали дистиллированной водой, далее образцы сушили при 100 °С в течении 12 ч и использовали для проведения дальнейших исследований.



а



б

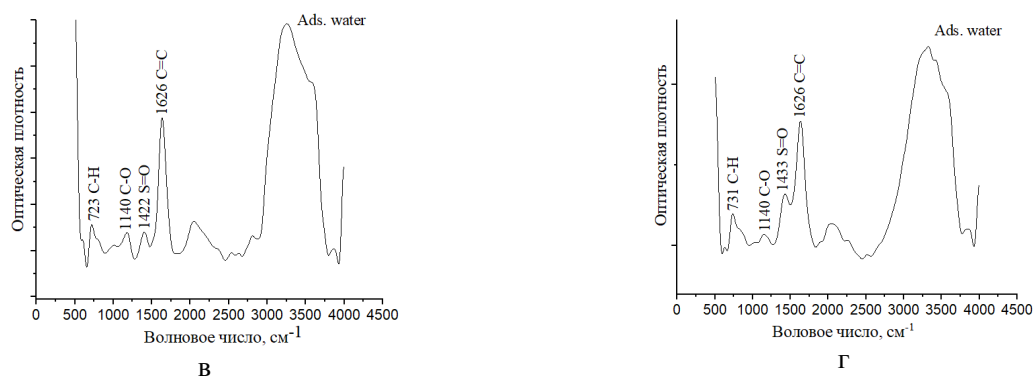


Рис. 1. Спектры поглощения для электрохимически обработанного МУНТ-4060 в 0,1 н растворе H_2SO_4 : а) при силе тока 2,5 А; б) при силе тока 2,0 А; в) при силе тока 1,0 А; г) при силе тока 0,5 А.

Наличие функциональных групп, образовавшихся на поверхности электрохимически обработанных образцов МУНТ-4060, определяли с помощью ИК-Фурье спектроскопии. На рис. 1 показаны сглаженные спектры образцов, обработанных в 0,1 н растворе H_2SO_4 при силе тока 0,5-2,5 А. Проанализировав полученные спектры, можно установить наличие четырех основных полос поглощения. Определенному диапазону волнового числа соответствуют колебания различных функциональных групп. Так, при 723-754 cm^{-1} наблюдаются колебания С-Н связи, при 1140-1147 cm^{-1} колебания соответствуют связи С-О, при 1410-1433 cm^{-1} наблюдаются колебания связи S=O, а при 1626 cm^{-1} – колебания С=C связей. Данные результаты подтверждают наличие различных функциональных групп на поверхности электрохимически обработанных образцов МУНТ-4060.

Кроме того, подтвердилось наличие сульфатной группы, что благоприятно влияет на свойства данных образцов вследствие значительного увеличения полярности поверхности. Похожие результаты были получены авторами [3], где показана возможность эффективного карбоксилирования МУНТ в смеси азотной и серной (3:1) кислот при комнатной температуре, с образованием, в том числе серосодержащих функциональных групп.

Таким образом, при электрохимической модификации МУНТ повышается сродство их поверхности к различным растворителям и полимерным матрицам. Данный метод является предпочтительным вследствие низких концентраций растворов окислителя, благодаря чему снижается расход окислителя и токсичность раствора по сравнению с химическими методами.

Список литературы

1. I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Nitric Acid // Carbon. 2005. V. 43. p. 3124 – 3131.
2. Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle et al. The Surface Acidity of Acid Oxidised Multi-walled Carbon Nanotubes and the Influence of In-situ Generated Fulvic Acids on their Stability in Aqueous Dispersions // Carbon. 2009. V. 47. p. 73 – 79.
3. T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. Dai Chemistry of Carbon Nanotubes // Aust. J. Chem. 2003. V. 56. p. 635 – 651.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Воробьева А.Е., Рыбкина А.С., Головахин В.В., Брестер А.Е., Баннов А. Г.

Новосибирский государственный технический университет
anastas1304@mail.ru

В настоящее время нановолокнистый углерод (НВУ) привлекает учёных благодаря своим уникальным термическим, электрическим, сорбционным и механическим свойствам. Ввиду низкой стоимости НВУ все чаще используется в механике, электронике и катализе [1].

Однако НВУ не может свободно диспергироваться в большинстве растворителей, что значительно ограничивает его применение, поскольку введение его в некоторые материалы (например, полимерные композиты) требует создания суспензий. НВУ имеет неполярную поверхность, которая не позволяет образовывать прочные адгезионные связи с различными материалами [2]. Эти проблемы могут быть решены благодаря электрохимической модификации НВУ. Данный способ незначительно изменяет степень разупорядоченности углеродного наноматериала. Вместе с тем, в структуру НВУ вводятся кислородсодержащие функциональные группы, делая поверхность полярной, улучшая смачиваемость. Согласно литературным данным [3], электрохимическая обработка, кроме образования кислородсодержащих функциональных групп на поверхности НВУ, может применяться также для избирательного присоединения конкретных функционалов к поверхности материала, что может расширить области применения НВУ.

Работа посвящена исследованию электрохимической модификации нановолокнистого углерода за счёт функционализации поверхности кислородсодержащими группами.

В данной работе проводилось исследование модификации (функционализации) поверхности нановолокнистого углерода (структура вложенных конусов, маркировка образца далее «НВУ-1») (рис. 1) с помощью электрохимической обработки. Обработку поверхности НВУ-1 проводили в разбавленной кислоте H_2SO_4 (0,1 н). Перед активацией образцы НВУ-1 просеивали через сито с ячейкой 100 мкм (для обработки использовали фракцию с частицами <100 мкм). Начальная температура раствора активации составляла $\pm 23^\circ C$, в процессе температура раствора возрастала, но не превышала $80^\circ C$. Исходный образец находился в ячейке из сетки (нержавеющая сталь AISI 316), которая выступала в качестве анода, а пластина из свинца в качестве катода. В процессе обработки сила тока поддерживалась постоянной и варьировалась от 0,5-2,5 А. Время обработки НВУ-1 составило 1 ч. После электрохимической обработки образцы НВУ-1 фильтровали и промывали дистиллированной водой, далее сушили при $100^\circ C$ в течении 12 ч.

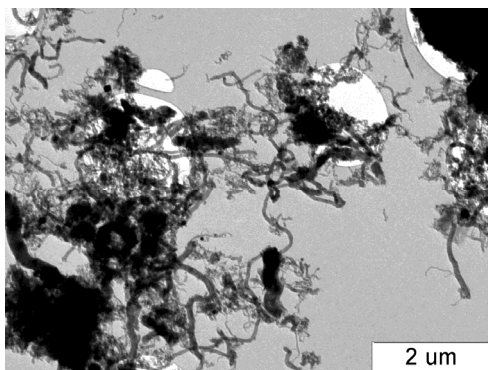


Рис. 1. Микроснимок НВУ-1, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии

Наличие функциональных групп, образовавшихся на поверхности модифицированного образца НВУ-1, определяли с помощью ИК-Фурье спектроскопии. На рис. 2 показаны сглаженные спектры образцов, обработанных в 0,1 н растворе H_2SO_4 при силе тока 0,5-2,5 А. Спектры показали три основные полосы поглощения. При $1156-1178\text{ см}^{-1}$ колебания соответствуют функциональной группе С-О, при $1402-1433\text{ см}^{-1}$ наблюдались колебания группы S=O, а при 1626 см^{-1} – колебания группы С-С=C-С. Уточним, что в спектре исходного образца отсутствовали колебания групп S=O и С=O.

Результаты ИК-Фурье спектроскопии подтверждают наличие различных функциональных групп на поверхности электрохимически модифицированного НВУ-1. Кроме того, подтвердилось наличие сульфатной группы, что значительно увеличивает химическую активность данных образцов. Похожие результаты были получены авторами [3], которые проводили оценку различных методов окислительной обработки углеродных нановолокон (УНВ). Сравнивались образцы УНВ, химически обработанные в 6 М растворе HNO_3 и электрохимически обработанные в 0,1 н растворе H_2SO_4 . По результатам исследования электрохимически обработанного образца УНВ также видно наличие различных функциональных групп на поверхности образца, в том числе сульфатных.

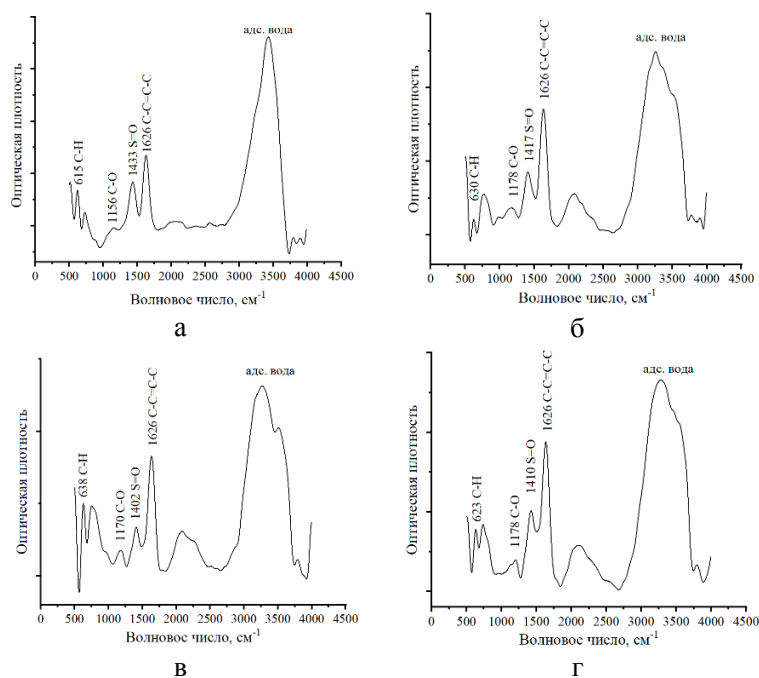


Рис. 2. ИК-Фурье спектры образцов электрохимически обработанного НВУ-1 в 0,1 н растворе H₂SO₄: а) при силе тока 2,5 А; б) при силе тока 2 А; в) при силе тока 1 А; г) при силе тока 0,5 А

Таким образом, в настоящей работе произведена функционализация образцов нановолокнистого углерода электрохимическим методом в 0,1 н растворе H₂SO₄. Показано наличие кислородсодержащих функциональных групп на поверхности после электрохимической обработки, что приводит к увеличению полярности поверхности образцов. Стоит отметить, что данный способ является более экономичным, быстрым и менее токсичным за счет использования низких концентраций растворов окислителей по сравнению с химическими методами обработки, что делает его более предпочтительным.

Список литературы

1. Zhou J.H., Sui Z.J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.C., Yuan W.K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR // Carbon. 2007. V. 45. P. 785–796
2. Yoon C.M., Long D., Jang S.M, Qiao W., Ling L, Miyawaki J., Rhee C.K, Mochida I., Yoon S.H. Electrochemical surface oxidation of carbon nanofibers // Carbon. 2011. V. 49 P. 96–105.
3. Баннов А.Г., Варенцов В.К., Городилова Е.В., Кувшинов Г.Г. Оценка различных методов окислительной обработки нановолокнистого углерода // Современные техника и технологии. 2010. Т. 3. С. 313-314.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОСУЛЬФАТА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н., Уваров Н.Ф.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский Государственный Технический Университет*

Свойства солей замещенного аммония, в том числе электротранспортные и термодинамические характеристики, изучены крайне незначительно. Для этих соединений общеизвестны в основном структурные характеристики при нормальных условиях, а также температуры плавления. Как правило, увеличение длины углеродной цепи в алкильной группе приводит к снижению температуры плавления и

изменению симметрии элементарной ячейки с орторомбической на моноклинную. Между тем, в ряде солей замещенного аммония обнаружены высокопроводящие фазы при относительно низких температурах.

Данная работа посвящена изучению термодинамических и электротранспортных свойств гидросульфата тетрабутиламмония, Bu_4NHSO_4 . Показано, что соединение стабильно вплоть до температуры 270°C , после чего наблюдается его медленное разложение. Определена энтальпия плавления соли (165°C) составляющая -48.4 Дж/г. Показано, что электропроводность Bu_4NHSO_4 изменяется в широком диапазоне: от 10^{-8} См/см при 60°C до 10^{-2} См/см при 180°C в расплаве, и при $50-125^\circ\text{C}$ следует Аррениусовской зависимости с энергией активации проводимости 0.8 эВ. Наиболее важным фактором, влияющим на проводимость исследуемого соединения, являются особенности его кристаллической структуры, в которой сульфатные тетраэдры связаны в изолированные димеры сильными водородными связями. Сильные водородные связи и большие расстояния между димерами в структуре соли препятствуют образованию проводящих путей и приводят к низким величинам протонной проводимости в низкотемпературной фазе. Проведено сравнительное исследование электротранспортных и термодинамических свойств Bu_4NHSO_4 , Et_4NHSO_4 и Me_4NHSO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-13-00302.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СИНТЕЗА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕТУЛИНА С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Мызь С.А., Политов А.А., Кузнецова С.А., Шахтшнейдер Т.П.

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

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

E-mail: shah@solid.nsc.ru

Бетулин, луп-20(29)-ен-3 β ,28-диол, экстрагированный из коры березы, проявляет различные виды фармакологической активности, включая противовирусную, противоопухолевую и др. [1]. Однако бетулин мало растворим в воде, что существенно ограничивает его биодоступность. Ранее [2, 3] нами механохимической обработкой в присутствии небольших количеств растворителя были получены смешанные кристаллы бетулина с дикарбонowymi кислотами, которые проявили повышенную скорость растворения бетулина. Было показано, что сокристаллы бетулина с адипиновой и субериновой кислотами могут быть получены и при нагревании физических смесей компонентов до расплавления кислоты. Взаимодействие с дикарбонowymi кислотами при нагревании должно сопровождаться изменением морфологии кристаллов бетулина. С другой стороны, изменение морфологии кристаллов может указывать на изменение кристаллической формы бетулина, что приводит, в свою очередь, к изменению физико-химических свойств бетулина, в том числе скорости растворения и растворимости.

Целью работы было изучение морфологических изменений при нагревании бетулина в присутствии дикарбонowych кислот. Для исследования были взяты адипиновая и субериновая кислоты. Молекулярные структуры бетулина и кислот приведены на рис. 1.

В работе использовали бетулин, полученный по технологии, разработанной в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск). Адипиновая кислота (Riedel-de Haen AG, Швейцария) и субериновая кислота (ОАО «Реахим», Россия) были использованы без дополнительной очистки.

Для получения смешанных кристаллов механохимическим методом смеси бетулина с кислотами в молярном соотношении 1:1 измельчали в шаровой мельнице SPEX 8000 (CertiPrep Inc., США), как описано в [2, 3]. Физические смеси бетулина с кислотами (1 : 1, мол.) готовили простым перемешиванием порошков компонентов.

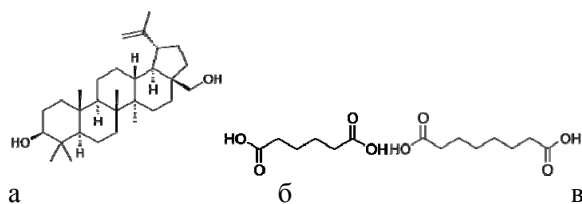


Рис. 1. Молекулярные структуры бетулина (а), адипиновой (б) и субериновой (в) кислот

Бетулин или его смеси с кислотами нагревали в термокамере до определенной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 5-10 минут. Морфологию полученных образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе ТМ-1000 Hitachi (Япония). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), CuK α -излучение, $2\theta=5-70^\circ$. Для высокотемпературных измерений использовали камеру НТК 1200N (Anton Paar, Австрия). Образец помещали в корундовый носитель и нагревали на воздухе со скоростью 0,2 °C/с, выдерживая при каждой выбранной температуре в течение 10 минут.

Установлено, что в случае смеси бетулина с адипиновой кислотой, нагретой до 110-120°C, морфология кристаллов бетулина отличается от морфологии нагретого чистого бетулина: вместо игольчатых наблюдаются пластинчатые кристаллы (рис. 2).

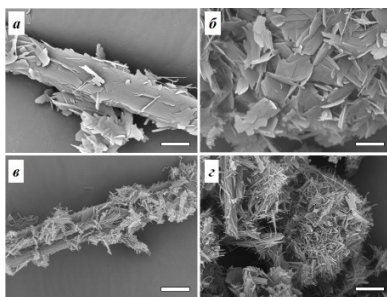


Рис. 2. СЭМ-изображения бетулина после нагревания до 120°C в смеси с адипиновой кислотой (а, б) в сравнении с бетулином в чистом виде (в, г). Размер масштабного отрезка - 10 мкм

На рентгеновских дифрактограммах (рис. 3а) видно, что при нагревании смеси бетулин-адипиновая кислота исчезают рефлексы исходных реагентов, и появляются новые рефлексы, т.е. образуется новый кристаллический продукт. Однако рефлексы кислоты полностью не исчезают, т.е. не вся кислота взаимодействует с бетулином с образованием новой кристаллической структуры. Рентгенограммы смеси бетулин-адипиновая кислота после нагревания были аналогичны таковым для смешанных кристаллов, полученных механохимическим методом (рис. 3б). Можно предположить, что взаимодействие при нагревании происходит через газовую фазу в результате сублимации кислоты. Не вся адипиновая кислота взаимодействовала с бетулином, поскольку, в отличие от механохимического метода, при нагревании не происходило перемешивания и, следовательно, не вся поверхность бетулина была доступна парам кислоты.

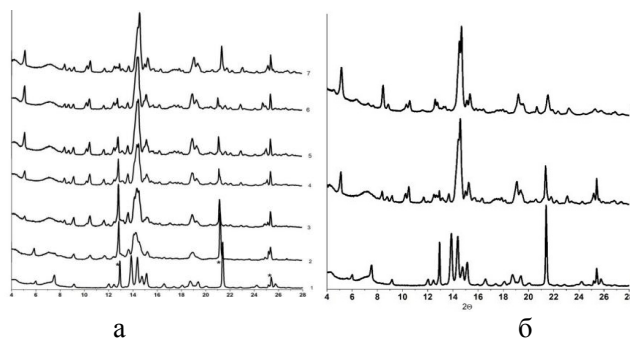


Рис. 3. Дифрактограммы смеси бетулин-адипиновая кислота (1:1): а - после нагревания до 30 (1), 100 (2), 110 (3), 117 (4), 125 (5), 140 °C (6) и охлаждения до 28 °C (7); б - до (1) и после нагревания до 140°C (2), смеси бетулин-адипиновая кислота (1:1) после механохимической обработки (3)

Исследование морфологических изменений в смесях бетулина с субериновой кислотой показало, что в отличие от адипиновой кислоты, форма кристаллов бетулина после нагревания до 120°C игольчатая и практически одинаковая для бетулина и его смеси с субериновой кислотой (рис. 4).

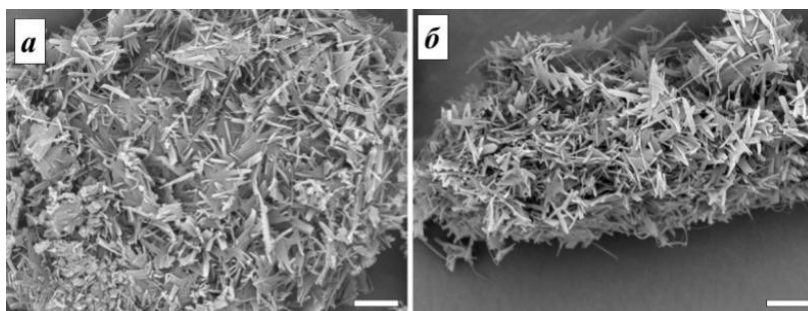


Рис. 4. СЭМ-изображения бетулина (а) и физической смеси бетулин–субериновая кислота (1:1) (б) после нагревания до 120 °С

На рентгенограммах смеси бетулина с субериновой кислотой при нагревании наблюдались изменения по сравнению с исходными реагентами (рис. 5а), связанные с переходом бетулина в полиморфную модификацию II. Образования со-кристаллов не наблюдалось (рис. 5б). Это может быть связано с тем, что молекулы субериновой кислоты, с большей длиной углеводородной цепи, чем у адипиновой кислоты, испытывают стерические затруднения для атаки из газовой фазы.

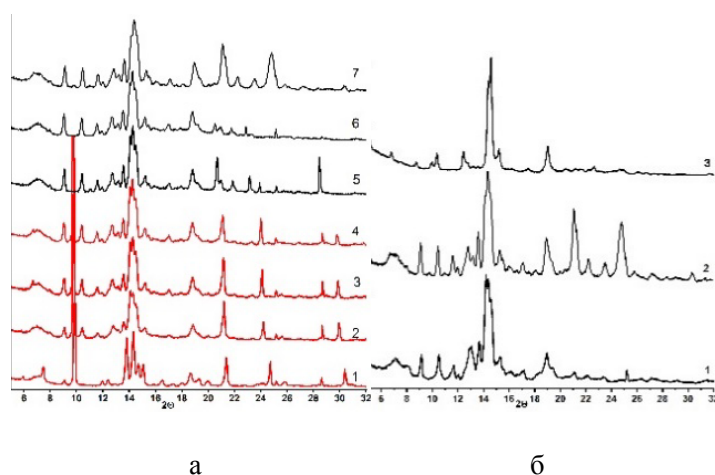


Рис. 5. а - Дифрактограммы: смеси бетулин-субериновая кислота (1:1) после нагревания до 29 (1), 100 (2), 110 (3), 117 (4), 125 (5), 130°C (6) и охлаждения до 27°C (7); б - бетулина (1), смеси бетулин–субериновая кислота (1:1) после нагревания до 130°C (2) и после механохимической обработки (3).

Таким образом, показано, что смешанные кристаллы бетулина с адипиновой кислотой, в отличие от со-кристаллов с субериновой кислотой, могут быть получены при нагревании смесей реагентов без плавления кислоты. При этом изменение морфологии кристаллов может служить тестом для обнаружения образования со-кристаллов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 121032500064-8) и ИХХТ СО РАН (проект 121031500180-8).

Список литературы

1. S. Amiri, S. Dastghaib, M. Ahmadi, et al. Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects. *Biotechnology Advances*. 2020. Vol. 38. Art. 107409.
2. S.A. Myz, M.A. Mikhailenko, A.V. Mikhailovskaya, N.V. Bulina, K.B. Gerasimov, A.A. Politov, S.A. Kuznetsova, T.P. Shakhtshneider. Cocrystals of betulin with adipic acid: preparation and thermal behavior. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2021. DOI: 10.1007/s10973-021-11107-4
3. A.V. Mikhailovskaya, S.A. Myz, K.B. Gerasimov, S.A. Kuznetsova, T.P. Shakhtshneider. Synthesis of cocrystals of betulin with suberic acid and study of their properties. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2021. Iss. 4. P. 183-192.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОСУЛЬФАТА ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н., Уваров Н.Ф.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский Государственный Технический Университет*

Исследованы высокотемпературные пластические фазы Et_4NHSO_4 и области их стабильности. Показано наличие обратимых фазовых переходов в области температур 147°C и 160°C с энтальпиями -3.28 Дж/г и -8.99 Дж/г, соответственно. Впервые показано, что при 160°C образуется тетрагональная фаза $I4_1/acd$ с более высокой степенью разупорядочения сульфатных тетраэдров, которая существует вплоть до температуры плавления Et_4NHSO_4 , 245°C . Определены параметры элементарной ячейки $I4_1/acd$: $a = 14.0394 \text{ \AA}$, $c = 25.7265 \text{ \AA}$. Проведены детальные исследования протонной проводимости Et_4NHSO_4 . Зависимость протонной проводимости варьируется в широких пределах от 10^{-8} См/см при 90°C до максимальных значений $\sim 10^{-2}$ См/см при температурах близких к плавлению соли. Наличие в кристаллической структуре димеров из сульфат-анионов, связанных сильными водородными связями со значительными расстояниями препятствует эффективному переносу протона и определяет низкие величины проводимости при высокой энергии активации. Энергия активации проводимости изменяется в зависимости от температуры, от 1.2 эВ при низких температурах (до 140°C), снижается до 0.58 эВ в интервале $145\text{-}210^\circ\text{C}$. Представлены и обсуждаются спектральные характеристики Et_4NHSO_4 .

Проведены исследования электротранспортных и структурных характеристик композиционных электролитов на основе Et_4NHSO_4 и однороднопористого диоксида кремния ($S_{\text{уд.}} 300 \text{ м}^2/\text{г}$), которые показывают возможность создания высокопроводящих протонных систем в широком диапазоне температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-13-00302.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОЗОНОЛИЗА И γ -РАДИАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАЛДЫКОЛЬ ПРИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Каирбеков Ж.К., Желдыбаева И.М., Каирбеков А.Ж., Суймбаева С.М., Молдабаев А.

*НАО КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
e-mail: indiko_87@mail.ru*

Введение

Преобладание запасов углей над остальными видами органического сырья позволяет считать их наиболее перспективным источником для производства жидких, газообразных и твердых синтетических топлив, а также – для получения химических веществ. Поскольку запасы нефти и газа, даже с учетом открытия новых месторождений, необратимо истощаются, постоянно возрастает себестоимость их добычи и транспортировки, актуальной становится проблема применения альтернативных видов сырья, к которым относится уголь, для получения синтетического жидкого топлива.

Ранее нами было изучено влияние механохимической активации, радиационного облучения и предварительного озонирования углей на выход жидких продуктов при гидрогенизации месторождений Ой-Карагай, Шубарколь и Мамыт Республики Казахстан [1-3].

В данной работе изучено влияние состава катализатора, его модификации элементарной серой, предварительного озонирования и γ -радиации для повышения реакционной способности угля месторождения Талдыколь в процессе гидрогенизации.

Экпериментальная часть

В качестве исходного сырья в работе применяли уголь Талдыкольского месторождения Республики Казахстан со следующими физико-химическими характеристиками: $W^a=12,0\%$, $A^{daf}=7,4\%$, $V^{daf}=41,2\%$, $C^{daf}=74,5\%$, $H^{daf}=5,43\%$, $S^{daf}=0,53\%$, $O+N = 19,54\%$, $H/C = 0,87\%$. Отражательная способность витринита (R_o) была равна 0.51% . Петрографический состав $V^I - 80,1\%$; $L-6,8\%$; $Sm-0,53\%$; $F-11,1\%$.

В химическом составе минеральной части угля установлено содержание (мас.%): $SiO_2-34,5$; $Al_2O_3-17,62$; $Fe_2O_3-10,88$; $CaO-13,10$; $MgO-2,53\%$; $TiO_2-1,09$; $P_2O_5-5,15$; $SO_3-12,94$; $K_2O-1,01\%$; $Na_2O-1,22\%$. В качестве катализаторов использовали образцы железорудных катализаторов с различным содержанием Fe_2O_3 , модифицированных добавками элементарной серы.

Результаты и их обсуждения

Влияние состава катализатора. При исследованиях по влиянию содержания Fe_2O_3 в железорудных катализаторах на основные показатели гидрогенизации угля Талдыкольского месторождения показано, что при применении в качестве катализатора образца боксита № 094, содержащего $23,7\%$ Fe_2O_3 , был достигнут более высокий выход жидких продуктов ($71,6\%$). В дальнейшей работе с целью повышения каталитической активности образца катализатора № 094 были проведены исследования по изучению влияния модификации указанного катализатора добавками элементарной серы.

Влияние модификации катализаторов элементарной серой. При добавлении в реакционную смесь элементарной серы в количестве от $0,5$ до $2,0\%$ в расчете на массу катализатора выход жидких продуктов увеличивался с $71,6\%$ (без добавок серы) до $79,7\%$ (максимально) при содержании серы $1,25\%$. Выход суммарных жидких продуктов (ВЖП) в зависимости от содержания серы до концентрации $1,25\%$ от массы катализатора возрастает линейно. Дальнейшее увеличение содержания серы до $1,5-2,0\%$ приводит к снижению ВЖП до $57,5\%$ соответственно.

Одной из причин увеличения каталитической активности железосодержащих катализаторов при модификации их элементарной серой является превращение оксидов железа в мелкодисперсный пирротин в процессе гидрогенизации угля. Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о достаточно высокой активности железорудных катализаторов в процессе гидрогенизации угля Талдыкольского месторождения, причем их активность зависит от содержания Fe_2O_3 .

Влияние предварительного озонлиза угля. Определение влияния озонлиза угля на выход жидких продуктов при гидрогенизации проводили на озонаторе марки ОГВК-01В. Было установлено, что на выход жидких продуктов влияют скорость подачи озона и время контакта угля с озоном. По сравнению с исходным углем при обработке угля $0,5$ л/мин озоном в течение 60 мин выход жидких продуктов увеличивался на $8,5\%$. При возрастании скорости подачи озона и времени взаимодействия озона с углем до 90 мин было отмечено снижение выхода жидких продуктов ($75,8\%$). При озонировании углеводородов возможны два механизма химических превращений: присоединение озона по π - связям в молекулах непредельных и ароматических (с раскрытием цикла) соединений и окислительные реакции радикального типа с образованием широкого спектра кислородсодержащих продуктов (карбоновых кислот, спиртов, альдегидов и др.).

Влияние радиационного облучения. С целью повышения реакционной способности угля Талдыкольского месторождения в процессе гидрогенизации под невысоким давлением водорода были проведены исследования по облучению угля и железосодержащего катализатора потоком электронов на ускорителе электронов ЛУ-6. Плотность потока электронов была равна 2 мкА/см², доза варьировалась от 50 до 500 кГр.

Заключение. Установлено, что при увеличении дозы облучения угля от 50 до 150 кГр выход жидких продуктов гидрогенизации увеличивается с $71,6$ до $80,8$ мас. %, что на $11,38\%$ выше по сравнению с необлученным углем. Дальнейшее повышение дозы облучения угля до 500 кГр не оказывает существенного влияния на процесс ожижения угля. По-видимому, максимальный разрыв химических связей в боковых цепях угля при дозе облучения 150 кГр приводит к увеличению выхода керосино-гайзолевой фракции топлива на $3-4\%$.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что предварительное озонирование и радиационное облучение угля электронным пучком приводит к повышению реакционной способности угля в процессе гидрогенизации.

Список литературы

1. Ж.К. Каирбеков, А.С. Малолетнев, С.М. Суймбаева, Э.Т. Ермолдина, И.М. Джелдыбаева. Гидрооблагоражива-ние дистиллятных продуктов ожигения угля Мамытского месторождения // Химия твердого топлива, 2019. №4. – С. 40-45.
- 2.Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Джелдыбаева И.М. и др. Применение механохимической активации и гамма-радиации для повышения реакционной способности угля месторождения Шубарколь при гидрогенизации // Химия твердого топлива, 2018. №1. – С. 22-26.
- 3.Малолетнев А.С., Каирбеков Ж., Смагулова Н.Т., Сабитова А.Н. Озонолиз смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения // Химия твердого топлива, 2018. №5. – С. 46-53.

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНА И ПИПЕРИЛЕНА НА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СКЕЛЕТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Каирбеков Ж.К, Джелдыбаева И.М, Каирбеков А.Ж., Суймбаева С.М.

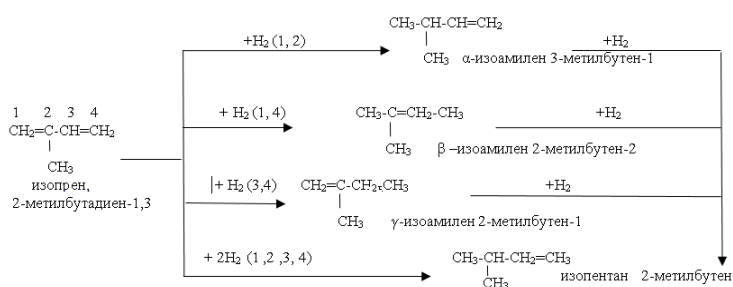
НАО КазНУ имени аль-Фараби, НИИ НХТуМ
e-mail: indiko_87@mail.ru

Производство синтетических каучуков-одна из ведущих отраслей нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Одним из важнейших мономеров для получения синтетических каучуков является изопрен. Изопрен используется, главным образом, для получения изопренного каучука путем стереорегулярной полимеризации в присутствии металлоорганических катализаторов. Кроме того, изопрен используется как исходное сырье в производстве термоэластопластов.

В настоящее время в качестве катализаторов гидрирования изопрена используются различные катализаторы. Наиболее применимым является катализатор на основе никеля, обладающий высокой активностью и сравнительно низкой стоимостью по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов.

В данной работе изучен процесс гидрирования изопрена и пиперилена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах в этаноле при 20 °С.

Присоединение водорода к сопряженной системе связей изопрена на скелетных никелевых катализаторах идет по всем возможным направлениям:



Никель отличается высокой селективностью и изомеризирующей способностью, причем обеспечивает наибольший выход 2-алкена.

Результаты кинетических, потенциометрических и хроматографических исследований гидрирования изопрена ($A_{\text{H}_2}=100 \text{ см}^3 \text{ НТД}$) на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах в этаноле показало, что скорость гидрирования изопрена до поглощения примерно половины рассчитанного количества водорода остается постоянной. В момент присоединения одного моля

водорода наблюдается резкий перелом ("критическая точка сопряженной системы"), а затем промежуточные изоамилены насыщаются со значительно (на 1,5-2 порядка) меньшей скоростью, чем диеновая связь.

Введение в Ni-Al сплав металлов Cu, Zn, Ag и Mo приводит к увеличению активности катализатора ($W_{C=C-C=C}=145-350$ см³/мин·г Ni в этаноле) (табл.1). Легирование сплава Pd, Ti, Sn незначительно отражается на активности катализатора. Добавка Mn уменьшают активность ($W_{C=C-C=C}=62$ см³/мин·г Ni).

Модифицирование скелетного никеля Cu, Zn и Mo-Cu приводит к уменьшению адсорбционной способности катализатора по изопрену ($\Delta E=160-190$ мВ).

Добавки Mo, Ti и Pd приводит к увеличению адсорбции изопрена на поверхности катализатора: $\Delta E=260-290$ мВ.

Селективность гидрирования изопрена зависит от природы легирующих добавок в исходном сплаве. Так, введение в сплав Cu, Mo-Cu и Zn приводит к увеличению селективности от 0,96 до 0,98. Добавки Mn и Pd уменьшают коэффициент селективности K_s до 0,93-0,94. Cr, Ag и Ti не оказывают заметного влияния на селективность.

Таблица 1. Гидрирование изопрена и пиперилена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах в этаноле при 20 °С

Состав сплавов	Содержание Ni-Al-Me масс. %	изопрен			пиперилен		
		$W_{C=C-C=C}$	$\Delta E_{нач.}$	K_s	$W_{C=C-C=C}$	$\Delta E_{нач.}$	K_s
Ni-Al	50-50	115	220	0,96	112	270	0,95
Ni-Al-Cu	40-55-5	350	60	0,98	169	90	0,98
Ni-Al-Ag	48-50-2	193	220	0,97	145	230	0,97
Ni-Al-Zn	43-44-13	162	160	0,96	176	220	0,95
Ni-Al-Ti	47-50-3	120	290	0,96	115	210	0,96
Ni-Al-Sn	45-50-5	130	230	0,94	125	180	0,93
Ni-Al-Mo	45-50-5	145	290	0,97	153	200	0,97
Ni-Al-Mn	40-50-10	62	220	0,94	70	190	0,92
Ni-Al-Pd	48-50-2	99	260	0,93	87	200	0,94
Ni-Al-Mo-Cu	42-50-3-5	220	190	0,98	215	210	0,98

W - активность катализатора, см³/мин·г Ni

K_s - коэффициент селективности

$\Delta E_{нач.}$ - начальное смещение потенциала катализатора, мВ

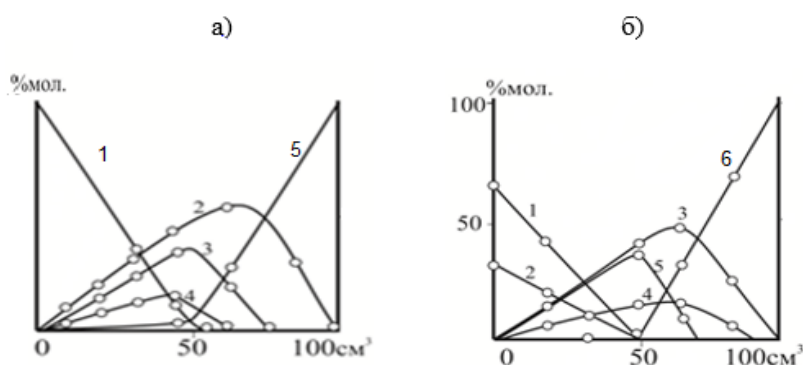


Рисунок 1. Диаграммы состава катализатора гидрирования изопрена (а) и пиперилена (б) ($A_{H_2}=100 \text{ см}^3 \text{ H}_2$) в этаноле на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах из сплава Ni-Al-Ti-Mo (42-50-3-5 %). Навеска сплавов 0,8 г.

а) 1-изопрен, 2- β -изоамилен, 3- γ -изоамилен, 4- α -изоамилен, 5-изопентан.

б) 1-транс-пиперилен, 2-цис-пиперилен, 3-транс-пентен-2, 4-цис-пентен-2, 5-пентен-1, 6 -пентен.

По данным хроматографического анализа состава катализатора в ходе реакции гидрирования изопрена (табл. 1, рис. 1) следует, что на первой стадии - до поглощения приблизительно 1 моля водорода на исследуемых катализаторах преимущественно образуется изоамилены ($K_{\text{Сизопрен}}=0,86-0,97$ в зависимости от природы модифицирующих добавок), а изопентан лишь в незначительных количествах. Образование алканов на первой стадии реакции может быть объяснено на основании многостадийного механизма гидрирования алкадиенов, включающего образование полугидрированных форм соединения, которые могут не десорбироваться.

При поглощении 1 моля водорода изопрен полностью расходуется. Затем в реакцию вступают α -изоамилен, позднее - γ -изоамилен. Примечательно, что гидрирование изоамиленов сопровождается небольшим ростом (5-10 %) содержания β -изоамилена, что может быть обусловлено перемещением двойной связи вдоль углеродной цепи. β -изоамилен начинает гидрироваться, когда в реакционной смеси остается менее 4-5 % γ -изоамилена, и насыщается с очень малой скоростью. Конечным продуктом является изопентан. Изоамилены по реакционной способности располагаются в следующем порядке: α -изоамилен > γ -изоамилен > β -изоамилен.

Для реакций гидрирования использовали пиперилен с соотношением транс/цис-стереоизомеров, равным 2. Скорости гидрирования стереоизомеров пентадиена-1,3 близки и зависят только от природы катализатора.

Перелом на кинетическое кривое гидрирование пиперилена ($A_{H_2}=100 \text{ см}^3$) соответствует присоединению к пиперилену 1 моля водорода. Поглощение 2 моля водорода протекает со значительно меньшей скоростью (на 1-2 порядка).

На катализаторе из сплава Ni-Al-Mo-Cu гидрирование пиперилена идет с большой скоростью ($W=215 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$), чем на скелетном никеле ($W=112 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$). Результаты хроматографического анализа (табл. 1, рис.1) свидетельствуют, что гидрирование пиперилена протекает с высокой селективностью. Коэффициент селективности K_s составляет 0,98 на скелетном никеле и Ni-Mo-Cu катализаторе.

При гидрировании пиперилена на скелетных никелевых катализаторах образуются пентен-1, цис- и транс-пентены-2, и в незначительных количествах – пентан.

Список литературы.

1. Косьянова Л.З., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Каримов Э.Х., Баккен Д.В., Черезов М.Ю. Никелевый катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов // Башкирский химический журнал. 2016. Том 23. №1. С. 30-33.

2. Соколова Е.В., Шангареева А.Р., Ахметова Т.И. Определение микропримесей в изопрене методом капиллярной хроматографии // Вестник технологического университета. 2017. Т.20. №14. С.57-61.

3. Касьянова Л.З. никелевый катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов и сероочистки, способ его получения и применения. Патент РФ №2531624, 2014.

INVESTIGATION OF RESISTANCES OF NICKEL-COBALT CATALYSTS TO SULFUR IN THE DRY REFORMING REACTION OF METHANE

**Altundag Busem; Erarslan Ziya Gunduzalp; Kilic Ebru; Tansu Sercan; Tufekci Sevgi;
Dogan Mert Yekta; Akansu Hale; Arbag Huseyin**

*Department of Chemical Engineering, Gazi University, 06570, Ankara, Turkey
harbag@gazi.edu.tr*

Energy is one of the basic needs necessary to sustain life. The search for renewable alternative energy sources continues to solve important environmental problems such as global warming caused by greenhouse gases like CH₄ and CO₂. Methane and carbon dioxide can be converted into H₂ and CO with the dry reforming reaction of methane. Hydrogen, on the other hand, attracts the attention of researchers as clean, renewable, and sustainable energy. However, in the dry reforming reaction of methane, there are important problems such as coke formation on the catalyst surface and poisoning of the catalyst with H₂S, which may be present in the feed gas mixture [1-4]. Although there are many studies in the literature on reducing coke formation, there are few studies on improving the sulfur resistance of the catalyst.

In this study, the resistance of commercial alumina supported Ni (5% Ni by weight) and Ni-Co (2.5% Ni and 2.5% Co by weight) containing catalysts synthesized by the wet impregnation method to investigate sulfur resistances in the dry reforming reaction of methane. According to the BET analysis performed before the activity tests, Ni and Ni-Co containing catalysts have a surface area of approximately 100 m²/g and have a mesoporous structure. XRD analysis showed that the synthesized catalysts have gamma alumina and metallic Ni crystalline structures. Also, ATR-IR analysis represented that the gamma alumina bond structure was preserved after the addition of Ni and Co metals. In addition, by the DRIFTS analysis, it was observed that the synthesized catalysts have strong Lewis acid sites. Catalytic activity tests of the synthesized catalysts were carried out at 750°C, atmospheric pressure and in the presence of 50 ppm H₂S in a fixed bed reactor. The ratio of flow rates of reactor feed gases is CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1. As a result of the reaction test studies, it was observed that commercial alumina supported Ni and Ni-Co catalysts' activities decreased after the introduction of H₂S into reaction media, but Ni catalyst showed higher resistance to sulfur than Ni-Co catalyst.

REFERENCES

1. Akansu, H., Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yasyerli, S., Yasyerli, N., and Dogu, G. (2021). Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H₂S: effect of manganese incorporation. *Catalysis Today*, in press.
2. Zhang, Z., Qin, C., Ou, Z. and Ran, J. (2020). Resistance of Ni/perovskite catalysts to H₂S in toluene steam reforming for H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 26800-26811.
3. Saha, B., Khan, A., Ibrahim, H. and Idem, R. (2014). Evaluating the performance of non-precious metal based catalysts for sulfur-tolerance during the dry reforming of biogas. *Fuel*, 120, 202-217.
4. Arora, S. and Prasad, R. J. R. A. (2016). An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 6(110), 108668-108688.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (1-x) NaNO₂-xAl₂O₃

Родригес Л.А., Шивцов Д.М., Матейшина Ю.Г.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный технический университет
Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск
liarodriguezru@outlook.com*

В работе исследовано влияние концентрации инертной добавки на транспортные свойства твердых композитных электролитов (1-x)NaNO₂-xAl₂O₃ методом импедансной спектроскопии. Показано, что максимальным значением проводимости характеризуется состав 0,3NaNO₂-0,7Al₂O₃ (T = 200 °C, $\delta = 2,3 \cdot 10^{-2}$ См / см).

In this work, the influence of the concentration of an inert additive on the transport properties of solid composite electrolytes (1-x)NaNO₂-xAl₂O₃ was studied by the method of impedance spectroscopy. It is shown that the composition 0.3NaNO₂-0.7Al₂O₃ (T = 200 °C, $\delta = 2.3 \cdot 10^{-2}$ Cm / cm) is characterized by the maximum conductivity value.

К настоящему моменту опубликовано более 317 000 статей об исследованиях натрий-ионных аккумуляторов. В последнее десятилетие работы по созданию аккумуляторов получили новый виток развития, что активизировало поиски важного компонента электрохимического устройства — электролита. В этом качестве используются различные жидкие электролиты (водные или органические растворы солей, кислот или щелочей). Основными ограничениями таких электролитов являются узкий диапазон рабочих температур и низкая механическая прочность. Эти недостатки могут быть устранены за счет перехода к твердым электролитам, отличающиеся механической прочностью и термической стабильностью. С другой стороны, их недостатком является недостаточная проводимость и неудовлетворительный контакт. Решить эти проблемы можно переходом к твердым композиционным электролитам типа «ионная соль- инертная добавка», где в качестве инертной добавки используются дисперсные оксиды [1].

Чистый нитрит натрия при комнатной температуре является сегнетоэлектриком со структурой, принадлежащей к объемноцентрированной ромбической группе. В сегнетоэлектрической фазе дипольные моменты ионов NO₂ направлены вдоль оси +b. При T = T_c ≈ 436 K происходит сегнетоэлектрический фазовый переход. Особенность фазового перехода в нитрите натрия заключается в том, что сегнетоэлектрическая упорядоченная фаза отделена от неупорядоченной параэлектрической фазы с орторомбической симметрией несоразмерной фазой, стабильной лишь в узком температурном интервале около 1–1.5 K [3]. В ряду нитритов щелочных металлов нитрит натрия характеризуется низкой ионной проводимостью, но достаточной термической стабильностью (1,82·10⁻⁶ См/см при 200°C, T_{пл}=271°C [2]), что позволяет рассматривать соль как компонент для синтеза композиционных твердых электролитов. В качестве инертной добавки в твердых композиционных электролитах традиционно используется высокодисперсные оксиды как MgO, Al₂O₃, SiO₂ и т. д. Выбор этой добавки основан на таких свойствах, как химическая инертность по отношению к солям; термическая стабильность в исследованном диапазоне рабочих температур; высокая удельная поверхность.

Целью настоящей работы было исследование транспортных свойств твердых композиционных электролитов (1-x) NaNO₂-xAl₂O₃.

Синтез твердых композиционных электролитов проводился по керамической методике из NaNO₂ (ООО «Хлорен Хима», хч) и высокодисперсного оксида алюминия (Al₂O₃) (СКТБ "Катализатор" с S_{уд}= 200±20 м²/г; Института Катализа с S_{уд}= 200-300 м²/г). Оксид алюминия Al₂O₃ предварительно был прогрет при 600 °C течение 2 часов до удаления воды. Исходные реагенты брались в стехиометрическом соотношении для синтеза твердых композиционных электролитов состава (1-x) NaNO₂-xAl₂O₃ (где x-мольная доля, 0<x<1). Механическая смесь реагентов тщательно перемешивалась в агатовой ступке в течение 10 мин. Далее смесь помещали в фарфоровый тигель, затем прогревалась в печи при 271°C в течении 20 мин. Процедуру повторяли минимум 2 раза. Полученные композиты исследовались комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ДСК и импедансная спектроскопия). Для

измерения транспортных свойств были спрессованы таблетки из композитов с припрессованными двумя медными электродами. Электропроводность измерялась по двухэлектродной схеме в вакууме (5×10^{-2} мм рт. ст.) в диапазоне температур 35-225 °С. Экспериментальные данные по проводимости, полученные с помощью LCR Hewlett Packard HP 4284A, хорошо описываются аррениусовыми зависимостями $\sigma = A \exp(-E_a/kT)$. Для каждой температурной точки строились годографы импеданса в координатах Найквиста ($-Z''=f(Z')$). Значения проводимости хорошо воспроизводились в циклах «нагрев-охлаждение», стабильны при длительной выдержке в вакууме в изотермических условиях.

Показано, что проводимость композитов является ионной во всей исследованной области составов. Посредством гетерогенного допирования удается увеличить значение проводимости до четырёх порядков по сравнению с исходной солью. Максимальным значением проводимости характеризуется состав $0,3\text{NaNO}_2-0,7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T=200^\circ\text{C}$ $\delta=2,3 \cdot 10^{-2}$ См/см).

Список Литературы

1. Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск.: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2008. 254 с.
2. Mateyshina Yu., Uvarov N. Ionic conductivity of alkali nitrites // Solid State Ionics.- 2. 2017.-N. 302.- P. 77-82.
3. Лайнс М., Глас А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / Пер. с англ. / Под ред. В.В.Леманова, Г.А.Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.

СИНТЕЗ ЭФИРОВ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Сапаев Ф.А., Исломов А.Х., Холиков Т.С., Таджимухамедов Х.С.

*Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека
г. Ташкент, Республика Узбекистан*

Аминокислоты играют важную функцию в живых организмах. Парааминобензойная кислота повышает тонус кожи, предупреждает преждевременное ее увядание. Это соединение используют практически во всех солнцезащитных лосьонах и кремах. Под воздействием ультрафиолетовых лучей кислота подвергается превращениям, которые помогают синтезировать вещества, стимулирующих выработку меланина - пигмента, обеспечивающего появление загара. Витамин В10 поддерживает естественную окраску волос и обеспечивает их рост.

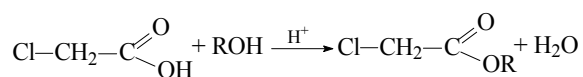
п-Аминобензойная кислота и ее производные в частности сложные эфиры используются в медицине в качестве анестезирующих веществ, примером может служить анестезин, прокаинагидрохлорид, прокаинамид и тетракаин, которые являются эфирами или замещенными амидами п-аминобензойной кислоты, кроме этого п-аминобензойная кислота используется для стимулирования всхожести семян, роста растений, фотосинтез и ассимиляцию азота у некоторых растений [1]

В литературе [2] описана синтез четвертичных аммониевых солей на основе эфиров п-аминобензойной кислоты и 2-гидрокси-диалкилиэтиламина. Полученные производные применяются для повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

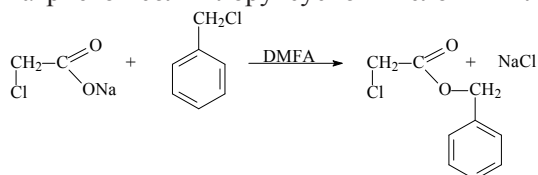
Авторами работы [3] была разработана новая методология на основе каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ бензойной и замещенных бензойных кислот для реакции перекрестного сочетания Sonogashira при комнатной температуре в условиях отсутствия меди и амина.

Нами ранее были синтезированы бензиловые эфиры п-замещенных бензойных кислот [4] и было показано активность солей бензойных кислот в условиях нуклеофильного замещения. По аналогии этих работ проводились реакции натриевой соли п-аминобензойной кислоты с пропиловым, бутиловым, изоамиловым, бензиловым эфирами хлоруксусной кислоты и хлрацетамидом в присутствии диметилформамида в качестве растворителя.

Соль использовали для получения эфиров. Пропиловый, бутиловый, изоамиловый, бензиловые эфиры и амид хлоруксусной кислоты были использованы в качестве алкилирующих агентов. Эфиры хлоруксусной кислоты получены по методике описанной в литературе [5].



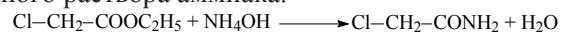
В реакциях этерификации самый высокий выход составил 80% в реакции н-пропилового спирта. Для достижения более высоких выходов мы проводили синтез бензилового эфира хлоруксусной кислоты через натриевой соли хлоруксусной кислоты и хлористого бензила по методике [4].



По этой реакции выход бензилового эфира хлоруксусной кислоты составил 73 % в течение 4 часов при мольных соотношениях реактивов 1:1,5 соответственно.

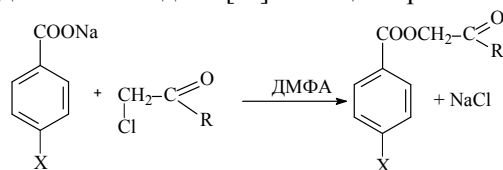
Полученные эфиры очищены перегонкой в вакууме.

Для получения амида хлоруксусной кислоты использовали этилового эфира хлоруксусной кислоты и водного раствора аммиака.



Выход продукта составляет 72-74% от теоретического. Полученный продукт представляет собой белые аморфные кристаллы с темп.пл. 118-119⁰С (лит. [с]).

Реакции натриевой соли п-аминобензойной кислоты с эфирами и амидом хлоруксусной кислоты проведены по методике [aa]. Реакции протекает по уравнению:



Результаты обобщены в следующей таблице.

Таблица 1. Результаты реакций эфиров и амида хлоруксусной кислоты солями замещенных бензойных кислот

X	R	Растворитель	Время (ч)	Выход
	- O-nC ₄ H ₉	DMFA	5.5	73
	C ₆ H ₅ CH ₂ O-	DMFA	6	68
-NH ₂	-O-iC ₅ H ₁₁	DMFA	6	70
	-OC ₃ H ₇	DMFA	6	77
	-NH ₂	DMFA	6	72
	- O-nC ₄ H ₉	DMFA	6	68
	C ₆ H ₅ CH ₂ O-	DMFA	6	65
-NO ₂	-O-iC ₅ H ₁₁	DMFA	6	66
	-O-iC ₃ H ₇	DMFA	6	71
	-NH ₂	DMFA	6	70
	- O-nC ₄ H ₉	DMFA	6	71
	C ₆ H ₅ CH ₂ O-	DMFA	6	67
-H	-O-iC ₅ H ₁₁	DMFA	6	68
	-O-iC ₃ H ₇	DMFA	6	73
	-NH ₂	DMFA	6	73

Для этого 0,02 моль натриевой соли п-аминобензойной кислоты растворяют в диметилформамиде, к полученному раствору добавляют 0,02 моля эфира (амида) хлоруксусной кислоты и нагревают в течение 4 часов. При этом наблюдается выпадение мелких кристаллов хлористого натрия. После отгонки диметилформамида остаток промывают водой, при этом вся соль переходит в водный раствор а эфир отделяется от водного слоя с помощью делительной воронки. Выходы полученных продуктов резко не отличается, это доказывает, что алкильные радикалы в молекуле эфиров хлоруксусной кислоты не влияет на реакционную способность эфиров. Продукты эфиров хлоруксусной кислоты маслянистые жидкости слегка желтоватого цвета, при охлаждение затвердевают. Продукт амида хлоруксусной кислоты кристаллы светло желтого цвета с т.пл. 150-152^oC. R_f=0,53 система хлороформ:бензол:метанол=5:1,5:1.

Список литературы

1. Машковский М.Д. «Лекарственные средства». М: Новая волна. 2002. Т.1. 608 с.
4. Пат РФ 2043334. 4-Аминобензоаты 2-гидроксиэтилтриалкиламмония и способ их получения.// Хохлов П.С., Павлова В.В., Лодочкин П.И., Овчаренко М.М., Савенков Н.Ф.// 10.09.1995.
3. Sameeran Kumar Das, Manashi Sarmah, Utpal Bora. An ambient temperature Sonogashira cross-coupling protocol using 4-aminobenzoic acid as promoter under copper and aminefree conditions. Tetrahedron Letters 58 (2017) 2094–2097
4. Т.С. Холиков, Х.С. Таджимухамедов, А.К. Абдушукуров, Ч.Г. Ёдгоров, З.И. Ибодуллаева. Реакции натриевых солей п-замещенных бензойных кислот с хлористым бензилом. ДАН РУз. 2016 г. №3. С 43-45.
5. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия.// М.: 1999 г. С.-576.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ASARUM EUROPAEUM L

Кутлимуротова Р.Х., Пулатова Л.Т., Шакирова Д.Н

*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, ул. Университета, 4, Ташкент, 100174,
(Республика Узбекистан)
Ташкентский фармацевтический институт
E-mail: ruhiya@internet.ru*

Экстракция проведена из воздушно-сухих образцов измельченного растения трехкратно по отдельности гексаном, бензолом и хлороформом в соотношении 1:6 (вес/объем) в течение 3-4 ч при комнатной температуре. Качественный и количественный состав компонентов определяли методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Экспериментальная часть

Реагенты и приборы. Компоненты экстрактов идентифицировали на газовом хромато-масс-спектрометре Agilent 7890 GC с испарителями с делением и без деления потока, который использовался вместе с ГХ-МСД Agilent серии 5977B в режиме SCAN и ионизации электронным ударом (ЭУ). Разделение компонентов проводили на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS Ultra Inert 30 м x 250 мкм x 0,25 мкм. Объем вносимой пробы составлял 1 мкл, скорость потока подвижной фазы (Н₂) - 1.1 мл/мин. Температура испарителя 280^oC, температура источников ионов 250^oC. Программа термостата 50 ^oC в течении 1 минуты, затем 15 ^oC/мин до 250 ^oC в течение 6 минуты, затем 20 ^oC/мин до 300 ^oC, затем удержание в течение 15 минут Ионизацию молекул осуществляли методом электронного удара (70 эВ). EI-MS спектры были получены в диапазоне m/z 10-550 а.е.м. Компоненты идентифицировали на основании сравнения характеристик масс-спектров с данными электронных библиотек NIST17.L (National Institute of Standards and Technology Mass Spectral Library, 2017). Идентичность компонентов составляло не менее 75% с таковыми литературными масс спектральными данными. Количественное содержание компонентов экстрактов вычисляли из площадей хроматографических пиков. Результаты исследования компонентов экстрактов методом хромато-масс-спектрометрии, представлено в таблице 1.

Таблица 1. Компоненты экстрактов *Asarum europaeum* L

№	Названия компонента	RI*	ВУ**	Экстракты		
				ГЭ	БЭ	ХЭ
1	Гептан	888	3.855	7.46		
2	<i>n</i> -Ксилол	900	3.931	10.52		
3	2,4,6-Циклогептатриен-1-он	909	3.996		6.50	
4	Нонан	917	4.049	40.44		
5	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	942	4.213			32.68
6	Декан	1004	4.632	5.81		
7	Лимонен	1042	4.872	2.76		1.65
8	Ундекан	1098	5.223	1.68		
9	Додекан	1192	5.820	0.82		
10	1,4-Бис(1,1-диметилэтил)-бензол	1226	6.264		2.36	1.16
11	<i>цис</i> -β-Копаен	1436	7.777	1.12	2.02	1.57
12	Кариофиллен	1439	7.814	1.71	2.62	1.18
13	<i>цис</i> -β-Фарнезен	1451	7.945	4.84	8.43	3.91
14	2-Изопропил-5-метил-9-метиленибицикло[4.4.0]дек-1-ен	1474	8.189			0.71
15	8-Метилгептадекан	1491	8.382			1.00
16	Гермакрен D	1502	8.510	2.08	4.57	0.78
17	2,4-Ди-трет-бутилфенол	1510	8.634			0.73
18	(+)-δ-Кадинен	1532	8.981			0.87
19	β-Ацарон	1683	11.498	3.68	4.00	1.69
20	Неофитадиен	1820	13.494		9.15	4.66
21	2-Пентадецилфуран	1833	13.761		5.65	
22	7,9-Ди-трет-бутил-1-окса Spiro[4.5]дека-6,9-диен-2,8-дион	1867	14.437	3.47	9.72	3.06
23	Пальмитиновая кислота	1882	14.728	1.79	5.74	8.08
24	Дибутил фталат	1885	14.795		2.98	
25	9-Октадекановая кислота	2038	16.144			0.49
26	Линолил метил кетон	2040	16.190			0.75
27	Октадекановая кислота	2044	16.309			5.51
28	3,5-Бис(1,1-диметилэтил)-1,2-бензодиол	2126	18.536		2.28	
29	Бис(2-этилгексил) фталат	2131	18.687		5.42	1.10
30	DL-α-Токоферол	2278	22.726		19.36	15.73
Σ				88.18	90.8	87.31

RI* - Индекс Ковача; ВУ** - Время удерживания

Результаты и их обсуждение

Из таблицы 1 видно, что в целом идентифицировано 30 компонентов. На хроматограмме ГХ-МС в гексановом экстракте (ГЭ) исследуемого растения обнаружили 20 компонентов, из них идентифицировано 14 соединений с общим содержанием 88.18% от экстракта. Основными мажорными компонентами являлись нонан (40.44%), *n*-ксилол (10.52%), гептан (7.46%), декан (5.81%), а из терпеноидов *цис*-β-фарнезен (4.84%), β-ацарон (3.68%), лимонен (2.76%) и гермакрен D (2.08%). В бензольном экстракте (БЭ) обнаружили 28 соединений, из них идентифицировано 15 соединений с общим содержанием 90.8% от экстракта. Мажорными компонентами БЭ DL-α-токоферол (19.36%), 7,9-ди-трет-бутил-1-окса Spiro[4.5]дека-6,9-диен-2,8-дион (9.72%), неофитадиен (9.15%), *цис*-β-фарнезен (8.43%), 2,4,6-циклогептатриен-1-он (6.50%), пальмитиновая кислота (5.74%), 2-пентадецилфуран (5.65%), бис(2-этилгексил) фталат (5.42%), гермакрен D (4.57%) и β-ацарон (4.00%). Из хлороформного экстракта (ХЭ) идентифицировано 20 из 40 компонентов с общим содержанием 87.31% от экстракта. Основными компонентами ХЭ служили 1,1,2,2-тетрахлорэтан (32.68%), DL-α-токоферол (15.73%), пальмитиновая кислота (8.08%), октадекановая кислота (5.51%), неофитадиен (4.66%), *цис*-β-фарнезен (3.91%) и 7,9-ди-трет-бутил-1-окса Spiro[4.5]дека-6,9-диен-2,8-дион (3.06%).

Терпеноиды *цис*- β -копаен, кариофиллен *цис*- β -фарнезен, гермакрен D и β -ацарон а, также жирная кислота пальмитиновая кислота обнаруживались во всех экстрактах, но DL- α -токоферол не идентифицировано в ГЭ. Хороший выход пальмитиновой кислоты наблюдалось в БЭ.

Список литературы

1. Атлас лекарственных растений России /Под ред. В.А. Быкова. — М.: Щербинская типография, 2006. - С. 140—142.
2. N. Asfaw, H. J. Storesund, L. Skattebol, A. J. Aaasen, *Phytochemistry*, 58,489 (2001)
3. Schaneberg B. T. and Khan I.A., "Analysis of products suspected of containing Aristolochia or Asarum species," *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 94, no. 2-3, pp. 245–249, 2004
4. Yamin Li, Lintao Han, Chunhua Huang, Wangqiang Dai, Guangyu Tian, Fang Huang, Jingjing Li, Jinwei Liu, Qiong Wang, and Zhenxiang Zhou. New Contributions to Asarum Powder on Immunology Related Toxicity Effects in Lung. *Hindawi Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine Volume 2018*, Article ID 1054032, 14 pages <https://doi.org/10.1155/2018/1054032>.
5. Rzadkowska-Bodalska.H, BieganowskaM.L, Cisowski W. Analiza chromatograficzna frakcji flawonoidowej z ziela I korzeni kopytnika (*Asarum europaeum*)/Herba Polonica-1987-T.33.№3-C 167-173

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ «МЕДЬ+АЛМАЗ»

Ухина А.В., Дудина Д.В., Бохонов Б.Б.,
Самошкин Д.А., Станкус С.В., Савинцева Д.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия*

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

e-mail: auhina181@gmail.com

Разработка и конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и композиционных материалов, а также изучение процессов фазообразования на границе раздела фаз являются ключевыми задачами современного материаловедения. Среди огромного разнообразия функциональных материалов особое место занимают композиции на основе алмаза – материала с высокой твердостью, теплопроводностью и химической инертностью. В настоящее время, в связи с возможностью получения недорогих синтетических алмазов, ведутся исследования по созданию алмазосодержащих материалов для использования в качестве теплоотводящих материалов и режущих инструментов. Поскольку алмаз не поддается прессованию и спеканию, необходимо использовать металл-связку для получения инструментов необходимых формы и размеров. В качестве металла-связки обычно используют медь, которая обладает высокой теплопроводностью и относительно невысокой стоимостью среди других металлов. Свойства и износостойкость медь - алмазных композитов сильно зависят от взаимодействия на границе металл – алмаз, так как медь плохо смачивает поверхность алмаза, в результате чего на границе фаз образуются пустоты (поры), что приводит к ухудшению теплопроводности таких композитов. Одним из способов решения этой проблемы является предварительная модификация поверхности алмаза, а именно - нанесение тонких металлосодержащих покрытий на поверхность микрокристаллов алмаза для улучшения их смачиваемости медной матрицей и увеличения теплопроводности.

В данной работе проведены исследования формирования вольфрам- и молибденсодержащих покрытий на поверхности синтетического алмаза в установках горячего прессования и электроискрового спекания [1,2]. В качестве источника металла для получения покрытий были использованы порошки вольфрама W, молибдена Mo и оксида вольфрама WO₃.

Было выдвинуто предположение, что в данном случае покрытия формируются в результате восстановления и карбидизации летучих оксидов, содержащихся в металлических порошках.

Полученные алмазы с покрытием использовались для получения композитов «медь+алмаз». Значения теплопроводности, измеренные для данных композитов, показали, что молибденсодержащие покрытия являются более эффективными для получения композиционных материалов с высокой теплопроводностью.

Список литературы

1. Morphological features and phase composition of W-containing coatings formed on diamond via its interaction with WO₃ / A.V.Ukhina, D.V.Dudina, B.B.Bokhonov, D.V.Savintseva, D.A.Samoshkin, S.V.Stankus // *Diamond and Related Materials* 2022, 108876.

2. The influence of morphology and composition of metal–carbide coatings deposited on the diamond surface on the properties of copper–diamond composites / A.V. Ukhina, D.V. Dudina, M.A. Esikov, D.A. Samoshkin, S.V. Stankus, I.N.Skovorodin, E.N. Galashov, B.B.Bokhonov // *Surface and Coatings Technology* 2020 (401), 126272.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ТАРТРАТОВ ВИСМУТА (III)

Тимакова Е. В., Тимакова Т.Е., Афонина Л.И., Герасимов К.Б.

*Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)
E-mail: timakova@solid.nsc.ru*

Карбоксилаты висмута, в том числе и тартраты, перспективны в качестве прекурсоров для получения оксидов висмута, используемых в производстве функциональных материалов [1]. Так, в работе [2] были получены наноразмерные частицы моноклинной модификации α -Bi₂O₃ путем окислительного термоллиза $\{[\text{Bi}(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$.

Поскольку среди полиморфных модификаций оксида висмута наибольший интерес представляет тетрагональная модификация оксида висмута β -Bi₂O₃, то целью данной работы было исследовать процесс окислительного термоллиза тартратов висмута составов [Bi(NO₃)(H₂O)₃]C₄H₄O₆ и BiC₄H₃O₆ для получения β -Bi₂O₃.

Согласно данным химического анализа, при добавлении азотнокислого висмутсодержащего раствора в раствор D-винной винной кислоты при молярном отношении тартрат-ионов к висмуту n равному 1,1 при температурах 25 и 60°C образцы содержат (%): Bi – 45,0, C – 10,71, H – 1,59 и N – 2,98, а молярное отношение висмута (III) как к тартрат-, так и нитрат-ионам в осадке составляет 1:1 [3]. Сравнение дифрактограмм продуктов осаждения со штрих-спектром, построенным по данным [2] (рис. 1), свидетельствует о существенных различиях в структурах исследуемых нитратотартратов. Это позволяет предположить, что в этих условиях осаждается соединение состава [Bi(NO₃)(H₂O)₃]C₄H₄O₆, о возможности образования которого сообщалось ранее в работе [4]. Средний тартрат висмута BiC₄H₃O₆·H₂O получали путем многократных промывок [Bi(NO₃)(H₂O)₃]C₄H₄O₆ водой, а также при добавлении азотнокислого висмутсодержащего раствора в раствор тартрата натрия Na₂C₄H₄O₆ ($n = 1,1$) [3].

Согласно данным термического анализа процесс окислительного термоллиза [Bi(NO₃)(H₂O)₃]C₄H₄O₆ имеет сложный характер с преобладанием экзотермических стадий и включает внутреннее окисление тартрат-ионов нитрат-ионами (рис. 2), в результате которого нитратный азот восстанавливается до N₂. Это подтверждает регистрируемое количество NO ($m/z = 30$), которое в 20 раз меньше количества CO₂ ($m/z = 44$). Исходя из соотношения количества азота и углерода в исходном соединении, в случае отсутствия процесса окисления интеграл ионного тока NO был бы примерно в 4 раза меньше, чем для CO₂. Также интеграл ионного тока для $m/z = 28$ (N₂ или CO) слишком велик, чтобы связать его только с осколком ионизации CO₂ (для CO около 10% от интеграла для $m/z = 44$).

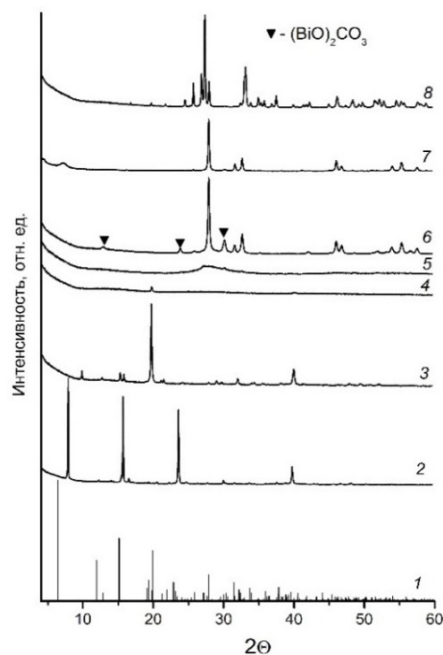


Рис. 1. Штрих-спектр $\{[\text{Bi}(\mu\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ по данным [2] (1); дифрактограмма $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (2) и продуктов его окислительного термолитза в течение 3 ч при 100 (3), 150 (4), 200–250 (5), 300 (6), 320 (8) и 6 ч при 310°C (7).

Исходя из данных ДСК, были определены температуры, соответствующие наиболее выраженным тепловым эффектам, при которых последовательно в течение 3 ч выдерживали образцы $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

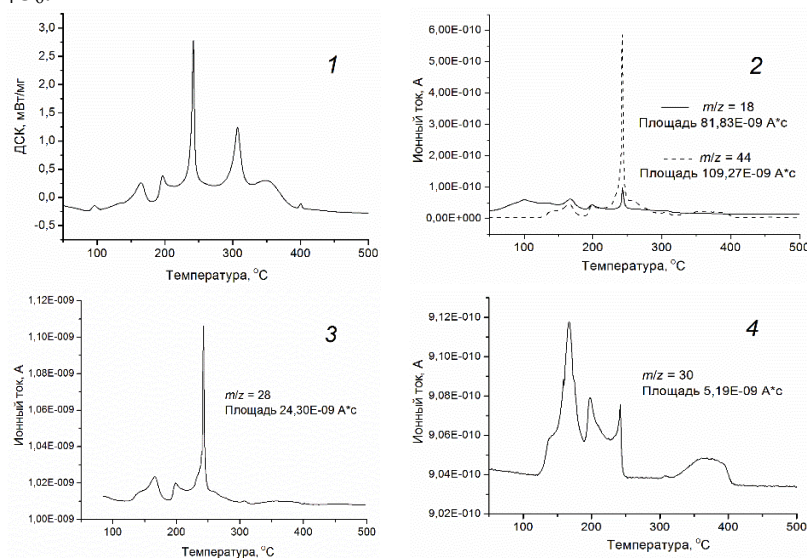


Рис. 2. Результаты термического анализа $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ при нагревании в атмосфере Ar/O_2 (80/20; O_2 10 мл/мин; Ar 40 мл/мин, скорость нагрева 10 °C/мин)

Согласно данным РФА (рис. 1, кривые 3–8), при выдерживании $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ при 100°C в течение 3 ч дифрактограмма существенно изменяется (рис. 1, кривые 2 и 3). Дальнейшее повышение температуры приводит к аморфизации вещества, а на дифрактограмме образца, выдержанного при 300°C

отчетливо проявляются рефлексы тетрагональной модификации β - Bi_2O_3 и оксокарбоната висмута $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, увеличение времени нагрева приводит к образованию монофазного β - Bi_2O_3 . При 310-320°C осуществляется фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$, продуктом является моноклинная модификация α - Bi_2O_3 .

Процесс окислительного термоллиза $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ состоит из двух стадий [3]: удаления одной молекулы кристаллизационной воды (эндоэффект при 100°C) с последующим разложением тартрат-ионов (экзоэффекты при 250 и 270°C), в результате которого, по данным масс-спектрометрии, выделяется вода и CO_2 . Это обстоятельство делает средний тартрат висмута более предпочтительным прекурсором, в сравнении с тартратами, имеющими в своем составе нитрат-ионы, для получения β - Bi_2O_3 .

Электронно-микроскопические снимки свидетельствуют, что образцы β - Bi_2O_3 повторяют морфологию исходных прекурсоров (рис. 3). Полученный из $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ образец β - Bi_2O_3 представляет собой также крупные агрегаты пластинчатых кристаллов с признаками блочного строения (рис. 3, а и б), а образцы β - Bi_2O_3 из $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ агрегаты аморфных частиц (рис. 3, в и г).

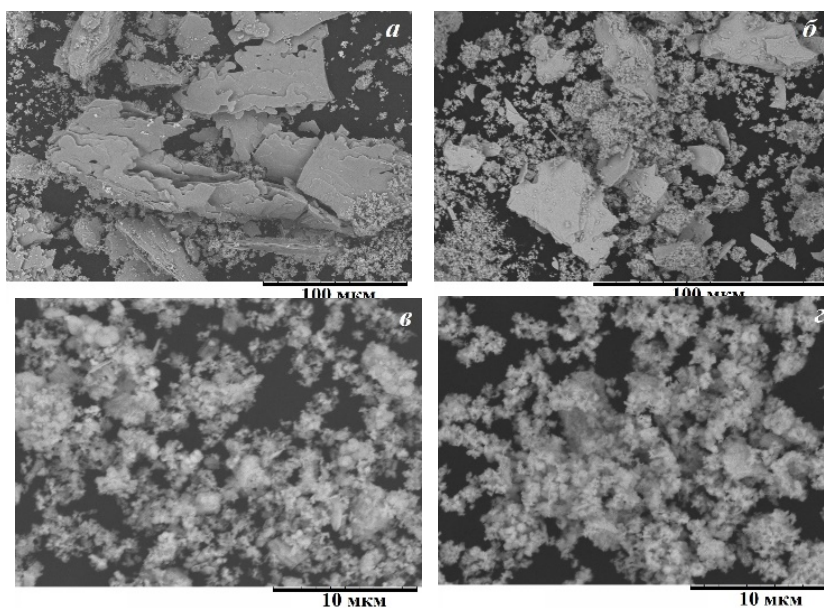


Рис. 3. Электронные микрофотографии $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (а) и $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в) и образцов β - Bi_2O_3 (б, г), полученных из них соответственно

Список литературы

1. Способ получения оксида висмута: авторское свидетельство 1608124 А1 SU. № 4397637/31-26; заявл. 11.02.89; опубл. 23.11.90, Бюл. № 43.
2. Ahadiat G., Tabatabaee M., Gholivand K., Zare K., Dusek M., Kucerakova M. A two-dimensional bismuth coordination polymer with tartaric acid: Synthesis, characterization and thermal decomposition to Bi_2O_3 nanoparticles // Main Group Chemistry. – 2017. – V. 16. – No. 1. – P. 7-16.
3. Тимакова Е. В., Логутенко О. А., Евсеенко В. И., Михайлова А. С., Юхин Ю.М. Изучение состава субстанции антибактериального препарата Бисмоверол, полученного осаждением тартратов висмута (III) из растворов кислот // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – №. 4. – С. 379-387.
4. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. – 8 Auflage Wismut. – Weinheim / Bergstr: Verlag Chemie, GmbH., 1964. – 866 s.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТОВ Al/Cu₉Al₄

Григорьева Т.Ф., Восмерилов С.В., Дудина Д.В., Ковалева С.А., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Россия*

*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева, 15, Россия
Новосибирский Государственный Технический Университет, 630073 Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Россия*

*Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, 220072 Минск, ул.
Академическая, 12, Республика Беларусь*

*Новосибирский Государственный Университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия
e-mail: grig@solid.nsc.ru*

Замена дорогостоящих антифрикционных бронз экономичными алюминиевыми сплавами при изготовлении узлов трения является актуальной задачей, значимость которой в последние годы возрастает вследствие увеличения удельных нагрузок и скоростей взаимного перемещения в узлах трения современных высоконагруженных машин и механизмов. Перспективными являются алюминиевые сплавы, которые обладают высокой износостойкостью, коррозионной устойчивостью и низким коэффициентом трения скольжения [1]. Однако они имеют низкую твердость и прочность, что приводит к необходимости разработки модифицирующих и упрочняющих добавок.

Одним из способов регулирования структуры и свойств алюминиевых сплавов является их модифицирование, приводящее к измельчению эвтектик и первичных кристаллов. В качестве модификаторов для литейных сплавов могут использоваться различные легирующие добавки: ультрадисперсные порошки карбидов, оксидов, нитридов, боридов, которые являются непосредственными зародышами кристаллизации [2]. Основными проблемами при модифицировании алюминиевого сплава являются низкая смачиваемость алюминием частиц модификатора и неравномерность их распределения в объеме материала. В последние годы для повышения прочностных характеристик металлических материалов, кроме керамических модификаторов, характеризующихся низкой смачиваемостью металлами, применяются интерметаллиды [3]. Одним из эффективных способов получения интерметаллических соединений (ИМС) является механохимический синтез. Для алюминия и его сплавов предпочтительными являются добавки ИМС, имеющих в своем составе алюминий. Ранее было показано, что в системе Cu-20% Al механохимически удается получить наноструктурированные порошки Cu₉Al₄ с дисперсностью 0.2-4.0 мкм и размером кристаллитов ~3 нм [4].

В данной работе на первом этапе исследовали морфологию и микроструктуру композиционных порошков Al/Cu₉Al₄, полученных механической активацией (МА) соответствующих порошковых смесей. На втором этапе были исследованы структура и свойства композиционных материалов с алюминиевой матрицей, консолидированных методом электроискрового спекания (ЭИС) из механохимически синтезированных порошковых прекурсоров Al/Cu₉Al₄.

Механохимический синтез композитов Al/10 мас.% Cu₉Al₄ и Al/20 мас.% Cu₉Al₄ проводили в высокэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Время обработки – от 40 с до 4 мин. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance (CuK_α-излучение).

Фазовый состав и кристаллическую структуру композитов определяли с использованием пакета DIFFRAC^{plus}: EVA и базы данных (ICDD) PDF4. Количественный фазовый анализ проводили с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS. Микроструктурные характеристики (размер кристаллитов L и микронапряжения ε) оценивали с использованием «двубль-Фойгт» (doubleVoigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от ε – функцию Гаусса.

ЭИС композиционных порошков осуществляли на установке SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc.). Температура спекания составляла 450 °С, время выдержки при данной температуре 1 мин. Морфологию синтезированных порошковых сплавов и композитов и микроструктуру спеченных материалов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi-Tabletop TM-1000. Пористость спеченных материалов определяли посредством анализа оптических изображений в программе OLYMPUS Image Analysis Software Stream Essentials 1.9.1. Оптические изображения были получены с использованием микроскопа OLYMPUS GX-51. Твердость спеченных материалов по Виккерсу измеряли на приборе DuraScan 50 (EMCO-TEST) с приложенной нагрузкой 0.5 кг.

Проведенные рентгеноструктурные исследования продуктов механохимического взаимодействия в системе Al-Cu₉Al₄, сформированных в течение 40 с – 4 мин МА, показали, что фазовый состав смеси остается неизменным.

Для того, чтобы свести к минимуму потери алюминия, время МА для получения композита Al/Cu₉Al₄ ограничили 1 минутой.

РЭМ-исследования показали, что уже после 1 мин механической активации дисперсные частицы интерметаллида Cu₉Al₄ (с размером от 0.2 до 4.0 мкм) равномерно распределяются в поверхностном слое алюминиевой матрицы (рис. 1).

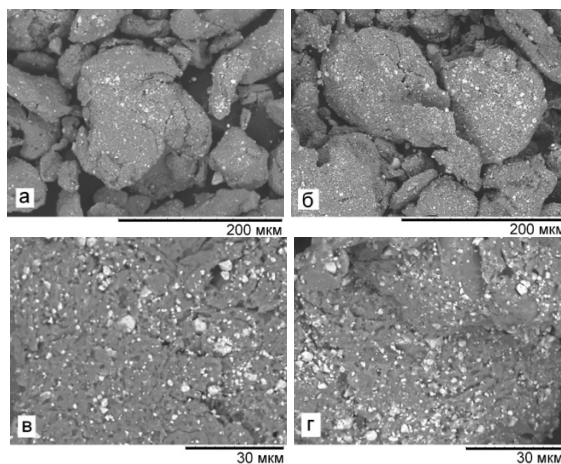


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхностного слоя частиц механохимически синтезированных композитов Al/10 мас.% Cu₉Al₄ (а, в) и Al/20 мас.% Cu₉Al₄ (б, г) после 1 мин механической активации

Эти композиты были выбраны для дальнейшей консолидации методом электроискрового спекания. После ЭИС композитов Al/Cu₉Al₄ сохраняется равномерное распределение упрочняющих частиц при их концентрации до 20 мас.%.

Спеченные композиты Al/Cu₉Al₄ имеют малую остаточную пористость (< 0.5%); в их структуре не образуются трещины. Значения твердости для спеченных композитов с 10% Cu₉Al₄ составляют около 60 HV, с 20% - около 77 HV, что в ~2 раза больше твердости алюминия без модифицирующих добавок. Значения твердости, полученные в данной работе, согласуются с данными других авторов для композитов с близкими концентрациями упрочняющих фаз.

Таким образом, быстрое спекание механически активированных порошков методом ЭИС позволяет сохранить мелкокристаллическую структуру частиц включений и матрицы. Введение механохимически синтезированного интерметаллида Cu₉Al₄ в алюминиевую матрицу в количестве 10–20 мас.% позволяет получить материалы с равномерным распределением упрочняющих частиц в матрице уже через 1 мин МА. Механическая активация системы Al–Cu₉Al₄ в течение от 1 до 4 мин проходит без изменения фазового состава смеси. Методом ЭИС композиционных порошков Al/Cu₉Al₄ получены материалы с твердостью 60–77 HV. В структуре материалов образование микротрещин не происходит. Твердость спеченных композитов в ~2 раза больше твердости алюминия, не содержащего добавок упрочняющих фаз. Модификатор Cu₉Al₄ может быть использован при индукционной наплавке слоев из алюминиевых сплавов для повышения их твердости.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ №20–53–00037 и БРФФИ №Г20Р–037.

Список литературы

1. Марукович Е.И., Кукареко В.А., Стеценко В.Ю., Чекулаев В., Сухоцкий П.Г. Исследование триботехнических свойств литейного силумина АК15М3 // *Литье и металлургия*. 2018. Т. 1(90). С. 7–11.
2. Лукьянов Г.С., Никитин В.М. Алюминиевые лигатуры с мелкокристаллическим строением // *Литейное производство*. 1997. №. 8–9. С. 13–14.
3. Dudina D.V., Bokhonov B.B., Batraev I.S., Amirastanov Y.N., Ukhina A.V., Kuchumova I.D., Legan M.A., Novoselov A.N., Gerasimov K.B., Bataev I.A., Georgarakis K., Koga G.Y., Guo Y., Botta W.J., Jorge A.M., Jr. Interaction between Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉ metallic glass and aluminum during spark plasma sintering // *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. V. 799. P. 140165.
4. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Батраев И.С., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмериков С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания // *Физика Металлов и Металловедение*. 2021. Т. 122. № 4.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИТРАЛЯ В МЕНТОЛ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Корешкова Д.А., Симакова И.Л.

Новосибирский государственный технический университет, 24.koreshkova.diana.02@mail.ru
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 5, 630090, г. Новосибирск, Россия
simakova@catalysis.ru

Ментол - органическое соединение, относящееся к кислородосодержащим производным ациклических монотерпенов, которое находит широкое применение в различных отраслях медицины, фармацевтической промышленности, парфюмерии и косметики. Ментол может быть получен несколькими способами, один из которых – многостадийный синтез из природного цитраля в присутствии различных гетерогенных катализаторов. Особый интерес представляет так называемый «one-pot» синтез ментола из цитраля в присутствии одного катализатора. Осуществление «one-pot» синтеза ментола из цитраля является сложной задачей, поскольку включает несколько превращений – (i) селективное гидрирование цитраля до цитронеллала, (ii) последующая его циклизация в изопулегол и (iii) гидрирование (-)-изопулегола в ментол. Для этого необходимо разработать эффективный катализатор, обладающий бифункциональными свойствами - гидрирующей и кислотной функциями.

Согласно литературным данным катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Ru, Rh, Ir, Pt) нанесенных на цеолиты обладают необходимой бифункциональностью и проявляют весьма высокую активность в превращении цитраля при проведении реакции в реакторе периодического действия [1-3], выход ментола в данных реакциях достаточно высок (

Таблица 1). Однако такие катализаторы имеют высокую стоимость в отличие от катализаторов на основе меди [1] и никеля [3] (табл. 1).

Таблица 1. Гидрирование цитраля в ментол на различных катализаторах

№	Катализатор	Условия	Выход ментола (%)
1	8 вес.% Ni-Al-MCM-41	Толуол, 2.0 МПа H ₂ , 70°C, c ₀ =0.18M, m _ц /m _{кат} = 1.7 вес./вес., 6 ч.	94
2	15 вес.% Ni-MCM-41-Zr-Beta	Третбутанол, 0.2 МПа H ₂ , 80°C, c ₀ =0.20M, m _ц /m _{кат} =5.1 вес./вес., 8 ч.	95
3	5 вес.% Ni-H-MCM-41	Циклогексан, 0.1 МПа H ₂ , 70°C, c ₀ =0.01 M, m _ц /m _{кат} = 1.0 вес./вес., 330 мин.	54
4	8 вес.% Ni-HPA-MM	Циклогексан, 1.0 МПа H ₂ , 80°C, c ₀ =0.18 M, m _ц /m _{кат} =3.4 вес./вес., 30 ч.	63
5	3 вес.% Ni-H-Beta	Толуол, 0.5 МПа H ₂ , 70°C, c ₀ =0.08M, m _ц /m _{кат} =1.8 вес./вес., 240 мин.	73
6	Cu/Sepiolite	1 бар, 90°C, 54 ч.	45
7	3 вес.% Pd/Beta	2-метил-ТГФ, 1.0 МПа H ₂ , 100°C, c ₀ =0.56M, m _ц /m _{кат} = 8.5 вес./вес., 24 ч.	78,6
8	Pd/ZnCl ₂ /NB ₄ MPyBF ₄ /ACC	Гексан, 0.5 МПа H ₂ , 100°C, c ₀ =0.08M, 46 ч.	40

Недавно была показана эффективность Ni катализаторов, полученных нанесением предшественника металла на композит из цеолита и определенных типов глин, используемых в качестве неорганического связующего, приготовленных в виде экструдатов, в гидрировании цитраля и цитронеллала в проточном реакторе [4, 5].

Данная работа направлена на исследование реакции гидрирования цитраля в ментол в присутствии 11% Ni композита на основе цеолита H-Beta-38 (соотношение SiO₂/Al₂O₃ = 38), допированного

природным глинистым минералом $Al_2(OH)_2 \cdot nH_2O$ (бентонит). Изучено влияние предшественника металла (хлорид, ацетат и нитрат никеля), давления водорода (8-12 атм) и температуры реакции (60-90°C), а также начальной концентрации цитраля. Проведено сопоставление каталитической активности синтезированных систем с катализаторами на основе благородных металлов. Установлено, что снижение выхода ментола связано с его дальнейшим превращением по реакциям дегидратации, гидрирования и дегидрирования с образованием побочных продуктов (ментенов, ментанов, лимонена и т.д.). Проведено исследование катализатора физико-химическими методами (ПЭМ, РФА, РФЛА, низкотемпературной адсорбции азота). Показана перспективность применения никелевых каталитических систем в one-pot синтезе ментола из природного цитраля.

Список литературы

1. Trasarti A.F., Marchi A.J., Apesteguía C.R.// J. Catal. 2007. V. 247. P. 155-165.
2. Cortes C.B., Galvan V.T., Pedro S.S., Garcia T.V.// Catal. Today. 2011. V. 172. P. 21-26
3. Deliy I.V., Danilova I.G., Simakova I.L., Zaccheria F., Ravasio N., Psaro R.// Chem. Ind.(Boca Raton, Florida. 2009. V. 123. P. 87.
4. Simakova I., Mäki-Arvela P., Martinez-Klimov M., Muller J., Vajglova Z., Peurla M., Eränen K., Murzin D.Y. // Applied Catalysis A: General. 2022. V. 636. P. 118586.
5. Simakova I.L., Vajglová Z., Mäki-Arvela P., Eränen K., Hupa L., Peurla M., Mäkilä E.M., Wärnä J., Murzin D.Y.// Organic Process Research & Development. 2022. V. 26. N. 2. P. 387-403.

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY AND LOW-HAZARD PLANT PROTECTION PRODUCTS

Lomtadze O. G N. Zhorzholiani N. B. Shalvashvili N.I.

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javakishvili Tbilisi State University,
o.lomtadze@gmail.com*

An environmentally low-hazard insecto-acaricidal preparation, with the code name "Antipest" and ecological safe fungicidal preparation, with the code name "Antifungal", was developed and studied in real conditions.

The preparation "Antipest" is prepared on the basis of a synthetic pyrethroid - cypermethrin and additionally contains a natural solvent - turpentine oil obtained from pine resin. The effectiveness of Antipest against peach aphids was compared with imported insecto-acaricides traditionally used against pests. The content of turpentine oil in the composition of "Antipest" provides a prolonged effect of pyrethroid and determines the reliable fixation of the drug on the plant and, therefore, long-term preservation of the effective effect on pests.

The fungicidal preparation "Antifungal" was prepared on the basis of water-soluble salts of zinc hydro- and dihydrogen phosphates $\{Zn(H_2PO_4), ZnHPO_4\}$. According to the results of a safety study, the drug is not characterized by acute and chronic toxicity, local irritant effects and cumulative properties. The long-term effect of the drug on the skin and mucous membrane does not cause local or general allergic reactions, does not have mutagenic activity and does not cause metal corrosion.

The effectiveness of the Antifungal preparation has been tested against a widespread peach disease - "curly leaves". The traditionally consumed "Bordeaux mixture" was taken as a comparable standard.

The effectiveness of the insecto-acaricidal effect of the preparation "Antipest", which is produced using turpentine oil, was tested against green peach aphids (*Mysodes persicae*, *Hyalopterus pruni*), widespread in Georgia. Under laboratory conditions, the effectiveness of "Antipest" was determined by recording the number of dead and live aphids, after spraying working solutions of various concentrations on damaged peach shoots (inhabited with aphids).

The effective concentration of the preparation "Antipest" (0.01% solution) established in the laboratory, as well as the effectiveness of the preparation "Antifungal", were tested in the field - in the peach orchard of farmer D. Kakashvili (village Skra, Gori district, Georgia).

The pyrethroid drug Arrivo (Corporation Agriculture Products Group) American-made and "Bordeaux mixture", with traditionally used against leaf curl disease were taken as reference standards. Unsprayed peach trees were taken as controls.

The comparative effectiveness, of Arrivo" and "Antipest" preparations was recorded by the death of aphids 2, 5, 8 and 14 days after spraying. (by counting live aphids on leaves on all four sides of the tree). According to the results of the field test, the insect-acaricidal efficacy against the pest, the domestic preparation "Antipest" and the imported drug "Arivo" is practically on the same level, despite the lower (by 30-40%) content of pyrethroid (cypermethrin) in "Antipest".

Probably, a large number of stable microemulsion aggregates are formed in the "working" aqueous solution, which is prepared from the Antipest preparation. These aggregates cause the gradual release of synthetic pyrethroid molecule from the system (due to the creation of a steric barrier), which gives the solution a prolonged insect-acaricidal effect. As a result, a small amount of synthetic pyrethroid in the composition of the preparation becomes sufficient to cover the duration of the pest development cycle.

According to the results of field tests, the developed phosphorus-fungicide drug "Antifungal", in terms of biological effectiveness, is slightly inferior to the effectiveness of "Bordeaux liquid". If we take into account a significant decrease in the rate of spread and development of the disease in plants as a result of exposure to phosphate preparation, as well as the very low toxicity of zinc hydro- and dihydrophosphates compared to copper sulfate, the developed fungicide can be successfully used instead of the traditional "Bordeaux mixture".

According to the requirements of the International Organization for Food Safety (EU MRLs), the acceptable norm for cypermethrin in fruits is 2.0 mg/kg, and the limit for zinc content is 10 mg/kg. If we take into account that after spraying peach trees with "Antipast" and "Antifungal" preparations, the content of cypermethrin in the fruits is $0.005 \div 0.012$ mg / kg, and zinc $0.045 \div 0.05$ mg / kg, the use of preparations "Antipast" and "Antifungal", to protect fruit trees from pests and diseases is absolutely safe for humans and the environment.

Based on the results obtained, the developed plant protection products can be included in an environmentally friendly system of integrated plant protection against pests and diseases.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕТА-ДИКЕТОНАТНЫХ ЛИГАНДАХ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭНЕРГИЮ СВЯЗИ Ir-ЛИГАНД В КОМПЛЕКСАХ [IrCodL]

Подолько И.А., Ильин И.Ю.

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
i.podolyako@g.nsu.ru*

Тонкопленочные материалы на основе иридия находят применение в электрохимии, медицине, катализе и оптике [1]. Одним из наиболее перспективных методов получения подобных покрытий является МОСVD (Metal-organic chemical vapor deposition). Для успешной реализации этого метода необходимо, чтобы прекурсоры иридия обладали высокой летучестью, стабильностью в газовой фазе и невысокой температурой разложения. Различная комбинация этих свойств у прекурсоров позволяет в идентичных условиях получать пленки различной структуры и морфологии, обладающие уникальными функциональными характеристиками. Изучение летучести и термической стабильности прекурсоров достаточно трудоемкий и времязатратный процесс, результаты которого сильно зависят от условий проведения эксперимента. Поэтому качественный анализ данных характеристик (на основании данных РСА (рентгеноструктурный анализ) и ТГ (термогравиметрия)) с применением квантово-химических расчетов является актуальной задачей.

В качестве соединений-прекурсоров для МОСVD процесса удобно использовать бета-дикетонатные комплексы Ir(I) [IrCodL] (Cod – 1.5-суктооцидиен), так как их синтез относительно простой, а сами вещества обладают низкой температурой разложения, стабильностью в твердой фазе и хорошей

летучестью. При этом, применение фторированных бета-дикетонатов в качестве лигандов, позволяет не только увеличивать летучесть прекурсоров, но и менять их термическую стабильность [2].

В литературе хорошо известны соединения $[\text{IrCodL}]$ с $L = \text{hfac}$ (1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate) и tfac (1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedionate), показавшие себя перспективными для МOCVD процесса. В данной работе предлагается дополнить этот ряд для более детального изучения влияния фторированных заместителей в бета-дикетонатных лигандах на структуру и свойства комплексов $[\text{IrCodL}]$, а также впервые оценить энергию связи металл-лиганд с использованием квантово-химических расчетов. Эти данные помогут предсказать свойства комплексов, что облегчит задачу выбора прекурсоров для МOCVD процесса.

В ходе исследования впервые был синтезирован и охарактеризован набором методов (ИК, ЯМР, СНН, РФА) комплекс $[\text{IrCodPffac}]$ (1,1,1,2,2-pentafluoro-3,5-hexanedionate). Для данного комплекса также была решена структура в твердой фазе (рис.1 слева). По данным термогравиметрического анализа комплекс $[\text{IrCodPffac}]$ переходит в газовую фазу количественно. Сопоставляя полученные результаты с данными ТГ для комплексов $[\text{IrCodHfac}]$ и $[\text{IrCodTfac}]$ можно наблюдать увеличение летучести с увеличением количества атомов фтора в молекуле (рис.1 справа).

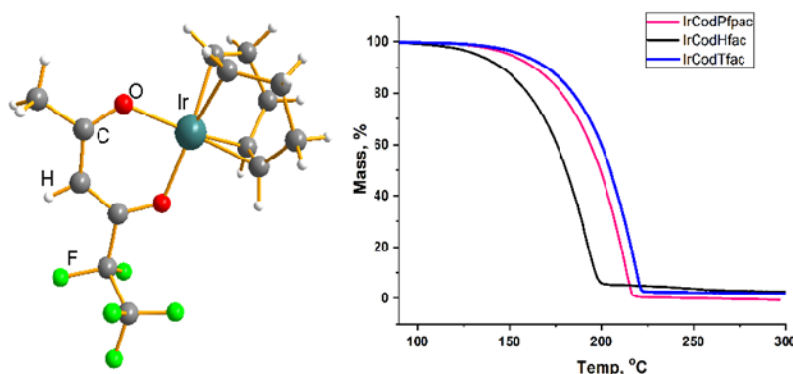


Рис.1. Структура комплекса $[\text{IrCodPffac}]$ и термограммы комплексов $[\text{Ir}(\text{Cod})\text{L}]$

Для комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]$, с использованием программы ADF, рассчитаны энергии связей Ir-Cod и Ir-L ($L = \text{hfac}$, tfac , pffac) (Таб.1). Полученные данные показывают, что энергия связи Ir-cod почти в 1,5 раза меньше, чем энергия связи Ir-L в соответствующих комплексах, при этом энергия связи Ir-cod практически не зависит от заместителей в бета-дикетонатном лиганде. Энергия связи Ir-L меняется в следующем порядке $\text{Tfac} > \text{Pffac} > \text{Hfac}$.

Таблица 1. Энергии связи центрального атома с лигандами в комплексах $[\text{IrCodL}]$ и значения хим. сдвига в ^1H -ЯМР спектре

Соединение	Энергия связи Ir-Cod kJ/mol	Энергия связи Ir-L kJ/mol	Значение хим. сдвига в ^1H -ЯМР спектре, ppm	
			4H, =CH, Cod	1H, C(γ)-H, L
$[\text{IrCodTfac}]$	-484,33	-730,20	4,13	5,94
$[\text{IrCodPffac}]$	-483,29	-720,12	4,11	5,98
$[\text{IrCodHfac}]$	-485,97	-671,49	4,33	6,33

Список литературы

1. Vasilyev V.Y. et al. Chemical vapour deposition of Ir-based coatings: Chemistry, processes and applications // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 41. P. 32034–32063.
2. Vikulova E.S. et al. Volatile iridium(I) complexes with β -diketones and cyclooctadiene: syntheses, structures and thermal properties // J. Coord. Chem. 2016. Vol. 69, № 15. P. 2281–2290.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ШЕРСТНОГО ЖИРА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Дузелбаева С.Д., Ахатова З.С., Касенова Б.А., Конуспаев С.Р.

КазНУ им. аль-Фараби, КазНАУ, г. Алматы

E-mail: sduzelbayeva@bk.ru

Казахстан исторически является овцеводческим регионом и образ жизни животноводов казахов связан с разведением овец. Среди продукции овцеводства особой популярностью пользуется шерсть, из которого производят шерстяную ткань и шерстный жир, из которого получают ланолин, являющийся идеальной мазевой основой в фармации и косметике. Состав шерстного жира — это сложные эфиры жирных кислот $C_4 - C_{24}$ с тремя классами спиртов: стероиновые, терпеновые и алифатические. При глубокой переработке шерстного жира их можно получить каждый в отдельности и все они могут использоваться в народном хозяйстве. Особую ценность среди них представляют стероиновые спирты, его простейший представитель холестерол. Стероиновые спирты являются исходными соединениями для получения стероидных лекарственных препаратов, которые постепенно вытесняют антибиотики. В этом случае шерстный жир является перспективным сырьем для этого, поскольку в его составе содержатся до 30 % эфиров жирных кислот со стероиновыми спиртами.

Для решения этой проблемы посвящены работы [1-7], где авторы пытались получать его из растительного и животного сырья. Так авторы [1] приводят обзорную статью по получению стероидных гормонов из животного сырья, особое внимание уделено прогестерону, тестостерону, андростадиендиону, андростендиону и эстрогенам. Авторы [2] ланостановые тритерпены получали из плодовых тел базидиальных грибов, в работе [3] C_{29} стерин получали из растения *Clerodentrum curtophyllum*, в работах [4-7] приводятся сведения о получении производных стероидных соединений из различного сырья. Нами [8,9] приведены сведения по щелочному гидролизу шерстного жира, причем, конверсия шерстного жира не идет до конца, вследствие образования эмульсии, когда шерстный жир находится в ядрах мицелл, окруженных двойным электрическим слоем водной щелочи. Авторами [9] установлены закономерности, позволяющие разрушать образующиеся эмульсии в ходе гидролиза, используя различные протонные и апротонные растворители.

В настоящем сообщении приведены сведения о количественном составе стероидных спиртов и солей жирных кислот, полученных при гидролизе шерстного жира.

Среди продуктов гидролиза шерстного жира, как отмечено, наиболее ценными являются стероидные спирты. Хроматографическим методом установлено, что содержание холестерола в смеси с другими стероидными спиртами составляет 90 %.

В таблице 1 приведен состав жирных кислот полученных нами [9] в виде его метиловых эфиров из натриевых солей жирных кислот.

Таблица 1. Состав жирных кислот, находящихся в шерстном жире овечьей шерсти

№	Названия кислот	Время выхода, мин	%, содержание
1	Масляная ($C_{4:0}$)	9,904	0,7
2	Капроновая ($C_{6:0}$)	10,059	2,9
3	Каприловая ($C_{8:0}$)	11,815	2,2
4	Лауриновая ($C_{12:0}$)	16,140	2,3
5	Пальмитиновая ($C_{15:0}$)	21,134	1,8
6	Маргариновая ($C_{17:0}$)	26,379	0,7
7	Олеиновая ($C_{18:1\ n-9}$)	27,778	0,8
8	Линолевая ($C_{18:2\ n-6}$)	28,887	2,2
9	Линоленовая ($C_{18:3\ n-6}$)	28,961	0,6
	γ -Линоленовая ($C_{18:3\ n-6}$)	30,375	3,9
	α -Линоленовая ($C_{18:3\ n-6}$)	31,149	3,5
	α -Линоленовая ($C_{18:3\ n-6}$)	31,253	6,3
			Σ 14,9

	α -Линоленовая (C _{18:3 n-6})	31,445	0,6	
10	Эйкозеновая (C _{20:1})	30,937	5,0	
11	Бегеновая (C _{20:0})	31,999	1,4	
12	Эйкозациеновая (C _{20:2})	32,994	6,5	
13	Эруковая (C _{22:1 n-9})	34,616	2,9	
14	Эйкозантириеновая (C _{20:3, n-3})	34,956	5,7	
15	Арахидоновая (C _{20:4, n-6})	35,809	1,1	
16	Докозациеновая (C _{22:2})	36,722	2,4	
17	Эйкозопентаеновая (C _{20:5, n-3})	37,731	5,6	∑ 32,6
	Эйкозопентаеновая (C _{20:5, n-3})	37,861	9,8	
	Эйкозопентаеновая (C _{20:5, n-3})	38,519	3,6	
	Эйкозопентаеновая (C _{20:5, n-3})	38,743	8,8	
	Эйкозопентаеновая (C _{20:5, n-3})	38,911	2,4	
	Эйкозопентаеновая (C _{20:5, n-3})	39,262	1,8	
	Эйкозопентаеновая (C _{20:5, n-3})	39,756	0,6	
18	Селахолевая (C _{24:1})	42,396	13,9	
Итого			100,0	

Из таблицы следует, что в составе солей жирных кислот отмечается эйкозопентаеновая кислота, сумма изомеров которых составляет 32,6 % максимальное количество, сумма изомеров линоленовых кислот – 14,9 % и селахолевая кислота – 13,9 %. Все эти непредельные кислоты известны в медицине под общим названием витамин F, относятся в группе незаменимых кислот, в пищевой промышленности они известны под названием омега-3, омега-6 и омега-9.

В шерстном жире состав непредельных жирных кислот не менее ценен, чем стероидные спирты, выделенные из продуктов гидролиза.

Таковыми ценными препаратами являются в чистом виде линоленовая и селахолевая кислоты, содержание которых составляет 14,9 и 13,9 % (Табл.1). Они относятся к незаменимым кислотам и в организм человека должны попадать с пищей. Если мы в работе [9] делали основной упор на получение стероидных спиртов, то состав непредельных жирных кислот в шерстном жире является не менее ценным, чем спиртовая часть продуктов гидролиза.

Выводы

Впервые установлен состав продуктов щелочного гидролиза шерстного жира: содержание холестерина, в смеси с другими стеринами составляет 90 %; обнаружено 18 жирных кислот, из которых 7 кислот с предельным углеводородным радикалом, а остальные имеют от одной до пяти непредельных связей в углеводородном радикале. Содержание эйкозопентаеновой кислоты составляет 32,6 %, линоленовой - 14,9 % и селахолевой - 13,9 %, это заменимые для организма жирные кислоты. Все остальные кислоты, обнаруженные в шерстном жире, нужны для функционирования живого организма известны под названием омега-3, омега-6 и омега-9.

Список литературы

1. Tarkovska Danuse, Plants are capable of synthesizing animal steroid hormones. //Molecules. 2019. 24. № 14. с.2585.
2. Isaka Masahiko, Chinthanore Psise, Thummarukcharoen Tuksaporn, Boonprating Thitise et al. Tecno-phase sp. Highly Modified Lanostane Triterpens from Fmiting Bodies of te fir sidiomycete Tomophagus sp. // J. Natur. Prod., 2019, 82, N 5, p. 1165-1176.
3. Wang Peng, Guo Fujiang, Tan Junjie, Huang Cheng, Wang Guangyin, Li Yiming. A novel C29 sterol from Clerodrum cyrtophyllum. // Химия природ.соед., 2012, № 4, с. 534 - 535.
4. Гвазова Л.Н., Киколадзе В.С. Стероидные сапогенины Polygonalum polyanthemum и P. gladerrimum. // Химия природ.соед., 2012, № 5, с. 811 - 812.
5. Жигжитжанова С.В., Дыленова Е.П., Аненконов О.А., Тараскин В.В. и др. Состав липидной фракции Myriophyllum sibiricum. // Химия природ.соед., 2019, № 1, с. 88 - 90.
6. Lan Phuong Doan, Thuy Nguyen Thi, Lang Phan Quac et al. Composition of fatty acids, tocopherols, sterols, phenolics, and activity of seed oils of Afzelia xylocarpa and Cassia fistula. // Химия природ.соед., 2019, № 2, с. 210 - 213.

7. Horing Markus, Ejsing Christer S., Hermansson Martin, Liebuch Gerhard. Quantification of Cholesterol and Cholesteryl Ester by Direct Injection High-Resolution Fourier Transform Mass Spectrometry Utilizing Species-Specific Response Factors. // *Anal. Chem.*, 2019, 91, № 5, p. 3459-3466.

8. Предпатент № 18624. Способ гидролиза ланолина. // Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Ахатова З.С. и др. подано 21.02.2005; опублик. 05.05.2007.

9. Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Ахатова З.С., Нурбаева Р.К. Щелочной гидролиз шерстного жира (ланолина) в среде протонных и апротонных растворителей. *Вест. КазНУ сер. хим.* 2018, № 1(88), с.3–9.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА УДЕЛЬНУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЕМКОСТЬ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Головахин, В. В., Новгородцева, О. Н., Баннов, А. Г.

*Новосибирский государственный технический университет
golovaxin-valera@mail.ru*

В настоящее время модификация поверхности углеродных наноматериалов осуществляется различными методами: химическими, электрохимическими, плазменными и др. Одним из наиболее распространённых способов улучшения свойств поверхности углеродных наноматериалов является химическая обработка. В качестве окисляющих реагентов чаще всего используют минеральные кислородсодержащие кислоты и их смеси. Обработки кислотами обычно представляет собой длительный процесс (до 24 ч и более) и проводящийся при кипячении реакционной массы. При окислении поверхности углеродных нанотрубок образуются различные функциональные кислородсодержащие группы: карбоксильные, карбонильные, спиртовые [1].

В данной работе проводили исследование химической обработки многостенных углеродных нанотрубок для создания суперконденсаторов высокой емкости (маркировка образца далее «МУНТ-1020»).

В качестве окисляющих реагентов использовались разбавленные минеральные кислоты: $H_2SO_4(6M)$, $HNO_3(6M)$, $HCl(6M)$, $H_2Cr_2O_7(6M)$, в пересчете на CrO_3 .

Образцы подвергались обработке в течение 6 ч при постоянной температуре $80^\circ C$ и интенсивном механическом перемешивании. После выдержки в реакционной смеси образцы промывали, отфильтровывали, сушили. Образцы измельчали и просеивали через сито, для получения фракции размером до 100 мкм, чтобы использовать в дальнейших исследованиях.

Морфологию поверхности и элементный состав порошковых образцов углеродных материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) S-3400N фирмы «Hitachi», оборудованным приставкой для энергодисперсионного анализа производства фирмы «Oxford Instruments». Исследование изменения удельной электрической емкости проводили с помощью циклической вольтамперометрии. Вольтамперные кривые регистрировали с использованием потенциостата IPC-compact (Россия). Результаты проведенных анализов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты циклической вольтамперометрии

Образец	Тип окислителя	Содержание О, ат. %	Удельная электрическая емкость, $\Phi \text{ г}^{-1}$		
			2 мВ с^{-1}	5 мВ с^{-1}	10 мВ с^{-1}
МУНТ-1020	-	-	0,6	0,5	0,3
	$H_2SO_4(6M)$	1,2	28,1	23,6	18,7
	$HNO_3(6M)$	0,01	55,1	47,9	43
	$HCl(6M)$	0,02	32,2	24,6	19,2
	$H_2Cr_2O_7(6M)$	9	41,3	32,5	26,3

По результатам EDX видно, что при обработке дихромовой кислотой окисление материала происходит более интенсивно, чем другими кислотами.

Данные циклической вольтамперометрии показали, что образцы, обработанные в дихромовой и азотной кислотах, имели наибольшую удельную емкость 41 Ф г^{-1} и 55 Ф г^{-1} , соответственно. Для углеродных материалов это значение должно быть гораздо выше, как отмечает автор [2]: $75\text{-}175 \text{ Ф г}^{-1}$, но стоит отметить, что эти величины показаны на чистом углеродном нановолокне, показывающем отсутствие значительного вклада псевдоемкости.

Рост удельной емкости после обработки в растворах кислот, может быть связан, как с образованием функциональных групп, так и с возможным повышением дефектности структуры углеродных нановолокон.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Литература

1. Lin T., Vajpai V., Ji T., Dai L. [Text] / Chemistry of Carbon Nanotubes / T. Lin, V. Vajpai, T. Ji, L. Dai // Aust. J. Chem. 2003. V. 56. P. 635 – 651.

2. Михалин, А. А. Исследование емкостных и электрокинетических свойств электродов на основе высокодисперсного углерода применительно к их использованию в суперконденсаторах и для емкостной деионизации воды [Текст]: автореф. канд. хим. наук А. А. Михалин. – Москва: ИФХЭ РАН 2013, - 25 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАННАТОВ ЦИНКА

Умрихин М.В., Ятыгин В.А., Апарнев А.И., Логинов А.В.

*Новосибирский государственный технический университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, Россия, maks103625@yandex.ru*

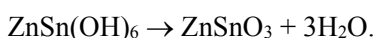
Станнат цинка ZnSnO_3 является одним из практически важных среди перовскитных материалов (ABO_3), обладающих рядом функциональных свойств [1]. Например, композиты на его основе широко используются в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [2], электродных материалов для суперконденсаторов [3], различных датчиков [4] и катализаторов [5].

В настоящей работе термическим разложением прекурсора ZnSn(OH)_6 был получен композит состава $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$. Гексагидроксостаннат цинка ZnSn(OH)_6 был синтезирован методом химического осаждения из раствора, содержащего ZnCl_2 и $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при добавлении 1М раствора NaOH при атомном соотношении $\text{Zn} : \text{Sn} = 1 : 1$ до pH $\sim 7\text{-}8$.

Полученный свежесозаженный осадок отфильтровывали от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и высушивали при 110°C в течение 4 ч в сушильном шкафу. Термическую обработку порошка проводили в муфельной печи SNOL 6,7/1300 при 400 , 520 и 600°C в течение 4 ч при каждой температуре.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на приборе Bruker D8 Advance с использованием CuK_α -излучения. Качественную идентификацию образующихся в системе фаз проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match, Version 2.1 и базы данных PDF2. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с помощью синхронного термоанализатора SNA 449 F/1/1 JUPITER при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере смеси аргона и воздуха.

По данным РФА (PDF4, cards 73-2384), продукт осаждения из водного раствора соответствует двойному гидроксиду гексагидроксо-станната цинка ZnSn(OH)_6 (рис. 1, кривая 1). По данным ДТА и термогравиметрического (ТГ) анализа исходного образца (рис. 2) при нагревании на воздухе при температуре 270°C наблюдается ярко выраженный эндотермический эффект, связанный с потерей массы ($\sim 18,9\%$) в результате дегидратации двойного гидроксида ZnSn(OH)_6 в соответствии с уравнением



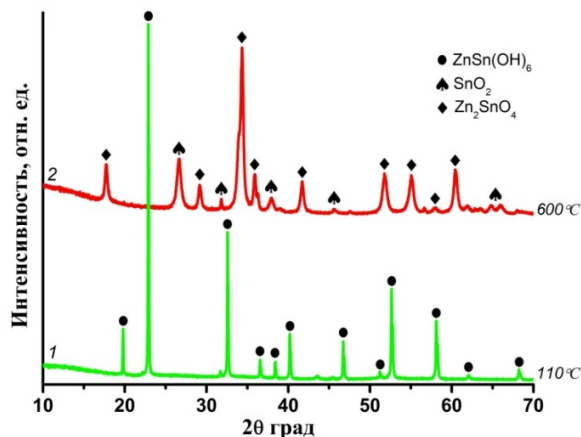


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ (кривая 1) и продукта его разложения (кривая 2)

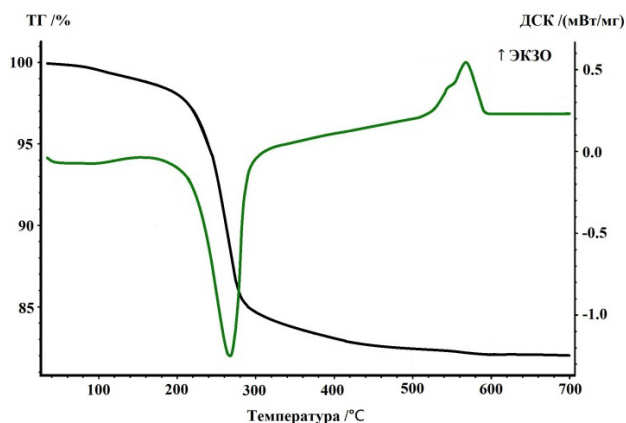


Рис. 2. Результаты термического анализа образца $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, полученного осаждением

По данным РФА, образец, полученный прогревом смешанного гидроксида при температурах 400 и 520 °С в течение 4 ч, представляет собой рентгеноаморфный продукт. В процессе прокаливании при 570°С наблюдается экзотермический эффект, который указывает на протекание процесса разложения ZnSnO_3 с образованием слабо окристаллизованной фазы SnO_2 (card 77-447, PDF4). При температуре прокаливании 600°С образуется образец, представляющий собой смесь нанокристаллических фаз SnO_2 и частиц фазы Zn_2SnO_4 размером со структурой шпинели (card 74-2184, PDF4) (рис. 1, кривая 2). Оценка с помощью уравнения Шеррера показывает, что наноккомпозит состоит из частиц стannата цинка с размером менее 60-70 нм и диоксида олова с размером 20-40нм.

Список литературы

1. Налимова С.С., Максимов А.И., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Современное состояние исследований в области синтеза и применения стannата цинка // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45. – № 4. – С. 311-325.
2. Wei JL., Jin XY., Yu MC., Wang L., Guo YH., Dong ST., Zhang YM. Electrospun ZnSnO_3/C Nanofibers as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries / J. of electronic materials. 2021. V. 50. Iss. 8. pp. 4945-4953.
3. Cheng-Kim Sim, Majid S.R., Noor ZM. ZnSnO_3 /mesoporous biocarbon composite towards sustainable electrode material for energy storage device / Microchemical Journal. 2021. V. 164. N.105968.
4. Zeng Y., Zhang K., Wang XL., Sui YM., Zou B., Zheng WT., Zou GT. Rapid and selective H_2S detection of hierarchical ZnSnO_3 nanocages / Sensors and actuators b-chemical. 2011. Vol. 159. Iss. 1. pp. 245-250.

5. Dong SY., Cui LF., Zhang W., Xia LJ., Zhou SJ., Russell CK., Fan MH., Feng JL., Sun JH. Double-shelled ZnSnO₃ hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater / Chemical engineering journal. Vol. 384. N.123279.

ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Колбин В.А., Новгородцева О.Н.

Новосибирский государственный технический университет,
Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН
г. Новосибирск, v.kolbin.2018@stud.nstu.ru

В работе исследовано изменение толщины и скорость осаждения покрытия химического никелирования алюминиевой подложки с её последующим изменением катодного потенциала от 0 В до 0,1В.

The paper investigates the change in the thickness and deposition rate of the chemical nickel plating coating of an aluminum substrate with its subsequent change in the cathode potential from 0 V to 0.1 V.

Химическая металлизация - это нанесение покрытия без внешнего источника тока или напряжения с помощью восстановителя, находящегося в растворе [1-3]. Нанесение покрытий методом химической металлизации имеет ряд преимуществ по сравнению с методом электролитического осаждения: отсутствует зависимость от плотности тока, а также потребность в сложном оборудовании. Ровный слой покрытия обеспечивается вне зависимости от формы образца. Химическое никелирование широко внедрено в промышленности благодаря ценным свойствам покрытия: твердости, значительной коррозионной и износостойкости. Химически осажденный никель обладает более высокими защитными свойствами из-за меньшей пористости, чем электрохимически осажденный никель, а также потому, что осадки, содержащие в своем составе фосфор, более стойки к агрессивным средам, чем чистый никель.

В настоящее время проблема повышения прочности и коррозионной стойкости, улучшения защитно-декоративных свойств материалов остается актуальной. Одним из способов решения этой проблемы является нанесение на поверхность материалов металлических покрытий. Одним из таких способов является никелирование.

Химическое никелирование алюминия происходит при постоянном стационарном потенциале, равном -0,48 В. При погружении алюминиевой пластины с цинковым подслоем в раствор химического никелирования происходит рост потенциала с -0,90 до -0,48 В за счет замещения цинкового подслоя (являющегося активатором) на никелевый.

Результаты исследования влияния смещение потенциала никелирования алюминиевой подложки от стационарного в катодную область на скорость осаждения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние смещения потенциала алюминиевой подложки на скорость осаждения никеля

№	Смещение потенциала ΔE, В	Δm _{Ni} , г	Скорость осаждения, мкм/ч
1	0	0,0025	3,24
2	0,01	0,0062	8,05
3	0,03	0,0065	8,44
4	0,05	0,0075	9,74
5	0,08	0,0036	4,67
6	0,1	-	-

Из таблицы видно, что при смещение потенциала от стационарного от 10 до 50 мВ наблюдается увеличение скорости осаждения никеля на алюминиевую подложку. Такое положительное влияние можно объяснить улучшением адгезионных характеристик поверхности. При дальнейшем смещении

потенциала на 100 мВ в катодную область приводит к уменьшению скорости осаждения никеля на алюминиевой подложке. Это может быть связано с тем что при большом смещении потенциала поверхность алюминиевой подложки блокируется.

Литература

1. Петухов И.В. // Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 36.
2. Горбунова К.М., Никифорова А.А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 207 с.
3. Садаков Г.А., Горбунова К.М. // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 230

СОРБЦИЯ ЭТИЛЕНА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ [C₆MIM][HAL], ИЗУЧЕННАЯ МЕТОДОМ IN SITU НПВО-ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Ковалев Е.П., Шалыгин А.С., Мартьянов О.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
kovalev-e@catalysis.ru*

Этилен – ценное химическое сырье для многотоннажного производства, и на данный момент наблюдается ежегодное увеличение спроса на его потребление. Основным источником получения этилена является крекинг углеводородного сырья [1]. Несмотря на отлаженность данного процесса, основной трудностью при получении чистого этилена является его очистка от других углеводородов, причем самая сложная задача - разделение смеси этана и этилена, крайне энергоемкий и дорогой процесс, поскольку данные соединения обладают схожими физико-химическими свойствами. Создание новой промышленной технологии разделения может существенно повысить эффективность данного процесса и значительно снизить капитальные затраты.

Ионные жидкости (ИЖ) – особый тип функциональных материалов, полностью состоящий из ионов. ИЖ обладают уникальными физико-химическими свойствами, к основным из которых можно отнести высокую термическую и химическую стабильность, хорошую растворяющую способность как органических, так и неорганических соединений, а также исключительно низкое давление насыщенных паров при обычных условиях. Все это открывает огромные возможности использования ИЖ, в частности, создание технологии селективного разделения и очистки смесей благодаря высокой растворимости некоторых газов в ИЖ [2].

Селективный и потенциально недорогой процесс разделения может быть получен за счет обратимого химического комплексообразования. Известно, что некоторые переходные металлы, например, Cu (I) и Ag (I), способны образовывать π-комплексы с алкенами, где олефин выступает в роли донора электронной плотности, а металл – акцептор [3]. ИЖ может оказаться подходящим растворителем для стабилизации соединений Cu (I) и Ag (I), которые, в свою очередь, могут в значительной степени повысить эффективность ИЖ в разделении смеси парафин/олефин.

Инфракрасная спектроскопия зарекомендовала себя как надежный метод исследования молекулярных взаимодействий при сорбции газов растворителями, полимерами и ИЖ [4]. Использование режима нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в ИК спектроскопии заметно упрощает исследование взаимодействий газов и ИЖ под давлением. Понимание механизмов молекулярного взаимодействия ИЖ с молекулами целевого газа позволит целенаправленно синтезировать высокоселективные ИЖ.

Цель данной работы состоит в том, чтобы изучить сорбцию и взаимодействие этилена и серии ионных жидкостей на основе катиона имидазолия [C₆Mim][Hal] (Hal = Cl, Br, I) модифицированных соответствующими галогенидами меди (I) методом НПВО ИК спектроскопии в режиме *in situ*.

В результате применения метода НПВО-ИК спектроскопии были получены ИК спектр жидкого этилена и спектры серии ИЖ под давлением этилена. Сравнение НПВО ИК спектров исходных и модифицированных ИЖ показало наличие сильного влияния галогенидов меди на положение и форму

полос валентных ($3200 - 3000 \text{ см}^{-1}$) и деформационных ($900 - 600 \text{ см}^{-1}$) С-Н колебаний ароматического кольца имидазолия (рис. 1).

Под давлением этилена в спектрах ИЖ наблюдается появление полосы в области 957 см^{-1} , которая относится к внеплоскостным деформационным колебаниям этилена [5], что показывает сорбцию этилена в ИЖ. Смещение положения полосы относительно чистого этилена (943 см^{-1}) может свидетельствовать о взаимодействии ИЖ и сорбированного газа.

Модификация галогенидами меди (I) приводит к увеличению количества сорбированного этилена и изменению формы полосы внеплоскостных деформационных колебаний. Также стоит отметить и влияние природы аниона на сорбцию: сорбция увеличивается в ряду Cl-Br-I . Таким образом, можно говорить об изменении механизма сорбции и соответственно о положительном влиянии модификаций на сорбционную способность ИЖ.

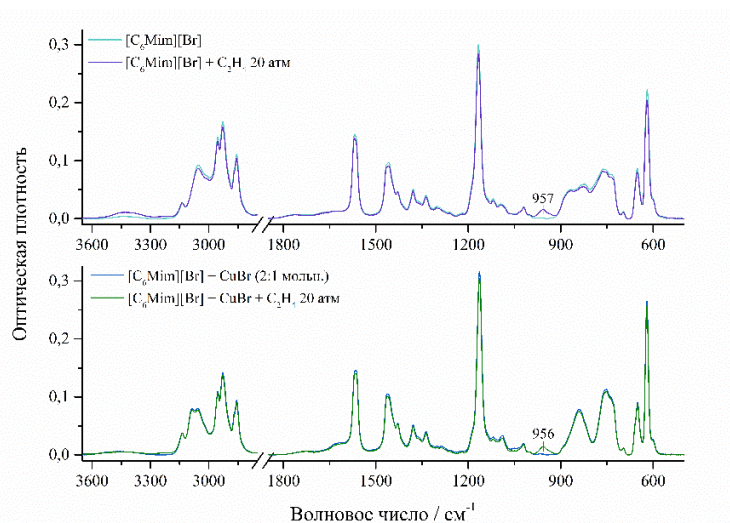


Рис. 1. НПВО-ИК спектры $[\text{C}_6\text{Mim}][\text{Br}]$ и ИЖ с добавлением CuBr при 35°C и атмосферном давлении и $20 \text{ атм } \text{C}_2\text{H}_4$

Благодарности

Данная работа является логическим продолжением проекта «Развитие и применение передовых методов химической визуализации и колебательной спектроскопии для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии» под руководством профессора С. Казаряна.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-21011390053-4).

Список литературы

1. Sadrameli S.M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review // Fuel. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 140. P. 102–115.
2. Lei Z., Dai C., Chen B. Gas Solubility in Ionic Liquids // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, № 2. P. 1289–1326.
3. Safarik D.J., Eldridge R.B. Olefin/Paraffin Separations by Reactive Absorption: A Review // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. Vol. 37, № 7. P. 2571–2581.
4. Kazarian S.G., Briscoe B.J., Welton T. Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO_2 dissolved in two ionic liquids at high pressures // Chem. Commun. 2000. № 20. P. 2047–2048.
5. Kovalev E.P. et al. Interactions of C_2H_6 and C_2H_4 with the homologous series $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ionic liquids at high pressure studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy // J. Mol. Liq. Elsevier B.V., 2022. Vol. 348. P. 118082.

МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ОКСАЛАТОВ ВИСМУТА (III) КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ β - Bi_2O_3

Тимакова Е.В., Тимакова Т.Е., Афонина Л.И.

Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)
E-mail: timakova@solid.nsc.ru

Преимуществами оксалатных прекурсоров для получения оксидных материалов является легкость их синтеза, в силу малой растворимости практически всех солей щавелевой кислоты, а также выделение в процессе термоллиза только оксидов углерода и воды. В связи с этим, соли висмута со щавелевой кислотой используют для синтеза оксидных материалов, а также смешанных катализаторов и оксидов висмута различных модификаций, проявляющих фотокаталитические свойства, особенно тетрагонального β - Bi_2O_3 .

В настоящее время известны оксалаты висмута следующих составов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 6, 7, 8$ [1–3]. Для синтеза нанодисперсных и мелкокристаллических оксидов висмута наиболее часто используемыми прекурсорами являются $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ [4, 5].

Исследования по осаждению висмута из азотнокислых растворов при добавлении к ним щавелевой кислоты показали, что степень извлечения висмута в осадок при температурах 30–80 °С составляет 99,9 %, а продуктами осаждения являются $\text{BiC}_2\text{O}_4(\text{OH})$. При температуре 23 ± 2 °С степень осаждения висмута в виде смеси $\text{BiC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет 84,5 % при $n = 1$. Показано, что при $n = 1$ и температуре 23 ± 2 °С и добавлении в систему раствора гидроксида аммония, согласно данным рентгенофазового анализа, начиная с pH равного 1, также осаждается $\text{BiC}_2\text{O}_4(\text{OH})$. Условия образования $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответствуют n равному 1,5–5,0 и температуре процесса 20–50 °С. Осаждение октагидрата оксалата висмута $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ наблюдается при $n = 2$ и температуре процесса 80 °С. Начало образования гексагидрата оксалата висмута $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается при температуре 60 °С и $n = 6$, а также при 80 °С и $n = 4$.

Данные электронной микроскопии указывают на существенное влияние кислотности среды и температуры синтеза на морфологию получаемых порошков (рис. 1). Образцы основного оксалата висмута, синтезированные при температуре 40 °С и $n = 1,0$, представляют собой хорошо сформированные призматические кристаллы длиной 1–2 мкм и шириной порядка 0,5 мкм (рис. 1, а). Увеличение температуры синтеза до 80 °С приводит к изменению морфологии образцов (рис. 1, б). Они представляют собой плоские пластины длиной 0,5–1 мкм, ширина которых составляет 0,2–0,4 мкм и толщина около 0,05 мкм (рис. 1, б). Схожую морфологию имеют образцы основного оксалата висмута, синтезированные при комнатной температуре добавлением гидроксида аммония до pH = 1 (рис. 1, в).

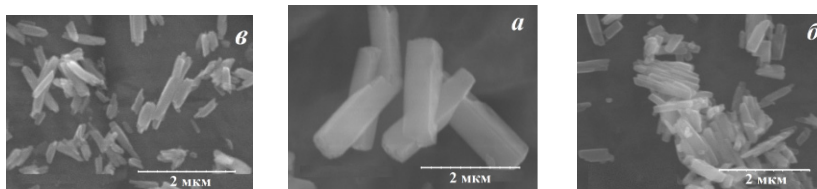


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов основного оксалата висмута. Условия получения: во всех случаях $n = 1,0$; а – pH 0,1, $t = 40$ °С; б – pH 0,1, $t = 80$ °С; в – pH 1, $t = 23$ °С. Увеличение в 25000 (а), 23000 (б)

Агрегаты $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а) сформированы из тонких пластинчатых частиц со средним размером 0,5–1 мкм. Образцы $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, б) представляют собой хорошо ограниченные призматические кристаллы со средним размером 50–100 мкм, а $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ удлиненно призматические кристаллы с размером базисной плоскости 20–50 мкм и толщиной 5–10 мкм (рис. 2, в).

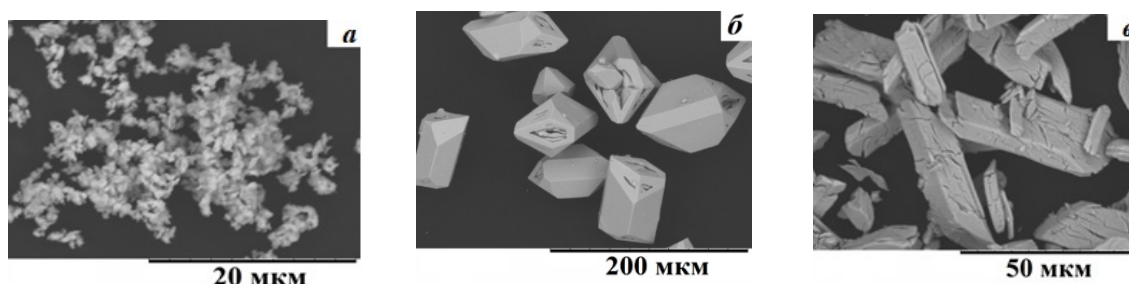


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (а); $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б); $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (в), осажденных из азотнокислых растворов. Условия синтеза: 20 °С, $n = 1,6$ (а); 80 °С при n равном 4 (б) и 2 (в)

Таким образом, мелкокристаллическими порошками являются оксалаты висмута составов $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и представляют наиболее перспективные прекурсоры для получения $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

По данным термического анализа (рис. 3, а) образцы $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ разлагаются в одну стадию, которой соответствует экзоэффект в интервале 270–310°С. На кривой ДСК $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, б) отчетливо видны стадии дегидратации (сильный эндоэффект при 100°С и слабый - 180°С), а также экзоэффект, связанный с разложением оксалат-ионов в интервале реакции 230-250°С.

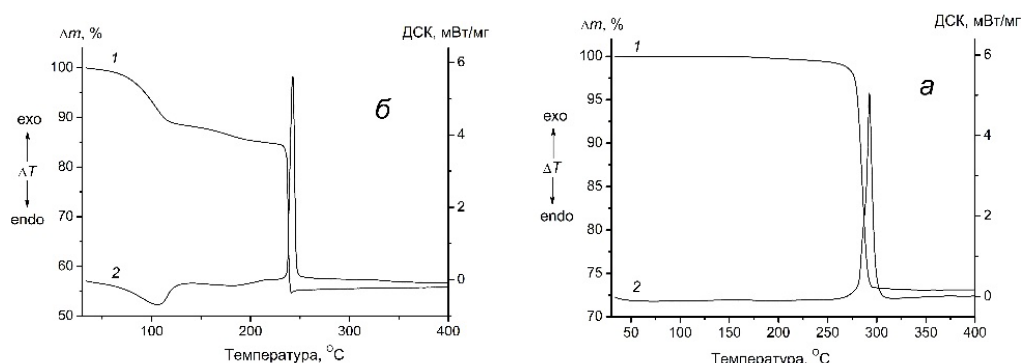


Рис. 3. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (а) и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (б) при нагревании в атмосфере Ar/O_2 (80/20; O_2 10 мл/мин; Ar 40 мл/мин, скорость нагрева 10 °С/мин). Условия синтеза образцов: 40 (а) и 25 (б) °С.

Согласно данным *in situ* рентгенофазового анализа выдержанные при 250°С образцы основного оксалата висмута представляют собой смесь $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а при 270°С – $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о параллельном протекании процессов: образования $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ как при непосредственном разложении $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, так и в результате $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, образующегося в качестве промежуточного продукта. Выдерживание тонкого слоя $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ в течение 4 ч при 290°С позволило получить монофазный $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

При выдерживании $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 100°С по данным *in situ* РФА существенно меняется дифрактограмма образца. Согласно данным химического и термического анализов образующееся соединение соответствует составу $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Повышение температуры до 150–180°С приводит к его дальнейшей дегидратации и аморфизации. Образец, выдержанный при 240°С представляет собой смесь $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и металлического висмута, на образование которого в результате окислительного термолитиза $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ также указывает падение массы на кривой ТГ при 240°С с дальнейшим подъемом, связанным с окислением металлического висмута (рис. 3, б). Длительное выдерживание образцов $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при температурах 270–280°С приводит к образованию $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

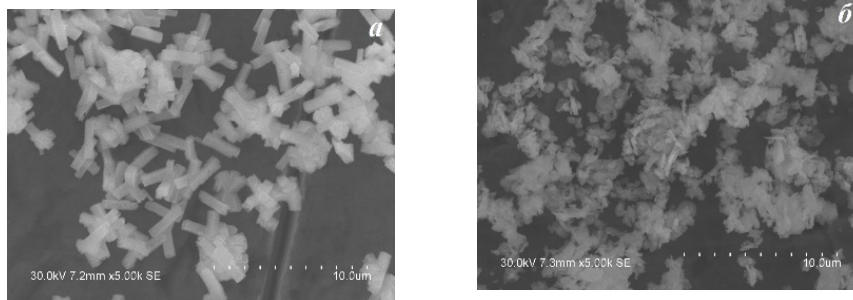


Рис. 4. Электронные микрофотографии образцов β - Bi_2O_3 , полученные окислительным термолизом $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (а) и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (б)

Образцы β - Bi_2O_3 , полученные в результате окислительного термолиза $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ и $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, согласно данным электронной микроскопии (рис. 4), представляют собой мелкокристаллические порошки, сохраняющие размеры и облик исходных соединений.

Список литературы

1. Rivenet M., Roussel P., Abraham F. One-dimensional inorganic arrangement in the bismuth oxalate hydroxide $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ //Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – V. 181. – No. 10. – P. 2586-2590.
2. Kolitsch U. Two bismuth oxalate hydrates and revision of their chemical formulae //Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2003. – V. 59. – No. 12. – P. m501-m504.
3. Tortet L., Monnereau O., Conflant P., Vacquier G. Synthesis and characterization of new hydrated bismuth (III) oxalates //Annales de chimie. – Lavoisier. – 2007. – V. 32. – No. 1. – P. 69-80.
4. Muruganandham M., Amutha R., Lee G. J., Hsieh S. H., Wu J. J., Sillanpaa M. Facile fabrication of tunable Bi_2O_3 self-assembly and its visible light photocatalytic activity //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – No. 23. – P. 12906-12915.
5. Roumanille P., Vaco-Carles V., Bonningue C., Gougeon M., Duployer B., Monfraix P., Tailhades, P. $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ oxalates thermal decomposition revisited. formation of nanoparticles with a lower melting point than bulk bismuth //Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 56. – No. 16. – P. 9486-9496.

ГЕКСАМЕТИЛТЕТРАМИН И ГЛИЦИН В ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРА

Курмашов П.Б., Баннов А.Г., Головахин В.В., Гудыма Т.С., Попов М.В.

*Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск
Институт органической химии им. Н.Д. Зеленского, г. Москва
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва
e-mail: kurmaschov@gmail.com*

Катализаторы приготовленные методом горения раствора в настоящее время является альтернативным методом на пути реализации технологии переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) [1,2]. Так, рассматриваемый процесс реализуется по реакции (1) в присутствии металлических катализаторов в состав, которого входят металлы подгруппы железа. Достоинством технологии переработки ПНГ является ее простота, экологичность, отсутствие в продуктах реакции оксидов углерода (COx-free).



Реакция (1), протекает в широком диапазоне температур 500-1000°C и характеризуется образованием водорода, который можно использовать в качестве восстановителя, а также добавки в двигатели внутреннего сгорания. Образующиеся углеродные наноматериалы зарекомендовали себя в широких сферах применения, например в катализе, суперконденсаторах, полимерных композитах, газовых сенсоров и т.д [3].

Цель работы – изучение эффективности восстановителя (гексаметилтетрамина (ГМТ) и глицина) в технологии приготовления катализатора методом горения раствора, применительно к процессу переработки ПНГ.

В данной работе были синтезированы и экспериментально рассмотрены высокопроцентные катализаторы (90%Ni/10%Al₂O₃) в реакции разложения метана.

Сущность рассматриваемой технологии приготовления катализатора, заключается в растворение кристаллогидратов активных металлов и восстановителя в дистиллированной воде, с последующим иницированием реакции горения раствора в диапазоне температур 200-600°C.

Основным и главным критерием в технологии приготовления катализатора методом горения раствора является коэффициент избытка топлива φ:

$$\varphi = y / y_{st} \quad (2)$$

Где y , y_{st} – реальное и стехиометрическое отношение топлива топливу/катализатор. Коэффициент избытка топлива указывает на величину, на которую содержание топлива в растворе больше (>1) или меньше (<1) по сравнению со стехиометрическим коэффициентом (=1).

В работе методом горения раствора были синтезированы с применением метода направленного планирования эксперимента, в качестве варьируемых переменных использовали коэффициент избытка топлива (φ), максимальная температура муфельной печи (T_{max}), скорость роста температуры печи (V), время изотермической выдержки (τ).

План экспериментов по синтезу катализаторов методом горения раствора

Параметры	Номер эксперимента							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Масса восстановителя (x ₁), г	1,5	0,5	1,5	0,5	1,5	0,5	1,5	0,5
Температура печи (x ₂), °C	45 0	35 0	35 0	45 0	45 0	35 0	35 0	45 0
Скорость нагрева печи (x ₃), °C/мин	1	1	1	1	10	10	10	10
Время изотермической выдержки (x ₄), мин	0	0	20	20	20	20	0	0

Результаты экспериментов по тестированию катализаторов

Параметры		Номер эксперимента							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ГМТ	t, ч	12, 7	7,2	13, 1	5,6	11, 4	7,4	12, 3	11, 4
	Y _C , г/г	69	31	67	23	64	34	64	58
	Y _H , моль/г	9,2	4,2	8,7	3,2	8,0	4,2	7,9	7,3
Глицин	t, ч	23, 5	14, 3	17, 9	21, 1	18, 6	14, 2	19, 3	8,8
	Y _C , г/г	15 5	86	12 7	14 2	13 6	87	13 3	52
	Y _H , моль/г	15, 4	8,4	11, 4	13, 2	12, 6	8,4	13, 5	4,9

На основании экспериментальных данных были составлены математические уравнения регрессии

$$y_{ГМТ} = 51,4 + 14,2x_1 + 1,5x_2 + 3,4x_3 - 4,6x_4 \quad (3)$$

$$y_{Глицин} = 114,5 + 22,9x_1 + 6,6x_2 - 12,7x_3 + 8,2x_4 \quad (4)$$

По результатам математического анализа уравнений (3,4) были определены оптимальные параметры, которые позволяют значительно увеличить время жизни катализатора, и, соответственно, приводит к увеличению выходов водорода и углеродного наноматериала.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Список литературы

1. Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane / D. G. Kuvshinov, P. B. Kurmashov, A. G. Bannov, M. V. Popov, G. G. Kuvshinov // International Journal of Hydrogen Energy. - 2019. - Vol. 44, iIss. 31. - P. 16271-16286. - DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.179.

2. Effect of process features and parameters of preparation of a nickel catalyst by reduction of nickel nitrate with hexamethylenetetramine on the catalyst performance in synthesis of nanofibrous carbon / P. B. Kurmashov, A. G. Bannov, M. V. Popov, A. A. Kazakova // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2018. - Vol. 91, iss. 11. - P. 1874-1881. - DOI: 10.1134/S1070427218110198.

3. Recent advances in ammonia gas sensors based on carbon nanomaterials [Electronic resource] / A. G. Bannov, M. V. Popov, A. E. Brester, P. B. Kurmashov // Micromachines. - 2021. - Vol. 12, iss. 2. - Art. 186 (30 p.). - Mode of access: <https://www.mdpi.com/2072-666X/12/2/186>. - Title from screen - DOI: 10.3390/mi12020186.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ ТОО «САРЫ-АРКА СПЕЦКОКС»

Ордабаева А.Т., Мулдахметов З.М., Газалиев А.М., Мейрамов М.Г., Шайкенова Ж.С.

*ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной РК», Казахстан, г. Караганда
E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru*

Перспективными методами переработки угля, тяжелых нефтей и нефтяных остатков в моторное и котельное топливо являются методы термической деструкции: коксование, пиролиз, гидрогенизация. Побочным продуктом производства ТОО «Сары-Арка Спецкокс» является каменноугольная смола, объемы которой измеряются десятками тысяч тонн в год. Смола по составу отличается от смолы коксохимических производств и не может перерабатываться по технологии переработки каменноугольной смолы с получением соответствующих товарных продуктов [1-5]. Производство спецкокса ТОО «Сары-Арка Спецкокс» осуществляется по схеме полукоксования в аппаратах с внутренним подводом тепла, в которых получение полуккокса сопровождается высоким выходом жидких продуктов, не подверженных воздействию высоких температур и, следовательно, соответствующих по качеству смолам полукоксования. Содержание общих фенолов является одним из сдерживающих факторов промышленного использования смолы, но, в то же время, раскрывает перспективы для их извлечения с целью применения в химической промышленности. Освобожденная от фенолов смола может быть использована как углеводородный материал для дальнейшей переработки в моторное или котельное топливо.

Целью работы является изучение процесса гидропиролиза каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс» в присутствии железосодержащих катализаторов в среде шахтного метана. Изучение процесса пиролиза фракции каменноугольной смолы с температурой кипения до 250⁰С проводилось в присутствии железосодержащих катализаторов: оксида железа модифицированного серой в среде водорода (FeS₂) и наноразмерного гидроксида железа (FeOOH). Названные каталитические системы на основе железа позволяют исключить трудоемкую и технически трудноосуществимую стадию выделения (регенерация катализатора из шламового остатка процесса) и экологически более предпочтительны. Кроме того, использование вместо водорода шахтного метана позволяет исключить целый ряд дополнительных стадий, связанных с получением водорода и удешевить процесс термической деструкции фракции каменноугольной смолы. На основе пиролиза фракции смолы разработаны различные способы получения ценных химических продуктов, а также синтетических жидких, в частности моторных топлив путем гидрирования фракции смолы. Поэтому интерес к исследованию и комплексной переработке фракции до 250⁰С каменноугольной смолы, в присутствии различных железосодержащих катализаторов имеет практическое и теоретическое значение. В качестве гидрирующей среды взят шахтный метан, так как его содержание в шахтном газе колеблется от 1 до 98%. В связи с этим шахтный метан уже в

настоящее время может рассматриваться как наиболее перспективный источник альтернативного моторного топлива.

Эксперименты по пиролизу обесфеноленной фракции до 250⁰С проводили в стационарном автоклаве (объемом 0,08 л). В автоклав помещали фракцию до 250⁰С, добавляли рассчитанное количество железосодержащих катализаторов и донорообразующего компонента (антрацен). Автоклав закрывали, продували шахтным метаном и давали избыточное (начальное) давление газа метана до 3,0 МПа, нагревали при температуре 425⁰С в течение 60 минут. После охлаждения автоклава до комнатной температуры газ собирали в газовую пипетку для анализа. Содержимое автоклава разбавляли бензолом и фильтровали. Твердый остаток отделяли от жидких продуктов с помощью стеклянного фильтра, промывали бензолом, сушили при 378К и анализировали состав твердого остатка методом рентгенофазового анализа (РФА). РФА твердого остатка проводили на установке ДРОН -2.0 методом порошков с использованием Fe-излучения с Ni, либо MnO фильтром в диапазоне от 2 до 37 В. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали аналитическим методом в тетрагональной сингонии. При анализе компонентного состава основных продуктов пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С использовался метод хромато-масс-спектрологии (ХМС) на приборе Agilent 7890 (USA) с масс-спектрометром 5975 inert XL и газожидкостная хроматография на приборе КристалЛюкс 4000 (Россия). Пробоподготовку фракции до 250⁰С проводили следующим образом: 1 г растворили в 20 мл ацетона и высушили сульфатом натрия. 1 мл раствора разбавили до 10 мл и добавили 10 мкл внутреннего стандарта о-пиколин и флурантен с концентрацией 40 г/л. Концентрация стандартов в смоле составило 8 г/кг. Условия хроматографирования: Колонка: DB-5, 30 м X 0,25 мм X 0,5 мкм; Газ: гелий, 0,8 мл/мин; Термостат: 50 ⁰С – 4 мин, 50-150 ⁰С – 10 ⁰С / мин, 150-300 ⁰С – 20 ⁰С / мин, 300 ⁰С – 4 мин; Испаритель: 250 ⁰С. Идентификация веществ проводили на масс-спектральной базе данных NIST98. В подготовленной фракции до 250⁰С из каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс», методом ХМС определен индивидуальный состав, который показал, что содержание фенола и его производных составляет 53%.

В качестве исходного материала для катализатора термической переработки тяжелого углеводородного сырья нами использовались отходы листопрокатного производства АО «Арселор Миттал Темиртау». По данным первичного анализа продукт содержит 89,7% гематита (Fe₂O₃). Кроме того, в составе присутствует хлорид железа III валентного и в незначительных количествах хлориды марганца и хрома. Исходный продукт с целью удаления хлоридов подвергали термической обработке при температуре 700⁰С. По данным рентгено-фазового анализа (ДРОН-2,0) содержание основного составляющего - оксида железа III увеличилось до 98,5%, возможность определения других фаз находится ниже предела чувствительности прибора. Обогащенный продукт для повышения активности модифицировали термической обработкой с серой в среде водорода. Для этого в стационарный автоклав поместили 10 граммов обогащенного оксида железа, 6,5 граммов серы, заполнили водородом до 5,0 МПа и нагревали при температуре 425⁰С в течение 3 часов. Рентгенофазовый анализ образца проводили на дифрактометре Дрон – 2.0 с использованием FeK₂ – излучения ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$), Mn – фильтре, в интервале 10⁰ – 90⁰ (2 θ), со скоростью вращения счетчика 2 град/мин. Для расшифровки рентгенограммы использовали банк данных JCPDS. Полученный продукт по данным рентгенофазового анализа представляет собой сульфид железа (FeS₂ – пирит), а также обнаружены фазы: 1/2 (Fe₂O₃·H₂O) -лепидокрокит (γ – FeOOH); S – сера; FeSO₄ · 4H₂O; FeFe₂(SO₄)₄ · 14H₂O.

Была проведена термическая деструкция обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии оксида железа модифицированного серой (FeS₂) и наноразмерного гидрооксида железа (FeOOH) и донорообразующего компонента антрацена. в атмосфере метана. По массе твердых остатков определено содержание жидких и газообразных продуктов после пиролиза обесфеноленной фракций до 250⁰С в присутствии донорообразующего компонента антрацена (табл. 1).

Таблица 1. Состав основных продуктов пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С в атмосфере метана

№ опыта	Катализатор	Остаточное давление, МПа	Твердый остаток, %	Жидкие, %	Газообразные, %
1	FeOOH	3,3	9,84	83,34	6,82
2	FeS ₂	3,3	5,42	79,53	15,05

Условия эксперимента: фракция смолы – 3 г; метан - 3 МПа, катализатор - 0,15 г (5 %); антрацен – 0,15 г (5%); температура – 425⁰С, время – 1 час

Как видно из табл.1 каталитические добавки активно влияют на выход жидких продуктов. Использование шахтного метана в качестве восстановительной среды значительно удешевляет процесс и позволяет утилизировать шахтный метан и тем самым решает экологические вопросы. Кроме того, использование вместо водорода шахтного метана, позволят исключить целый ряд дополнительных стадий, связанных с получением водорода. Пасту нагревали до 425⁰С, газообразные продукты удалялись, а жидкие продукты были проанализированы методом ХМС. Индивидуальный состав органической массы пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии оксида железа модифицированного серой (FeS₂) и наноразмерного гидроксида железа (FeOOH) и донорообразующего компонента антрацена. в атмосфере метана представлен в табл. 2.

Таблица 2. Индивидуальный состав органической массы пиролиза обесфеноленной фракции до 250⁰С

№ соединения	Наименование соединения	Содержание, масс. %	
		FeS ₂	FeOOH
1	2-метилфенол	17,89	1,15
2	4-метилфенол	1,15	0,26
3	2-этилфенол	8,14	7,86
4	2,4-диметилфенол	9,97	1,69
5	3-этилфенол	1,98	2,67
6	тетрагидронафталин	1,09	3,89
7	нафталин	0,40	2,40
8	тетрагидроантрацен	0,46	-
9	антрацен	10,81	12,02
10	1-метилнафталин	-	0,33
11	1-этилнафталин	-	0,34

Условия эксперимента: фракция до 250⁰С – 15 г; метан - 3 МПа, катализатор (FeS₂ и FeOOH)- 0,75 г (5 %); антрацен – 0,75 г (5%); температура – 425⁰С, время – 1 час

Как видно из табл. 2 при термической деструкции обесфеноленной фракции до 250⁰С в присутствии донора водорода антрацена и катализатора FeOOH содержание производных фенола уменьшилось по сравнению с катализатором FeS₂. Методами хроматомасспектроскопии и газожидкостной хроматографии установлен состав продуктов термической обработки фракции смолы в среде шахтного метана.

Список литературы

1. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. – М.: Химия, 1973. – 336 с.
2. Байкенов М.И., Омарбеков Т.Б., Амерханова Ш.К., Мусина Г.Н., Уали А.С. Применение кавитационно-волнового воздействия при переработке каменноугольной смолы // Вестник КарГУ. - 2006. – Т.44, № 4. - С. 54-56.
3. Ермагамбетов Б.Т., Лapidус А.Л. Ожигение угля связанным водородом. АН Каз.ССР, Институт органического синтеза и углекислоты. Алма-Ата: Гылым, 1990. – 85 с.

4. Мусина Г.Н., Байкенов М.И., Хрупов В.А. Переработка каменноугольной смолы, полученной из углей Шубаркольского разреза // Вестник КарГУ. - 2006. – Т.44, № 4. - С. 43-46.

5. Молчанов И.В. Корнильева В.Ф. Легкая смола высокоскоростного пиролиза бурых углей как сырье для получения растворителей электроизоляционных лаков // Химия твёрдого топлива. - 1988. - № 5. - С. 43-45.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Ауезхан С.А., Смагулова Н.Т.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби
auezhkhansabina@gmail.com

Для исследования была взята каменноугольная (коксохимическая) смола, полученная при полукоксовании угля Шубаркольского (АО «Сары Арка Спецкокс», г. Караганда, Республика Казахстан) месторождения. Каменноугольная (коксохимическая) смола в основном состоит из конденсированных ароматических углеводородов и других высокомолекулярных соединений и является наиболее трудно перерабатываемым сырьем. Несмотря на высокую температуру получения каменноугольной смолы, она содержит в своем составе значительное количество реакционноспособных соединений [1-3].

Содержание нерастворимых веществ в толуоле 1,3%, это подтверждает, что смола оптимальное сырье для получения жидких продуктов путем гидрогенизации. Проведено сравнительные влияния Мо и Ni-содержащих катализаторов на выход продуктов гидрогенизации каменноугольной смолы. Исследована температурная зависимость суммарного выхода жидких продуктов при 0.012; 0.05; 0,12; 0,14 мас.% концентрациях металлов Мо и Ni в катализаторе (рисунок 1).

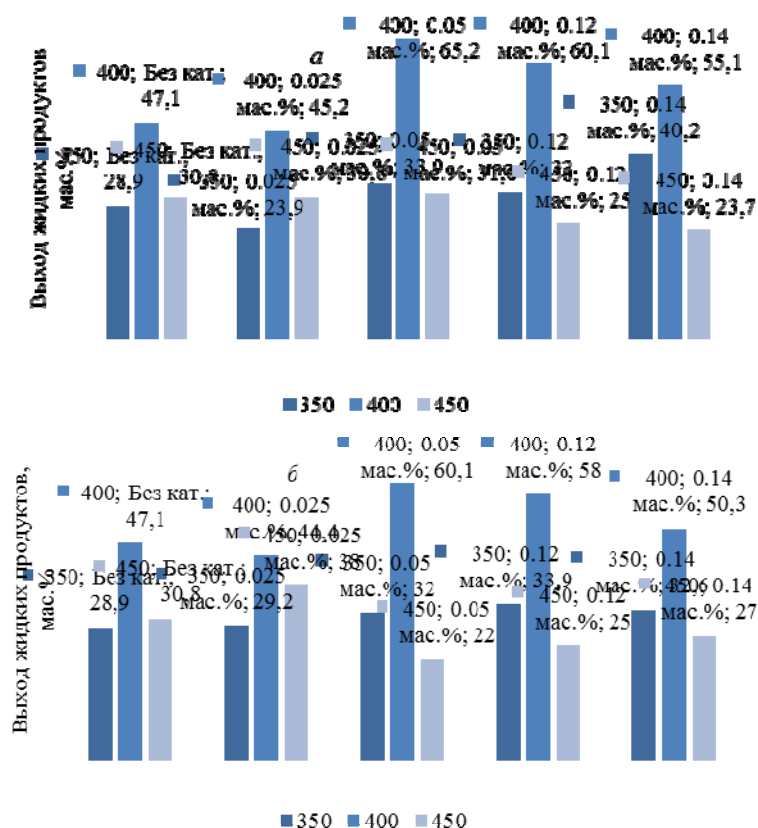


Рис.1. Температурная зависимость выхода жидких продуктов при гидрогенизации каменноугольной смолы при различных концентрациях металлов Мо (а) и Ni (б) в катализаторе

Максимальный выход, полученный для обоих исследуемых катализаторов, приходится на температуру 400°C, а оптимальная концентрация составляет 0,05% для обоих катализаторов. По-видимому, при низких температурах замедляются реакции распада макромолекул смолы на низкомолекулярные радикалы, а при высоких температурах идут реакции рекомбинации радикалов, приводящие к уплотнению продуктов. Согласно представленным данным, молибденовый катализатор более эффективен, чем Ni-компонентный катализатор при максимальном выходе жидких продуктов.

Определены оптимальные параметры процесса гидрогенизации каменноугольной смолы. Следует отметить, что выход жидких продуктов, полученных при гидрогенизации каменноугольной смолы для Mo – содержащего катализатора с концентрацией 0,05 %, составляет массовую долю 65,2; а для Ni-содержащего катализатора с концентрацией 0,05% максимальный выход составил 60,1%. Таким образом, для обеих исследуемых катализаторов оптимальная температура процесса 400 °С.

Список литературы

1. Малолетнев А.С., Гюльмалиев А.М., Мазнева О.А.// ХТТ. 2014. №1. С.12.
2. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А. и др.// ХТТ. 2006. №5. С.22.
3. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А. и др.// Кокс и химия. 2006. №.7.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОБАЛЬТ-МЕДНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Руденко П.В., Попов А.А., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Турло Е.М., Шубин Ю.В., Ведягин А.А.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

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

*Центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики», Института катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
palmerraw2@gmail.com*

Структурированные углеродные наноматериалы (УНМ) в последние годы часто становятся объектами исследования многих учёных. УНМ могут быть получены различными способами. Одним из широко применяемых подходов является метод химического осаждения углерода из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD). В зависимости от выбора углеводородов в качестве источника углерода получают следующие формы углеродных материалов: нанотрубки, нановолокна, наносферы и др. Помимо состава разлагаемого сырья, на структуру получаемого углеродного продукта также влияют условия его синтеза, такие как: температура, давление, продолжительность процесса, состав и природа катализатора [1].

В настоящее время одним из актуальных вопросов нефтепереработки является необходимость утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ). С каждым годом динамика добычи ПНГ неизменно увеличивается, при этом степень его полезного использования также возрастает. Однако следует указать на огромный объём добываемого сырья. Так, согласно данным Росстата, в 2021 году было добыто 101 млрд. м³ ПНГ, из которых около 17,5% сожжено на факелах. Одним из перспективных способов переработки попутного газа является процесс его каталитического разложения (пиролиза) с получением УНМ. Образующийся углеродный продукт может быть использован для получения новых функциональных материалов, носителей и катализаторов [2]. Также в ходе реакции образуется водород, который в свою очередь может быть использован в качестве экологически чистого топлива или восстановительной атмосферы.

Известно, что катализаторы на основе металлов подгруппы железа наиболее часто используются в реакциях разложения углеводородов с образованием УНМ [3]. Цель настоящей работы заключалась в разработке способа синтеза кобальт-медных оксидных катализаторов и исследовании их активности в процессе каталитического пиролиза углеводородного сырья на основе метана (природный газ).

Для синтеза катализаторов был использован метод механохимической активации (МХА). Активацию проводили в планетарной мельнице «Активатор 2S» («Активатор», Россия). Данный метод позволяет в одну стадию получать высокопроцентные (по активному компоненту, до 90–95 мас.%) оксидные катализаторы без образования стоков и вредных газов при прокаливании. Для стабилизации таких катализаторов используют текстурный промотор, который препятствует спеканию металлических дисперсных частиц при высокой температуре синтеза углеродных материалов. В работе в качестве реагентов использовали оксид кобальта (II), оксид меди (II) – активный компонент; оксид магния– текстурный промотор. Обозначение и условия синтеза образцов представлены в табл. 1. Отношение массы мелющих тел к массе образца: $340/10 = 34$. МХА проводили при соотношении скорости вращения оси к скорости вращения барабанов 1:1 (ударный режим движения мелющих тел). В процессе исследования варьировали такие параметры, как: размер мелющих тел, время активации. Исследования каталитической активности полученных образцов в процессе разложения углеводородов проводили в трубчатой печи XD-1200NT (Brother, Китай) при температуре 650°C.

Таблица 1. Обозначения и характеристики синтеза CoO-CuO/MgO образцов

Шифр образца	Состав, % мас.			d мелющих тел, мм	Время активации, мин.
	CoO	CuO	MgO		
ОКМ-10М-1	79,2	10,8	10	5	15
					25
ОКМ-10М-2	79,2	10,8	10	10	15
					25

Полученные образцы катализаторов были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты исследования представлены на рис. 1. На дифрактограммах CoO-CuO/MgO образцов рефлексы индивидуальных оксидов меди (Cu_2O , CuO) практически отсутствуют. Во всех четырёх образцах обнаружены фазы оксида кобальта, оксида магния и оксида меди. По литературным фазовым диаграммам можно сделать вывод о том, что Co и Cu в металлическом виде при температурах $<400^\circ\text{C}$ практически не сплавляются. В работе [5] подробно описано образование гомогенных фаз $\text{Co}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, изоструктурных фазе Co_3O_4 . Таким образом, медь может находиться также в составе фазы $\text{Co}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, однако, на основании данных РФА сделать однозначный вывод затруднительно. При угле $2\theta=15^\circ$ наблюдается низкоинтенсивный рефлекс, который не удалось отнести к какой-либо известной фазе.

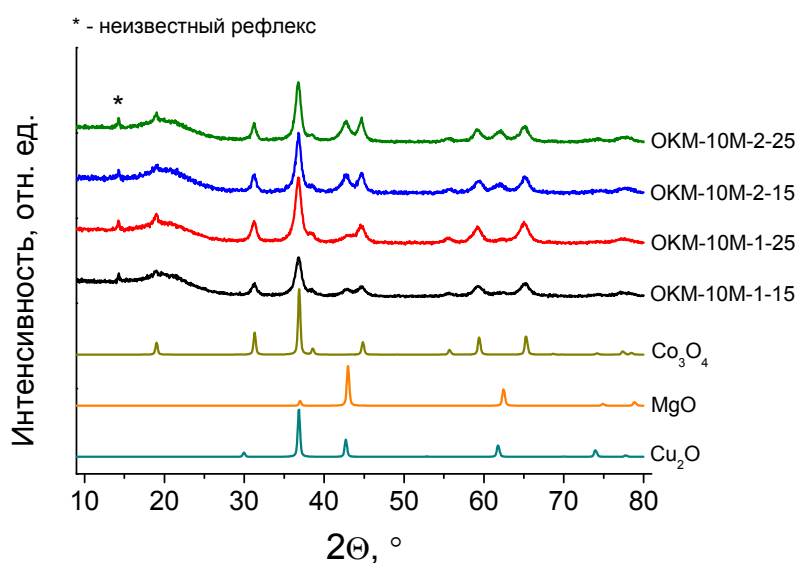


Рис. 1. Дифрактограммы CoO-CuO/MgO образцов, полученных методом МХА смеси оксидов

Полученные CoO-CuO/MgO образцы были протестированы в модельной реакции разложения природного газа (ПГ) с получением углеродного материала (рис. 2). Содержание метана в составе ПГ составляло около 80%. Показано, что с увеличением времени сплавления происходит уменьшение выхода углеродного продукта с 18 до 13 г/г(кат). Резкий спад активности наблюдается для катализатора, который был синтезирован с использованием мелющих тел диаметром 10 мм.

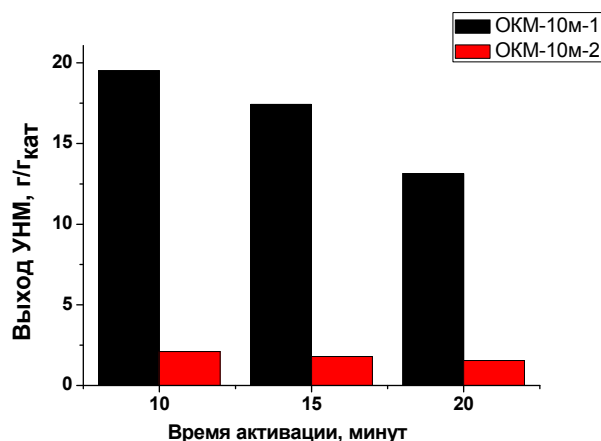


Рис. 2. Влияние времени сплавления и диаметра мелющих тел на выход УНМ в реакции разложения ПГ при 650 °С. Продолжительность эксперимента – 2 часа

В докладе будет более подробно обсуждено влияния параметров сплавления (время активации, диаметр мелющих тел, концентрация оксида меди) на гранулометрический и фазовый состав CoO-CuO/MgO образцов, а также на их каталитическую активность в реакции разложения природного газа с получением УНВ и водорода. Помимо этого, будут представлены и обсуждены морфологические особенности и текстурные характеристики углеродного наноматериала, полученного в результате разложения природного газа на синтезированных катализаторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-13-00414).

Список литературы

1. Чесноков, В.В., Буянов Р.А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и её сплавах // *Успехи химии*. 2000. Т. 69, № 7. С. 675-689
2. Tribolet P., Kiwi-Minsker L. Carbon nanofibers grown on metallic filters as novel catalytic materials // *Catalysis today*. 2005. 102-103. p. 15-22
3. Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. In *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 253, Issue 2. p. 337-358
4. Мишаков И.В., Афонникова, С.Д., Бауман, Ю.И., Шубин, Ю.В., Тренихин, М.В., Серкова, А.Н., Ведягин, А.А. Углеродная эрозия массивного никель-медного сплава как эффективный инструмент синтеза углеродных нановолокон из углеводородов // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63, № 1. С. 110-121
5. Petrov, K., Karamaneva, T., Angelov, S., Blehandjiev, D. Cationic distribution in copper-cobalt $Cu_xCo_{3-x}O_4$ spinels prepared by low-temperature decomposition of nitrates // *Mat. Res. Bull.* 1983. Vol. 18. p. 637-642

МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Шестаков А.А., Лазаренко Н.С., Лапекин Н.И., Баннов А.Г.

*Новосибирский Государственный Технический Университет
a.shestakov25@mail.ru*

В последние несколько десятилетий нанокompозиты приобрели большое значение, в частности, для создания материалов с повышенными механическими свойствами в различных областях применения [1]. Наноматериалы способны улучшать механические, тепловые и электрические характеристики. Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) были широко изучены с использованием различных матричных материалов, таких как керамика [2–4], металлы [5] и полимеры [6–9]. Бретон [10] улучшил эпоксидную смолу путем добавления различных видов МУНТ, после чего механические характеристики МУНТ были протестированы. Результаты показали, что более высокий модуль упругости при растяжении был достигнут при добавлении МУНТ в эпоксидную смолу в количестве 1, 3 и 6 масс.%. Лю и др. [11] диспергировали 2 масс.% МУНТ в матрице нейлона-6, они обнаружили, что модуль растяжения увеличился на 214 %, а предел текучести - на 162 %. В статье [12] исследовали механические и электрические характеристики композита МУНТ/эпоксидная смола и пришли к выводу, что 1 масс.% и 4 масс.% углеродных нанотрубок значительно увеличили модуль Юнга и предел текучести композита. В работе [13] наполнили эпоксидную смолу 0,1 масс.%, 0,2 масс.%, 0,3 масс.% и 0,4 масс.% МУНТ и изучил влияние нагрузки на механические свойства композитов. Результаты показали увеличение модуля упругости с увеличением содержания МУНТ, в то время как максимальная прочность была достигнута при использовании 0,3 масс.% МУНТ. Шадлер и др. [14] исследовали переход нагрузки в эпоксидном композите, армированном МУНТ, и заметили, что модуль сжатия значительно снизился; его максимальное значение составило 6 МПа, что было большим по сравнению с модулем растяжения 4,2 МПа.

В данной работе проводилось исследование технологических характеристик системы полиэфирная смола/МУНТ в зависимости от концентрации наполнителя. Была проанализирована микротвердость системы.

В качестве полимерной матрицы использовалась полиэфирная смола 397РА (Crystic). Многостенные углеродные нанотрубки (Shenzhen Nano-Tech Port Co.) использовали в качестве наполнителей. Диапазон содержания МУНТ в системе составлял от 0 до 0,5 phr (part per hundred resin).

Технологические параметры смешения полиэфирной смолы с многостенными углеродными нанотрубками измеряли с помощью устройства с механической мешалкой IKA Eurostar Power Control-Visc P7 для обработки высоковязких сред. Тип мешалки – якорная эмалированная, число лопастей – 2. Тип внутреннего устройства мешалки – одиночный цилиндр. Соотношение размеров $h/d=20/15$. Коэффициент сопротивления $z=0,65$. Диапазон вращающего момента составляет 8-290 об/мин. Максимальная вязкость, допустимая для перемешивания – 150000 мПа·с. Зависимость момента на валу от частоты вращения мешалки представлена на рисунке 1.

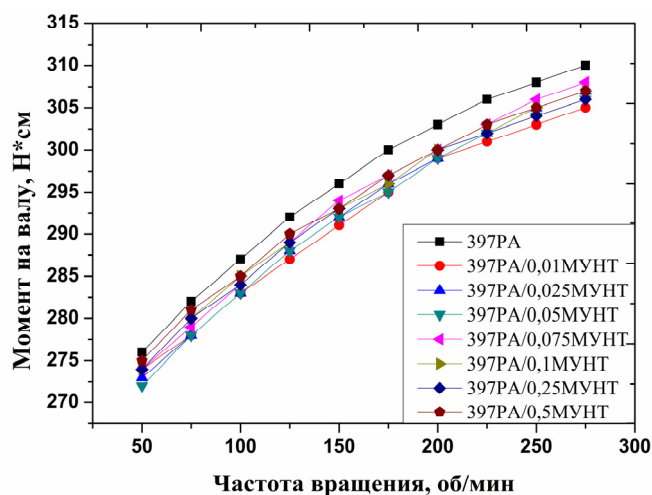


Рисунок 1. Зависимость момента на валу от частоты вращения мешалки

Полученные отвержденные образцы системы полиэфирная смола 397РА/МУНТ были проанализированы на твердомере по Шору Sauter HDD 100-1. Результаты измерений микротвердости представлены на рисунке 2.

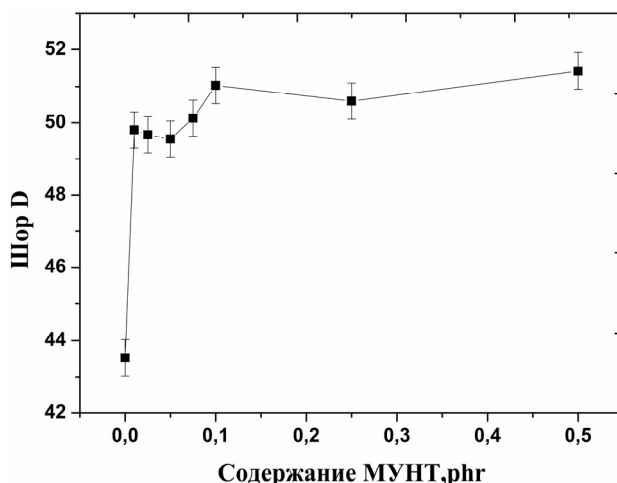


Рисунок 2. Микротвердость системы в зависимости от добавления МУНТ

Из рисунка 2 следует, что при добавлении даже малой концентрации МУНТ (0,01 phr), микротвердость системы полиэфирная смола 397РА/МУНТ увеличивается на 11 % (с 43,37 до 51,15). В интервале от 0,05 до 0,1 phr наблюдается рост значений микротвердости системы, обусловленный «сшиванием» МУНТ в матрицу полиэфирной смолы. При концентрации выше 0,1 phr не наблюдалось изменений значений микротвердости.

Список литературы

- 1.Saranya M., Ramachandran R., Wang F. Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications // J. Sci. Adv. Mater. Devices. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 1, № 4. P. 454–460.
- 2.Peigney A. et al. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites // Ceram. Int. 2000. Vol. 26, № 6. P. 677–683.
- 3.Flahaut E. et al. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: Microstructure, electrical conductivity and mechanical properties // Acta Mater. 2000. Vol. 48, № 14. P. 3803–3812.

4. Peigney A. et al. Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusion // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 352, № 1–2. P. 20–25.
5. Xu C.L. et al. Fabrication of aluminum-carbon nanotube composites and their electrical properties // *Carbon* N. Y. 1999. Vol. 37, № 5. P. 855–858.
6. Shi D.L. et al. Multiscale analysis of fracture of carbon nanotubes embedded in composites // *Int. J. Fract.* 2005. Vol. 134, № 3–4. P. 369–386.
7. Sippel A. Physical properties of polymers // *Kolloid-Zeitschrift.* 1958. Vol. 158, № 2. 162–163 p.
8. Zaidi B. et al. Polymer / Carbon Nanotube Based Nanocomposites for and Optical Properties. 2022.
9. Farrell T. et al. Organic dispersion of polyaniline and single-walled carbon nanotubes and polyblends with poly(methyl methacrylate) // *Polymer (Guildf).* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 129. P. 1–4.
10. Breton Y. et al. Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: Influence of network morphology // *Carbon* N. Y. 2004. Vol. 42, № 5–6. P. 1027–1030.
11. Liu T. et al. Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites // *Macromolecules.* 2004. Vol. 37, № 19. P. 7214–7222.
12. Allaoui A. et al. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite // *Compos. Sci. Technol.* 2002. Vol. 62, № 15. P. 1993–1998.
13. Zhou Y. et al. Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 452–453. P. 657–664.
14. Schadler L.S., Giannaris S.C., Ajayan P.M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 73, № 26. P. 3842–3844.

INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON THE PATTERNS OF CATALYTIC CRACKING OF FUEL OIL M-100

**Shakiyeva T.V., Sassykova L.R., Khamlenko A.A., Dzhatkambayeva U.N., Sassykova A.R.,
Batyrbayeva A.A., Zhaxibayeva Zh.M., Ismailova A.G., Sendilvelan S.**

Al-Farabi Kazakh National University, 71, al-Farabi ave., Almaty-050040, Kazakhstan.

Almaty College of Economics and Law, 9, Nauryzbay Batyr str., Almaty-050004, Kazakhstan.

Abai Kazakh National Pedagogical University, 13, Dostyk Ave., Almaty-050000, Kazakhstan.

Department of Mechanical Engineering, Dr.M.G.R. Educational and Research Institute, University, Chennai-600095, Tamilnadu, India.

khamlenko.a.a@mail.ru

Abstract

This paper describes the study of the influence of technological modes on the yield and hydrocarbon composition of products formed as a result of cracking of commercial fuel oil and fuel oil M-100 in the presence of air in the reactor. For catalysts preparation natural Taizhuzgen zeolite and Narynkol clay were used. It was found that the introduction of air into the reaction zone, in which oxygen is the initiator of this process, significantly increases the yield of the middle distillate fractions. In the presence of air additives, the yield of diene and cyclodiene hydrocarbons significantly increases compared to cracking in an inert atmosphere. According to the data of IR spectral analysis of M-100 grade oil fractions, in addition to normal alkanes, the final sample contains a significant amount of olefinic and aromatic hydrocarbons.

Keywords: cracking, natural zeolite, Taizhuzgen, Narynkol, Amangeldy GPP, fuel oil M-100.

1. Introduction

To obtain valuable petroleum products, different types of oil distillation with decomposition are used: liquid-phase cracking, steam-phase cracking, pyrolysis, oxidative and catalytic cracking of petroleum feedstock [1, 2]. Heavy oil fractions are one of the inevitable by-products of oil refining processes, and their yield correlated with the depth of primary oil refining. Fuel oil is a residual substance after a simple distillation of oil, which contains mainly hydrocarbons and oil resins of large molecular weight.

In the literature, studies are known of the processes of cracking vacuum distillates on a zeolite-containing catalyst and the reforming of gasoline fractions on a modified catalyst in the presence of atmospheric oxygen. The authors found that the presence of oxygen contributes to an increase in the yield of light fractions. The octane number of the obtained gasoline fraction in the presence of oxygen was higher than the octane number of the same fraction obtained in the absence of oxygen. This phenomenon can be explained by the presence of oxygen-containing hydrocarbon compounds in it, which was confirmed by IR spectroscopy.

An analysis of data from various scientific schools allows us to conclude that one of the most promising ways to increase the depth of processing of heavy oil fractions is to carry out catalytic cracking in an oxidizing environment, for example, with dosed air supply to the reactor.

In this paper, the influence of technological modes on the yield and hydrocarbon composition of products formed as a result of catalytic cracking of commercial fuel oil and fuel oil M-100 in the presence of air in a reactor on catalysts synthesized on the basis of natural raw materials of Kazakhstan deposits is investigated.

2. Experimental part

Commercial fuel oil and fuel oil M-100 (Amangeldy GPP, Kazakhstan) were used for studying cracking. Sulfur content: 0.7%-fuel oil M-100, 2.1% -commercial fuel oil. For the preparation of catalytic composites, natural Taizhuzgen zeolite (Kazakhstan) and clay of the Narynkol deposit (Kazakhstan) were used. The procedure for carrying out the experiment and preparing the catalysts has been written in our last articles [3, 4].

The qualitative and quantitative determination of cracking products was performed on a chromatograph with a flame ionization detector with help of GLC method and argon was used as the carrier gas. Stainless steel capillary column, 50 m × 0.2 mm, Squalane sorbent - for determining the hydrocarbon composition of gasoline fractions was taken. 2 m × 2 mm column, Poralac sorbent - for the determination of hydrocarbon gases; 1 m packed column, sorbent NaX - for the analysis of non-hydrocarbon gases were used.

3. Results and discussion

According to the results of chromatographic analysis, in the presence of air, a little more methane is formed, and the content of propylene and butylene is reduced, i.e. the depth of destruction of gaseous hydrocarbons increases (Table 1). The yield of methane is maximum, the resulting ethane is dehydrogenated to ethylene, and there are practically no C₃-C₄ hydrocarbons. Consequently, the reactions of destruction and dehydrogenation of hydrocarbons proceed on the catalyst. The presence of the latter reaction is confirmed by the maximum concentration of hydrogen in gaseous products compared to other cracking conditions.

Table 1. Composition of gaseous products (%) of M-100 fuel oil cracking ($w_{suspension} = 1.0 \text{ h}^{-1}$, $T = 470^\circ\text{C}$)

Gases	Cracking conditions			
	without catalyst and air	without catalyst, $w_{air} = 0.15 \text{ h}^{-1}$	0.2 wt.% catalyst, without air	0.2 wt.% catalyst, $w_{air} = 0.15 \text{ h}^{-1}$
Hydrogen	2.8	3.4	10.7	4.3
Methane/ Ethane	16.2/15.5	20.1/18.4	68.0/4.9	21.8/20.1
Ethylene/ Butylene	25.4/9.2	25.7/6.1	11.7/0.2	29.3/2.8
Propane/ Propylene	5.6/17.6	5.6/14.0	0.1/0.1	5.6/12.2
Carbon Monoxide/ Carbon Dioxide	6.3/1.4	6.7/0	4.9/0	3.8/0.1

Similarly, the hydrocarbon composition of cracked gasolines depends on the cracking conditions (Table 2).

Table 2. Influence of process conditions on the hydrocarbon composition of gasoline cracking fuel oil M-100 ($w_{suspension} = 1.0 \text{ h}^{-1}$, $T = 470^\circ\text{C}$)

Composition, %	Process conditions			
	without catalyst and air	without catalyst, $w_{air} = 0.15 \text{ h}^{-1}$	0.2 wt.% catalyst, without air	0.2 wt.% catalyst, $w_{air} = 0.15 \text{ h}^{-1}$
n-paraffins/ isoparaffins	23.6/46.2	24.9/45.6	7.155.8/	17.8/40.2
Naphthenes	14.8	15.8	15.8	22.8

Olefins/ Cycloolefins	4.9/0	5.2/0	6.3/1.1	3.9/0
Arenes/ Dienes	10.1/0	8.2/0	12.7/0.9	15.1/0
Octane Number (RM)	71.3	70.5	76.6	76.2

In the absence of a catalyst, the ratio of hydrocarbons of different classes does not change when moving from an inert to an oxidizing atmosphere. In the presence of a catalyst, the process of isomerization of n-alkanes sharply intensifies and, to a much lesser extent, the dehydrogenation of the formed light hydrocarbons. Air oxygen changes the course of catalytic cracking reactions: the proportion of naphthene and arene cyclization reactions increases and the isomerization process decreases.

The isomerization of hydrocarbons that make up gasoline under all the conditions studied prevails over other reactions occurring during cracking. According to the data of the individual hydrocarbon composition of the obtained gasolines, their formation is most likely by the carbocation mechanism.

The conclusions obtained agree with the data described in the literature [5].

The composition of the products according to the optimal composition of catalysts for oxidative cracking of fuel oil (in %) was as follows:

Fuel oil M-100: gas - 0.8; gasoline - 1.1; light gas oil - 85.7; heavy residue - 11.9; losses-0.5. Total-100.0%. Commodity fuel oil (M-100): gas - 3.3; gasoline - 8.4; light gas oil - 84.3; heavy residue - 4.0; losses-0. Total-100.0.

4. Conclusions

The data of this study showed that the introduction of air into the reactor during the catalytic cracking of M-100 fuel oil on natural zeolites increases the yield of the middle distillate fractions. Since cracking involves symmetrical decomposition of heavy fraction hydrocarbon molecules, the main product is light gas oil. The resulting light hydrocarbons are almost not cracked on the relatively weak acid centers of the natural catalysts.

References

1. A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking / Gholami Z. at al. // *Energies*. 2021. Vol. 14(4). P. 1089-1125. doi:10.3390/en14041089
2. Composite catalysts based on fly ash of thermal power plants and natural zeolite for purification of gas emissions and catalytic cracking of fuel oil / Shakiyeva T.V. at al. // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2021. Vol. 16(18). P. 1877-1885
3. Composite catalysts for the catalytic processing of fuel oil / Shakiyeva T. at al. // *MATEC Web of Conferences*. 2021. Vol. 34. doi:10.1051/mateconf/202134001017
4. Optimization of the oxidative cracking of fuel oil on catalysts obtained from kazakhstan raw materials / Shakiyeva T.V. at al. // *RASĀYAN Journal of Chemistry*. 2021. Vol.14(2). P. 1065-1071. doi:10.31788/RJC.2021.1426152
5. Synthesis and testing catalysts based on fly ash from thermal power plants and natural zeolite for gas emissions purification and catalytic processing of heavy oil / Shakiyeva T.V. at al. // *RASĀYAN Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 14(4). P. 2216-2223. doi:10.31788/RJC.2021.1446511

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С УЧЕТОМ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

Бессонова Н.В., Решетников С.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: bessonovanatala42@gmail.com*

Процесс гидрообессеривания – это процесс, который широко применяется в промышленности для удаления из состава топлив различных соединений серы. В связи с тем, что в настоящее время требования к составу дизельного топлива (ДТ) ужесточились и, согласно стандарту Евро-5, предполагают получение конечного продукта с остаточным содержанием серы, соответствующим уровню менее 10 ppm, данная тема является актуальной [1].

Однако процесс гидрообессеривания дизельного топлива сопровождается потерей активности катализатора в течение его пробега, что вызвано дезактивацией катализатора, одной из главных причин возникновения которой являются отложения кокса в катализаторе [2]. Известно, что температура является одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на дезактивацию катализатора в процессе его эксплуатации. Так, при повышении температуры активность катализатора начинает быстро снижаться. Поэтому для осуществления наиболее точного прогноза ресурса работы промышленных установок в условиях изменения температуры и эксплуатационных характеристик катализатора в работе был использован такой инструмент, как математическое моделирование.

Целью данной работы являлось на основе разработанной модели [3] провести анализ температурного профиля промышленного реактора, подобрать наиболее точно описывающую экспериментальные данные функцию дезактивации и с ее помощью оценить влияние температуры на дезактивацию катализатора.

Исследование проводилось на примере профиля температур промышленной установки гидроочистки ДТ, взятого из литературных данных [4] и представленного на рис. 1. Процесс гидрообессеривания проводили при давлении, равном 82 атм, объемной скорости подачи сырья – 1 ч⁻¹, соотношении водорода к сырью – 700 Нм³/м³, концентрации серы на входе в реактор – 5466 ppm, концентрации серы на выходе из реактора – 8 ppm.

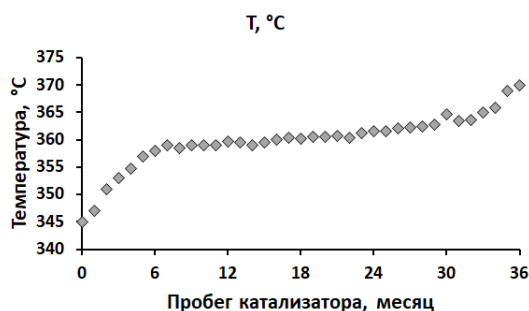


Рис. 1. Температурный профиль промышленного реактора

Уравнение изменения общей скорости (R_S) превращения серы (C_S) может быть представлено в виде произведения скорости ее превращения на свежем катализаторе (r_S) и функции остаточной активности $a(t)$ катализатора в течение его пробега t [5]:

$$R_S(C_S, T) = r_S(C_S, T) \cdot a(t) \quad (1)$$

Наиболее часто в качестве функции дезактивации применяется экспоненциальная зависимость активности катализатора $a(t)$ от времени t :

$$a(t) = \exp(-k_d t), \quad (2)$$

где k_d – константа дезактивации; t – пробег катализатора.

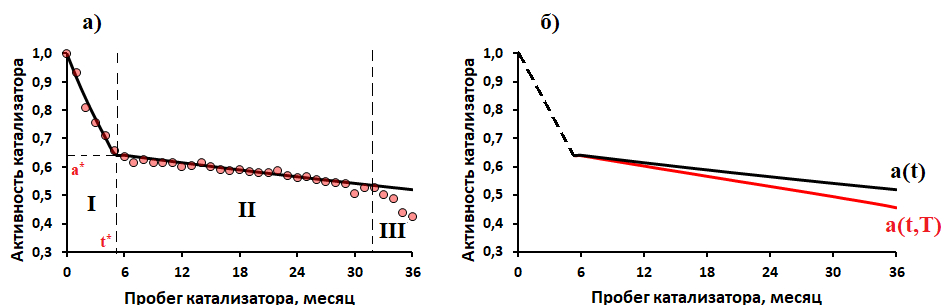


Рис. 2. Сравнение расчетной функции дезактивации с экспериментальными данными (а), сравнение функции дезактивации без учета влияния температуры и с ее учетом (б)

На рис. 2а показано сравнение данных, полученных при анализе исходного температурного профиля [4], с функцией дезактивации, рассчитанной по уравнению (2), которая описывает участок II экспериментальной кривой дезактивации и тем самым предопределяет дальнейшее поведение катализатора в ходе процесса.

Однако проблема заключается в том, что данная функция (2) описывает динамику падения активности катализатора с течением времени, но не учитывает предысторию эксплуатации катализатора (изменение температуры, расхода подачи сырья и др.). Поэтому при моделировании мы использовали интегральную функцию (3) дезактивации $a(t, T)$, которая показана на рис. 2б в сравнении с экспоненциальной функцией (2).

$$a(t, T) = \exp\left(-\int_{t_0}^t k_d \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) dt\right), \quad (3)$$

где E_d – энергия дезактивации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

По рис. 2б можно заметить, что получаются различные значения функций, рассчитанных по уравнениям (2) и (3), при условии, что профиль температуры оставался неизменным. Следовательно, для наиболее корректного прогноза остаточного ресурса работы катализатора необходимо учитывать влияние температуры на его дезактивацию.

В работе была проведена оценка влияния температуры на падение активности катализатора в течение его пробега путем повышения температуры процесса (T_1) на анализируемом участке II (рис. 2а) на 10°C (T_2). Зависимость остаточной активности катализатора от его пробега, полученная в результате расчета, показывает, что повышение температуры на 10°C сокращает срок службы катализатора на 10 месяцев (с 36 до 26), что можно заметить на рис. 3.

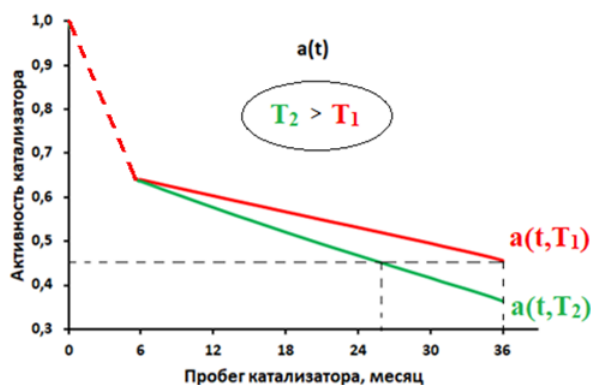


Рис. 3. Динамика снижения активности катализатора в течение его пробега при различной скорости подъема температуры

Таким образом, на основе разработанной модели [3] был проведен анализ температурного профиля промышленного реактора, в результате чего была получена кривая дезактивации катализатора, которая была описана при помощи экспоненциальной функции дезактивации. Было установлено, что для осуществления наиболее точного прогноза ресурса работы катализатора необходимо учитывать влияние температуры на его дезактивацию. В результате оценки воздействия температуры на падение активности катализатора получено, что срок его службы снижается на 10 месяцев при повышении температуры процесса на 10°C .

Литература

1. Torrisi S., Street R., Remans T., Swain J. The Challenging Chemistry of Ultra-low-sulfur Diesel // World Refining. – 2003. – Vol. 1. – P. 24 – 27.
2. Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. Handbook of spent hydroprocessng catalysts. – Elsevier, 2010. – 362 p.
3. Бессонова Н.В., Решетников С.И. Гидроочистка дизельного топлива (ДТ) с учетом дезактивации катализатора: подходы к математическому моделированию процесса // Новые каталитические процессы

глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы: материалы 5 школы молодых ученых. – Красноярск: Изд-во ФИЦ КНЦ СО РАН, 2021. – С. 34.

4. Pacheco M.E., Martins Salim V.M., Pinto J.S. Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Coke Deposition // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – Vol. 50. – P. 5975 – 5981.

5. Froment G.F., Bischoff K.B. Chemical Reactor Analysis and Design. – New York: John Wiley & Sons, 1979. – 765 p.

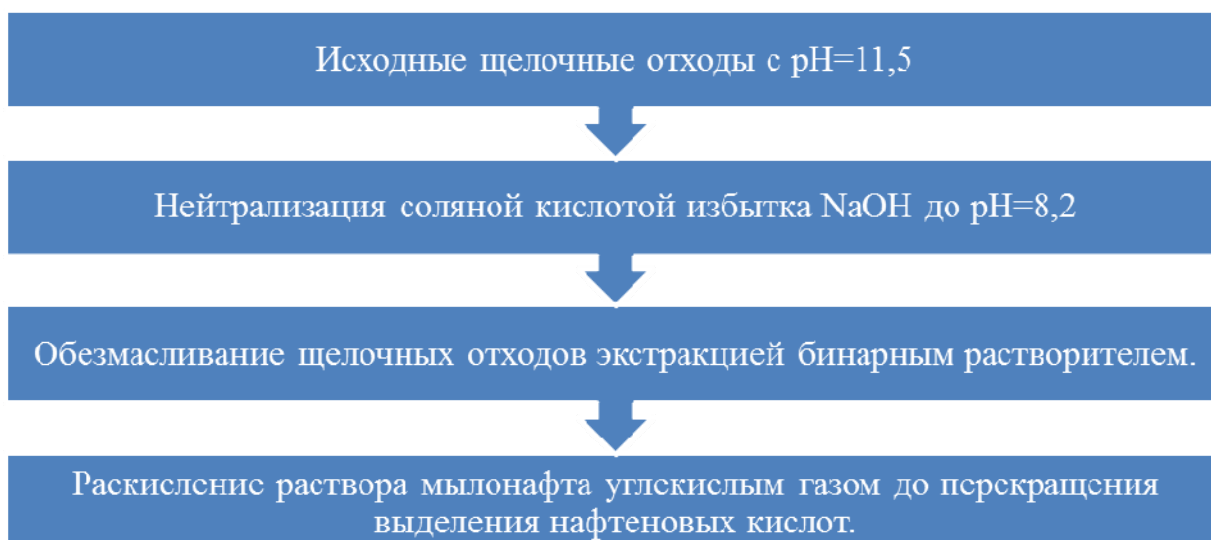
ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТЛЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ С ДИЗЕЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ОТХОДОВ

Хамидов Б.Н., Исмоилов М.Ю., Абдужалилов А.С.

*Института Общей и неорганической химии АН РУз
Ферганский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Фергана
mismoilov1971@gmail.com*

После раскисления остатков HCl дополнительно выделено 10-20% темных кислот с более высокими кислотными КОН /г. Потери кислот и этом процессе происходят, по-видимому, за счет выдуваемых CO₂ более летучих карбоновых кислот.

Схема 1. Схема получения светлых нафтенных кислот с дизельных щелочных отходов.



Экстракция выделенных кислот бензином	Щелочные отходы с частью недоокисленных CO ₂ нафтенных кислот, кислотный число 245 мг КОН/г.
↓	
Отгонка бензина	
↓	На переработку совместно с керосиновыми щелочными отходами.
Светлые нафтенные кислоты, выход до 80% от потенциала, кислотные число.	

На основании полученных данных можно считать перспективным углекислотное разложение дизельных щелочных отходов по приведенной выше схеме с большим выходом светлых кислот (цвет менее 27 по йодометрической шкале, к.ч. 210 мг КОН/г). Часть щелочных отходов с остатками не раскисленных углекислым газом нафтеновых кислот (около 10% относительных, к.ч. 245 мг КОН/г) целесообразно направить на переработку с керосиновыми щелочными отходами.

Учитывая большую загрязненность нафтеновых кислот, основной упор в их исследовании был направлен не на определение их индивидуального состава, а на разработку методов их дезодорирования и очистки, для чего необходимо было установить характер примесей, обуславливающих их неприятный резкий запах.

В [1] исследованы узкие фракции нафтеновых кислот, выделенные из щелочных отходов НПЗ после очистки ферганского дизельного топлива. Фракционирование осуществлялось вакуумной перегонкой и безнагревным способом.

Щелочные отходы, содержащие 7-8% нафтенов натрия (мылонафта) и значительное количество неомыляемых веществ, предварительно обезмасливали бинарным растворителем, а затем подвергали полному или ступенчатому раскислению минеральными кислотами. Сырые нафтеновые кислоты (асидол, кислотное число 220 мг КОН/г), полученные при полном раскислении мылонафта, состояли из многих компонентов (свыше 60 пиков по хроматограмме метиловых эфиров) $d_4^{20} = 0,9717$, $n_D^{20} = 1,4717$ дисперсионный коэффициент $D_{FC} = 225$, и не содержали примеси ароматических кислот или фенолов [2].

Нафтеновые кислоты подвергали вакуумной перегонке при 15 мм рт.ст. (в интервале 130-245°C) без ректификационной колонки (отбирали десять 5-7 градусных фракций с общим выходом 85%) и с ректификационной колонкой (т.т. 30 при 13 мм рт.ст.). Во втором случае было собрано 20 узких фракций в интервале 125-200°C суммарным выходом только 30%. При дальнейшем нагреве в перегонной колбе появились белые пары, указывающие на разложение кислот.

Безнагревное фракционирование осуществляли двумя способами: -ступенчатое раскисление водного раствора мылонафта – собрано 25 узких фракций с общим выходом 87%; -ступенчатая нейтрализация асида – отобрано 115 фракций с общим выходом 76%.

Как видно из рис.1, при вакуумной перегонке (кривые 2,3) и при ступенчатой нейтрализации асида щелочью (кривая 5) кислотные числа узких фракций изменяются от высоких до к.ч. 280 и 260 - 255 мг КОН /г. В составе узких фракций кислот с этими кислотными числами было установлено (по хроматограммам их метиловых эфиров) наличие 2-5 компонентов.

При ступенчатом разложении мылонафта кривая (1) кислотных чисел возрастает от первой к последней фракции, некоторый перегиб наблюдается примерно при 170 мг КОН/г.

Кривые кислотных чисел узких фракций, полученных при ступенчатой нейтрализации асида и при ступенчатом раскислении мылонафта, пересекаются в области кислотных чисел 200-204 мг КОН/г. Коэффициенты преломления узких фракций кислот, полученных при вакуумной перегонке (6) и безнагревным способом (7) изменяются в противоположном направлении, пересекаясь при 50% -ном отборе и при $n_D^{20} = 1,4700$. Аналогичным образом располагаются и кривые молекулярных масс и плотностей узких фракций. Анализ методом ГЖХ всех узких фракций нафтеновых кислот по их метиловым эфирам показал, что в большей части фракций, содержится по 5-7 компонентов. На некоторых хроматограммах узких фракций, полученных безнагревным фракционированием, достигалось их четкое разделение. В дальнейшем это можно использовать для выделения индивидуальных соединений на препаративном хроматографе.

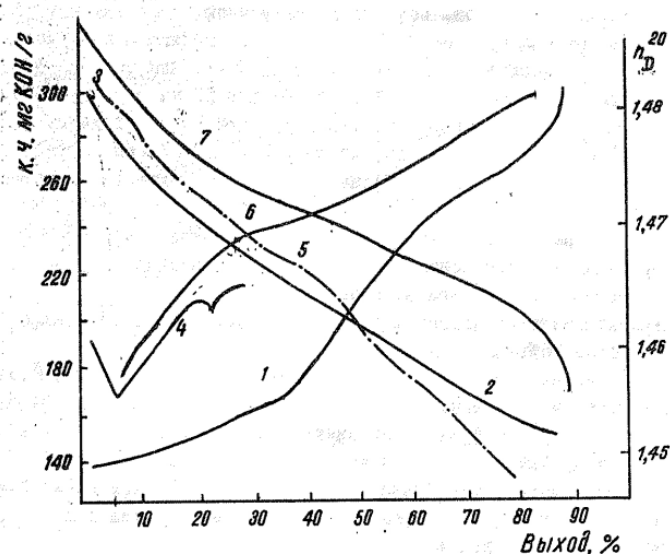


Рис. 1. Показатели качеств и выход узких фракций, полученных различными методами: 1,2,3,5 – изменение кислотных чисел. Коэффициент преломления: 4 – при ступенчатой нейтрализации асидола, 6 – с ректификацией, 7 – без ректификации.

Хроматограмма же метиловых эфиров, полученных из смеси исходных кислот, выглядела одним широким горбом с плохо разделенным пиками, по которым трудно сосчитать число компонентов.

Безнагревные методы фракционирования перспективны для выделения узких или целевых фракций нафтенных кислот.

Список литературы

1. Сафаев М.А., Рябова Н.Д., Узкие фракции дизельных нафтенных кислот, полученные при фракционировании различными методами.-В кн.: Синтез и исследование катализаторов нефтепереработки и нефтехимии. Тр. ВИНТИ, вып. XXIII, М., 1977.

2. Хамидов Б.Н., Исмоилов М.Ю., Мирзаходжаева Н. Выделение нафтенных кислот из щелочных отходов нефтеперерабатывающих заводов. Universum: технические науки: научный журнал. – № 12(93). Часть 5. М., Изд. «МЦНО», 2021. – 96 с.

3. Исмоилов М.Ю., Мирзаходжаева Н., Алибоева Д. Сравнительная характеристика нефтей добываемых в узбекистане. Исмоилов М.Ю., Мирзаходжаева Н.Н., Алибоева Д.М. Сравнительная характеристика нефтей добываемых в Узбекистане // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2021. 5(86).

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НАФТЕННЫХ КИСЛОТ В НЕФТЯХ УЗБЕКИСТАНА

Хамтдов Б.Н., Исмоилов М.Ю., Собиров Д.А.

Института Общей и неорганической химии АН РУз
Ферганский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Фергана
mismoilov1971@gmail.com

Общая формула нафтенных кислот C_nH_{2n-2} проявляет свойства насыщения, несмотря на то, что она ненасыщенная и легко этерифицируется. Молекула моноциклических нафтенных кислот содержит от 7 до 15 атомов углерода. Общая формула бициклических нафтенных кислот $C_nH_{2n-4}O_2$, общая формула трициклических нафтенных кислот, общая формула тетрациклических нафтенных

кислот $C_nH_{2n-6}O_2$, общая форма пентациклической нафтеновой кислот обозначается $C_nH_{2n-10}O_2$, если полноценное кольцо не содержит ароматического кольца [1].

В исследованных моноциклических нафтеновых кислотах атомы в каждой молекуле содержат от 7 до 15 атомов углерода [2].

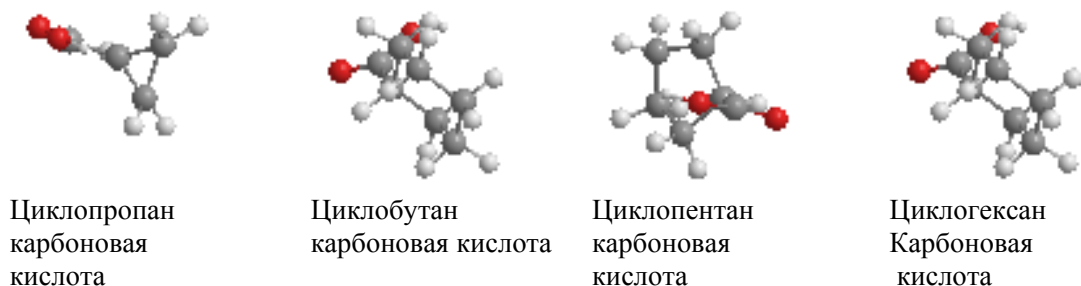
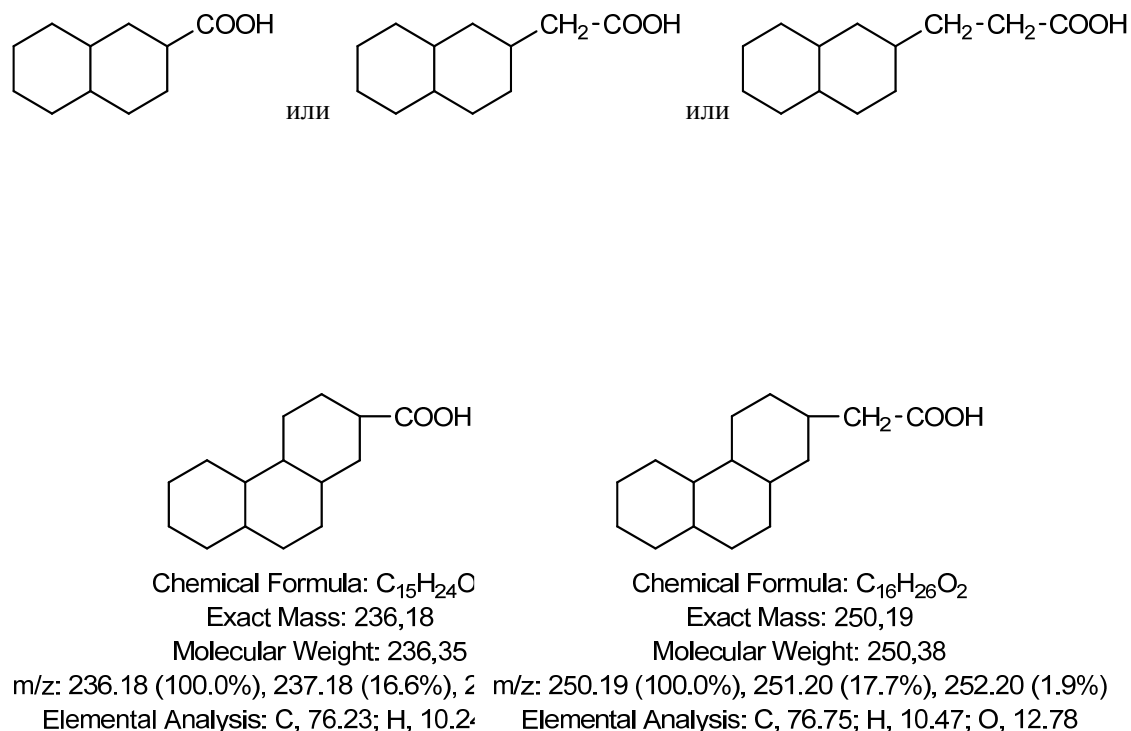


Рис 1. Пространственный строение одноосновных нафтеновых кислот.

В низших фракциях нефти обнаружена смесь алифатических кислот, а в средних фракциях (начиная с C12) – бициклических кислот.

При исследовании кислых фракций, выделенных из нефтяных дистиллятов, установлено, что масла содержат наряду с моноциклическими кислотами бициклические $C_nH_{2n-4}O_2$ и трициклические нафтеновые $C_nH_{2n-6}O_2$ кислоты. Это вязкие жидкости с температурой кипения от 160 до 245°C, показателем преломления от 1,4856 до 1,4965 при 20 °C и углеродным числом от 16 до 25 [3].

Бициклические нафтеновые кислоты имеют следующее строение и т.д., могут состоять из смеси трициклических нафтеновых кислот, выраженных следующими формулами (рис. 2).



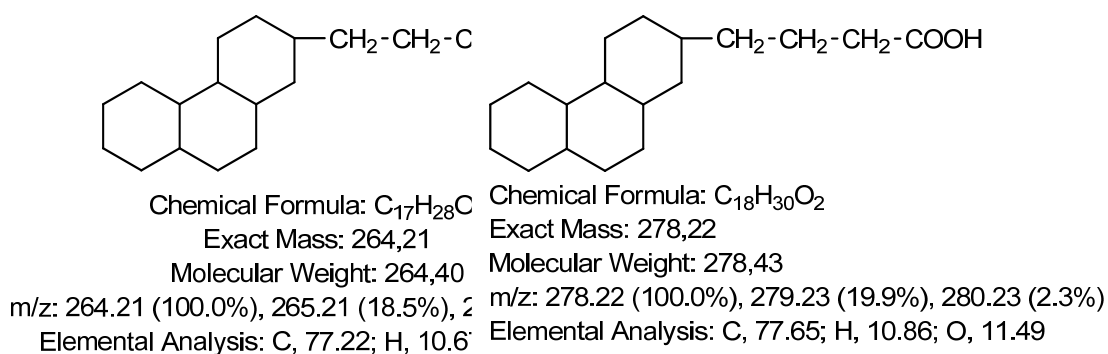
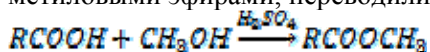


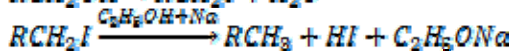
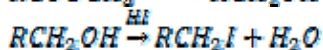
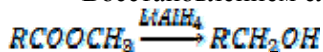
Рис 2. Структура трициклических нафтеновых кислот и массовые доли атомов в молекуле.

В нефтяных дистиллятах кислотных смесей среднее число атомов углерода делилось на шесть фракций со средней молекулярной массой от 244 до 435 и эмпирической формулой от $C_nH_{2n-4}O_2$ до $C_nH_{2n-10}O_2$. Если их высокоциклические формы не содержат кислот, содержащих ароматические кольца, молекулы кислот могут содержать от одного до пяти нафтеновых колец [4].

Изомерокта-, нона-, дека- и ундеканафтеновые кислоты нефти, очищенные натриевыми солями и метиловыми эфирами, переводили в углеводороды по следующей схеме:



Восстановлением сложных эфиров в присутствии $LiAlH_4$ получают спирты:



Анализ переработанной парафиновой фракции нефти, добываемой на этих месторождениях, показал, что количество кислот в ней (количество КОН в 100 см³ топлива в мг) следующее [5]. По результатам лабораторного анализа обнаружено в керосине из нефти Сернинского завода 1,95%, в керосине из Папской нефти 2,37%, в керосине из Шагирской нефти 2,04%, в керосине из Папского газоконденсата 1,21%, в керосине из Хаджабадского газоконденсата 0,66%, в керосине из нефти Газли 1,21, в керосине из Шуртанского газового конденсата 2,07, в керосине из Газлиевского газового конденсата 1,59, в керосине из Караулбазарской нефти 3,74, в керосине из Асакинской нефти 1,87, в керосине из Узмалойлской нефти 1,51, в керосине из Шуртанской нефти 0,73, в керосине из Кашкадарьинской нефти 2,67 (табл. 1 и 2) [6].

Таблица 1. Количество нафтеновой кислоты в нефтях, добываемых из разных районов Узбекистана, перерабатываемой на Ферганском НПЗ

№	Название	Асака нефть	Шагир нефть	Серний завод нефть	Караул Базар, нефть	Шуртан нефть	Кашкадарё	Газли нефть
1.	Кислотность, количество КОН в 100 см ³ топлива в мг	1,87	2,04	1,95	3,74	0,73	2,67	1,21
2.	Средняя молекулярная масса	300	275	287,7	150	768	210	463,7

Таблица 2. Количество нафтеновых кислот в нефтях, добываемых из разных районах Узбекистана, перерабатываемых на Ферганском НПЗ

№	Название	Узмалойл нефть	Газли, г/к	Серний, г/к	Шуртан, г/к	Хаджабот, г/к	Поп, г/к	Поп, нефть
1.	Кислотность, количество КОН в 100 см ³ топлива в мг	1,51	1,59	2,24	2,07	0,66	1,21	2,37
2.	Средняя молекулярная масса	371,5	352,8	250	271	850	463,6	236,7

Среднюю молекулярную массу одноосновных нафтеновых кислот можно определить по следующей формуле:

$$M = \frac{56,1 \cdot 1000}{K}$$

Здесь: K – кислотное число (количество КОН в 1 г топлива в мг).

M – средняя молекулярная масса нафтеновой кислоты.

Трициклические нафтеновые кислоты по содержанию в нефти уступают моно- и бициклическим кислотам и составляют около 0,05% нефти. Содержание тетрациклических нафтеновых кислот, которые отличаются своей стероидной структурой еще меньше - около 0,033%. Одна из пентациклических кислот отбельно не выделена. На основе нефтяных кислот получают сорбент, который по своим свойствам аналогичен силикагелю.

Нафтеновые кислоты являются ценным химическим сырьем для производства основных химических веществ. Применяется в производстве поверхностно-активных веществ, пластификаторов, сиккативов, присадок к моторным топливам и др.

Заключение. Проанализированы количество нафтеновых кислот, средняя молекулярная масса одноосновных нафтеновых кислот, их структура, физико-химические показатели в нефтях, добываемых в разных районах Узбекистана и перерабатываемых на Ферганском НПЗ.

Список использованной литературы

1. М.Ю.Исмоилов И. Жўраев, И.Хикматиллаев, О.Ўринова.Ўзбекистонда казиб олинадиган нефтларнинг киёсий тавсифи. ФДУ Хабарлар. Илмий журнал. Фарғона 2015. №1. 30-33 б.
2. Б.Н.Ҳамидов, С.Ф.Фозилов, Ш.М.Сайдахмедов, Б.А.Мавланов. Нефт ва газ кимёси. Олий ўқув юртларининг талабалари учун дарслик. Тошкент «Мухаррир» – 2014 й. 598 бет.
3. М.Ю.Исмоилов И. Жўраев, И.Хикматиллаев, О.Ўринова.Ўзбекистонда казиб олинадиган нефтларнинг киёсий тавсифи. ФДУ Хабарлар. Илмий журнал. Фарғона 2015. №1. 30-33 б.
4. Исмоилов М.Ю., Мирзахужаева Н.Н., Алибоева Д.М. Сравнительная характеристика нефтей добываемых в Узбекистане // Универсум: технические науки: электрон.научн. журн. 2021. 5(86). УРЛ: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11744>
5. Исмоилов М.Ю., Мирзаходжаева Н., Абдуллаева М.А. Использование смолы госсипол в качестве антиоксидантного соединения // Универсум: технические науки : электрон.научн. журн. 2021. 4(85). УРЛ: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11631>
6. М.Ю. Исмоилов, З.Сидикова, А.Рахимов, И.Жўраев. “Нефть таркибидаги олтингугуртли бирикмалар, уларни тозалаш усуллари”. ФДУ Хабарлар. Илмий журнал. Фарғона. 2007 №2, 20-24 б.

АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ СМОЛ И НЕФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Хамтдов Б.Н., Исмоилов М.Ю., Алиев Б.М.

*Институт Общей и неорганической химии АН РУз
Ферганский государственный университет, Республика Узбекистан, г. Фергана
mismoilov1971@gmail.com*

Данное исследование мы проводили с целью нахождения селективных и активных адсорбентов, с помощью которых можно было бы удалять из топлив нефтяные кислоты, не затрагивая остальных компонентов топлив. Одновременно с этим разрабатыва деления нефтяных кислот в топливах.

Под общим названием “нефтяные кислоты” подразумеваются кислородосодержащие соединения, входящие в состав нефти и нефтепродуктов: нафтеновые кислоты, составляющие основную часть нефтяных кислот, затем фенолы и жирные кислоты, присутствующие в нефтепродуктах в незначительных количествах [1-3].

Таблица 1. Состав и свойства нефтепродуктов

Компонент	Содержание, %		Молекул. вес	К-во атомов в молекула
	в нефти продуктах, %	в нефтян-ных кис-лотах, %		
Жирные кислоты	0,5	От следов до 50	60-132	C ₂ -C ₂₀
Фенолы	Сл.	0,2-30	123-	-
Нафтеновые кислоты	До 3	До 96	156-530	C ₆ -C ₃₀

В нафтеновых кислотах преобладают пятичленные циклы, карбоксильная группа одна и чаще всего находится в боковой цепи. Нафтеновые кислот в нефтях мало – от следов до 1-2%, в дистиллатах содержание их повышается до 2-3%, в наибольших количествах они находится в керосино –газойлевых фракциях.

При обычной щелочной очистке топлив едким натром или содой от нефтяных кислот образуются натриевые соли. Последующей отмывкой они полностью не удаляются, а их присутствие наряду со следами нафтеновых кислот вызывает серьезные осложнения при эксплуатации топлив. В связи с этим нами ставится вопрос о замене на заводах щелочной очистки топлив от нафтеновых кислот адсорбционной с применением соответствующих селективных адсорбентов.

В составе нафтеновых кислот C₆-C₁₀ преобладают циклопентанкарбоновые структуры, у более высокомолекулярных найдены циклогексановые. Начиная с C₁₂ наряду с моноциклическими кислотами появляются бициклические с большим числом колец.

В связи с тем, что при переработке нефти нафтеновые кислоты сосредотачиваются в основном в керосиногазойлевых фракциях, нами были взяты в качестве основных объектов керосин и бакинские нафтеновые кислоты, из которых готовились искусственные смеси. Наряду с этим исследовали адсорбцию фенола и некоторых жирных кислот (н-малинная, н-валериановая).

Предварительно сорбенты проверяли криоскопическим методом (из раствора в циклогексане) на адсорбируемость смол и некоторых индивидуальных углеводородов (декалии, тетралин, нафталин) а в отдельных случаях – и самого керосина, изменение концентрации определяли по температуре кристаллизации растворов [4].

Для этих целей испытывали следующие адсорбенты.

1. Изсиликагелей – наиболее крупн опористый КСК № 2 с радиусом пор 70 А, образец ГОБа.
2. Окись алюминия- черенковая для хроматографии .
3. Из природных сорбентов – Узбекский бентонит, активированный известью.
4. Капроновый адсорбент, приготовленный нами из капроновых отходов.
5. Смола П-68 (типа полиамидной).

При адсорбции углеводородов на силикагелях обычно наблюдается значительное снижение их адсорбционных свойств по мере увеличения размера пор сорбента. Мы испытывали также специальный крупнопористый силикагель с радиусом пор 300 А, № 282, $\gamma = 80\text{м}^2/\text{г}$, образец ГОБа, полученный от Б.А.Липкинда, предполагая, что при большом радиусе пор у силикагеля можно довести адсорбцию углеводородов до нуля и активность к нафтеновым кислотам еще сохранится на некотором уровне.

Адсорбционные свойства исследованных адсорбентов отражены в таблица 1 и 2.

Таблица 1. Адсорбционные свойства исследованных адсорбентов

Адсорбент	Емкость (г/100г) по		
	фенолу	Н-масляной кислот	Н-валериановой кислоте
	1:2	1:2	1:2
Силикагель, КСК, 2; 70 А	10,0 - 19,6	10,0 - 11,8	10,0 - 11,9
Окись алюминия	10,0 - 11,7	6,0 - 13,7	2,0 - 8,1
Бентонит, активированный известью	2,0 - 3,4	0 - 4,3	4,0 - 7,0

Таблица 2. Адсорбционные свойства исследованных адсорбентов

Адсорбент	Емкость (г/100г) по			
	БНК-ч	БНК –т	керосину	смолам
	1:2	1:2	1:2	1
Силикагель, КСК, 2; 70 А	14,0 - 17,6	10,0 - 15,10	0 - 1,5	10,0
Окись алюминия	10,0 - 15,0	10,0 - 17,90	0 - 2,3	8,8
Бентонит, активированный известью	3,0 - 5,4	2,0 - 5,90	0 - 1,1	0,9

ПРЕМЕЧАНИЕ : Адсорбент (фр.0,25-0,5мм) предварительно просушивали при 160-170⁰ в течение 5 час. БНК-ч- бакинские нафтеновые кислоты чистые, БНК –т-технические. В шапке таблицы 1-емкость до проскока, 2-полная.

Как видно из рисунка, хотя емкость силикагеля с радиусом пор 300 А (№ 282) намного меньше, чем других адсорбентов, его можно считать идеальным при адсорбции из растворов в динамических условиях, что особенно ценно для нафтеновых кислот.

При этом он совершенно не адсорбирует углеводородов и очень легко регенерируется. Как видно тиз таблица 1 и 2 силикагель с радиусом пор 70 А и окись алюминия очень активны кислородосодержащим компонентам нефти (фенол, жирные и нафтеновые кислоты), но они адсорбируют в небольших количествах и углеводородную часть топлива. Следовательно, при выделении из с помощью этих сорбентов нафтяные кислоты будут содержать около 10% примеси углеводородов. Во избежание проведения дополнительных технологических процессов по очистке нефтяных кислот от углеводородов лучше наиболее крупной пористым силикагелем с радиусом

Пор 300 А. При этом получаться очень чистые нефтяных кислот топливах также следует пользоваться силикагелем № 282, так как КСК № 2 дает искаженные результаты за счёт адсорбции углеводородов.

Таблица 3. Адсорбционные свойства исследованных адсорбентов

Адсорбент	Емкость (г/100г) по			
	фенолу	БНК	керосину	смолам
Адсорбент	1:2	1:2	1:2	2
Силикагель, № 282, 300 А ⁰	14,0 - 17,6	10,0 - 15,10	0 - 1,5	10,0
Смола П-68	10,0 - 15,0	10,0 - 17,90	0 – 2,3	8,8

ПРИМЕЧАНИЕ : Емкость П-68 по циклогексанкарбоновой и н-валериановой кислотам равна 0.

Проверка адсорбционных свойства капронового адсорбента показала его полную инертность к н-гептану, из о октану, бензолу, декалину, тетралину, нафталину, смолам, асфальтенам, высокомолекулярным жирным (стеариновая, пальмитовая) и нафтеновым кислотам. Однако он оказался селективным к низкомолекулярным кислотам и фенолу. Емкость его по уксусной кислоте и фенолу почти одинакова (до проскока -6, полная -9%).

Смола П-68 исключительно селективна к фенолу, но совершенно не адсорбирует нафтеновых, жирных кислот и керосина.

На силикагеле № 282 провели адсорбцию искусственной смеси - нафтеновые кислоты + фенол + н-валериановая кислота + циклопентанкарбоновая кислота + циклогексанкарбоновая кислота, - компоненты которой взяли в одинаковом соотношении. Хроматография 2% -ного раствора в циклогексане ($t_1 = 6,40^{\circ}\text{C}$, $t_2 = 4,70^{\circ}\text{C}$) через силикагель № 282 дала $t_3 = 6,40^{\circ}\text{C}$, т.е. все перечисленные кислородосодержащие соединения были полностью удалены этим адсорбентом.

Из испытанных нами адсорбентов (силикагель, окись алюминия, известкованный бентонит и др.) с группами OH и NH_2 , образующими водородные связи, наряду с углеводородами хорошо адсорбируют все кислые нефтяные компоненты (фенол, жирные и нафтеновые кислоты). Для улучшения их селективности и уменьшения адсорбция углеводородов необходимо сильно увеличить радиус их пор.

Полиамидные сорбенты типа капронового и смолы П-68 обладают нулевой адсорбцией по углеводородам и нафтеновым кислотам, но селективны к фенолу и уксусной кислоте.

На силикагеле № 282 и смоле П-68 проводили количественный анализ искусственной трехкомпонентной смеси криоскопическим методом (из раствора в циклогексане). Раствор пропускали вначале через смолу П-68 (для определения фенола), а затем через силикагель № 282 (для определения нафтеновых кислот).

Результаты анализа (мол.%) следующие. Задано: фенола – 25,3; БНК – ч - 17,97; керосина - 56,73. Найдено: фенола - 23,72 (исходный фенол был недостаточно чистым); БНК - ч - 17,68; керосина - 57,50.

Следовательно, с помощью двух адсорбентов – полиамидного и силикагеля № 282 – можно с достаточной установливать криоскопическим методом групповой состав нафтяных кислот с раздельным определением фенола и состав нафтеновых кислот.

На основании каложенного мы рекомендуем для удаления нафтяных кислот из топлив пользоваться крупнопористым силикагелем ГОБа с радиусом пор 300 А. Предлагаем применение адсорбционно - криоскопического метода для количественного определения в нафтяных кислотах содержания углеводородных примесей (с помощью указанного силикагеля), фенола, низкомолекулярных жирных кислот(смолой П-68) и по разности - нафтеновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Рыбак Б.М. -Нафтеновые кислоты,М., Гостоптехиздат,1948.
- 2.Кулиев А.М.Кулиев Р.Ш.,Антонова К.И. -Нафтеновые кислоты, Баку, 1965.
- 3.Сабилова Г.В., Маньковская Н.К. Производство нафтяного растового вещества, Киев,Изд-во «Техника»,1966.
- 4.Адилова Т.Т. –Адсорбционно - криоскопическим Полумикрометод определения группового состава нефтепродуктов с помощью молекулярно- ситовых адсорбентов, Афтореф.канд. дисс., Институт общей и неорганик .химии Ташкент, 1964.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГУМАТОМ КАЛИЯ НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРО – И АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Каирбеков Ж., Кишибаев К.О., Ермолдина Э.Т., Джелдыбаева И.М., Суймбаева С.М.

*НАО КазНУ имени аль-Фараби, НИИ НХТуМ, Алматы, Казахстан
НАО КазНауЖенПУ, Алматы, Казахстан
E-mail: indiko_87@mail.ru

Введение

По мере развития химии возникает необходимость создания нового типа катализаторов, сочетающих достоинства неорганических и органических ионообменников. Такие катализаторы можно получить закреплением поверхности неорганических веществ органическими соединениями, содержащими ионогенные функциональные группы [1-2]. В качестве носителя можно использовать природное минеральное сырье, которое является дешевым, легкодоступным и обладает адсорбционными и ионообменными свойствами в связи с этим представляло интерес приготовление высокоэффективных катализаторов на основе закрепленных комплексов гуминовых кислот с металлами VIII группы с неорганической матрицей.

С целью улучшения эксплуатационных характеристик (или активности, стабильности) катализаторов, необходимо было разработать способ приготовления, при котором основная масса активного металла располагалась на внешней доступной поверхности носителя. Реализация такого способа стала возможной при использовании свойств хлорида палладия (II) образовывать полимерные комплексы при варьировании pH водного раствора.

Нами были синтезированы новые катализаторы на основе палладия-гумата калия, закрепленных на носителе боксит-094 (Б-094) различными способами и изучены их каталитические свойства.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводили на установке, позволяющей одновременно следить за поглощением водорода из газовой фазы и изменением потенциала катализатора в ходе реакции: каталитическая «утка», работающая при атмосферном давлении водорода.

В качестве исходного сырья для получения гуминовых кислот был использован уголь месторождения «Мамыт» (РК) со следующими физико-химическими характеристиками: $W^a=3,03$ %, $A^d=10,31$ %, $V^{daf}=34,82$ %, $C^{daf}=73,06$ %, $H^{daf}=4,71$ %, $S^{daf}=0,34$ %, $N^{daf}+O^{daf}=21,9$ %, $Q^A_B=29,2$ кДж/моль $C/H=15,5$, $100 H/C=6,45$.

Результаты и их обсуждения

Гумат калия (ГтК) выступает в качестве природного полимера при образовании полимер-металлических комплексов (ПМК). Содержание ГтК в катализаторе варьировалось от 0,7 до 2,0 мас. % и палладия от 0,5 до 3 масс. %. Экспериментальным путем была выбрана оптимальная концентрация палладия в катализаторе 0,8 масс. %, а ГтК 1,0 мас.% [3].

Приготовление модифицированных ГтК палладиевых катализаторов, нанесенных на боксит-094. Химический состав боксита-094: $SiO_2-15,1\%$; $Al_2O_3-35,1\%$; $Fe_2O_3-23,7\%$.

Нанесенные на боксит-094 модифицированные ГтК палладиевые катализаторы готовили следующими способами:

1. На боксит-094 гумат калия и Na_2PdCl_4 наносили одновременно. Носитель (3 г.) заливали 150мл водой, затем при перемешивании приливали одновременно растворы ГтК (1,0 мас.%) и Na_2PdCl_4 (0,8 мас.%). Смесь перемешивали в течение 2 часов, затем промывали, фильтровали и сушили при температуре 383К в течение 2-х часов.

2. На носитель полимер и Na_2PdCl_4 наносили поочередно. Боксит-094 перемешивали с раствором ГтК в течение 2-х часов, затем прикапыванием вносили раствор хлорида палладия. Смесь перемешивали в течение 2 часов, после чего проводили промывку, фильтрование и сушку катализатора.

3. Боксит-094 перемешивали с раствором Na_2PdCl_4 в течение 2-х часов, затем прикапыванием вносили раствором ГтК. Смесь перемешивали в течение 2 часов, после чего проводили промывку, фильтрование и сушку катализатора.

4. Катализатор готовился аналогично предыдущему, но после перемешивания носителя с обоими

компонентами смесь оставляли в маточном растворе на 10 часов.

5. Нанесение на носитель предварительно смешанных растворов ГтК и Na_2PdCl_4 . С рассчитанной концентрацией раствора ГтК и PdCl_2 предварительно перемешивали друг с другом, затем эту смесь прикапыванием при перемешивании приливали на носитель. Смесь перемешивали в течение 2 часов и, после этого проводили промывку, фильтрование и сушку катализатора при 283 К.

Приготовленные такими способами катализаторы испытывались на активность в реакциях восстановления ОНФК и фенилацетилена. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Активность катализаторов 0,8%Pd-ГтК(1%)/Б-094 в реакциях восстановления ОНФК в 0,1Н КОН при $T=313\text{K}$ и фенилацетилена в 96% этаноле при 313 К ($P_{\text{атм}}$, $q_{\text{кат}} = 0,1\text{г}$, $V_{\text{H}_2} = 100\text{ см}^3$)

№	Методы приготовления	Скорость восст., $\text{см}^3\text{H}_2/\text{мин}$					
		ОНФК			Фенилацетилен		
		$W_{\text{нач}}$	$W_{\text{ср}}$	ΔE , мВ	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	ΔE , мВ
-	0,8% Pd/Б-094	16,0	15,2	290	25,0	31,3	230
1	Pd и ГтК наносились совместно	31,0	31,0	340	58,0	62,8	260
2	Pd и ГтК наносились раздельно: 1 – ГтК; 2 – Pd	25,2	25,2	320	35,3	37,7	250
3	Pd и ГтК наносились поочередно: 1 – Pd; 2 – ГтК;	14,6	13,5	270	23,5	22,4	240
4	Pd и ГтК наносились поочередно (1 – ГтК; 2 – Pd) с отстаив. >10ч	17,6	16,0	270	28,4	27,2	230
5	Наносились предварительно смешанные Pd и ГтК	11,2	8,7	330	20,6	18,5	230

Из таблицы 1 видим, что совместно, раздельно и поочередно (с отстаиванием) осажденные Pd и ГтК катализаторы восстанавливает ОНФК и фенилацетилен со скоростью выше, чем катализатор 0,8% Pd/Б-094, а осажденные поочередно и предварительно смешанных Pd и ГтК катализаторы менее активны, чем исходный катализатор. Самым активным оказался катализатор, где Pd и ГтК наносились совместно, у которого активность также в два раза выше, чем активность катализатора 0,8% Pd/Б-094, менее активным оказался катализатор, приготовленный по способу 5.

Итак, активность катализатора на основе ПМК, разработанного нами, зависит от методики его приготовления. При осаждении палладия и гумата калия на носитель параллельно, стереорегулярная ориентация частиц активной фазы приобретает оптимальное построение и, тем самым, объясняется активность приготовленного таким способом катализатора.

Были сняты микрофотографии образцов катализатора 0,8% Pd-ГтК(1%)/Б-094, отличающихся способами нанесения палладия и гумата калия на боксит-094. Агломераты состоят из рыхло соединенных частиц, причем размеры первичных частиц и агломератов зависит от метода приготовления.

Так, катализатор, полученный совместным нанесением Pd и ГтК, (табл.1 №1) является дисперсным

и имеет более конформационную структуру. Предположительно, в приготовленном таким способом катализаторе, полимер (ГтК) связывается с поверхностью носителя преимущественно в виде «петель» и в виде «хвостов», а палладий распределяется, связываясь с функциональными группами полимерной матрицы и образуя полимерметаллический комплекс, а также частично адсорбируя на поверхности самого носителя. Это способствует образованию дисперсных наночастиц (2-3 нм) палладия и равномерному ее распределению по поверхности носителя. В катализаторах, приготовленных другими способами нанесения (способы 2), вероятно, поверхность носителя покрывается тонким слоем полимера, а затем палладий связывается с поверхностными функциональными группами полимера. В катализаторе, приготовленном по способу 5, палладий и ГтК образуют предварительно полимерметаллический комплекс, а затем при нанесении этого комплекса на поверхность носителя, поверхностное конформационное построение активной фазы может оказаться таким, что некоторая часть ее может оказаться закрытым полимерным слоем и недоступным для реагентов.

Заключение. Таким образом, модифицирование полимером приводит к существенному уменьшению размеров частиц активной фазы и росту доступной поверхности катализаторов. Благодаря этому снижается внутридиффузионное торможение, что влечет за собой рост удельной активности катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК по проектам AP09057905, AP08051873.

Список литературы

1. Жармагамбетова А.К., Сейткалиева К.С., Талгатов Э.Т., Ауезханова А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Модифицированные полимерами нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования // Кинетика и катализ. - 2016. - Т.57. - №3. - С.362-369

2. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. М.: Наука, 1991, 448с.

3. Yermoldina E, Kairbekov Zh, Jeldybaeva I, Sabitova A. A Study of catalytic activity of palladium catalysts with potassium humate in hydrogenation reactions // International Conference on Artificial Intelligence and Bioengineering (ICAIB2016) July 24-25, 2016 in Bangkok, Thailand. 2016.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЕЙ (ПЕЛОИДОВ) АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Каирбеков Ж.К., Желдыбаева И.М., Каирбеков А.Ж., Абильмажинова Д.З., Суймбаева С.М.

НАО КазНУ имени аль-Фараби, НИИ НХТuM, Алматы, Казахстан

НАО КазНауЖенПУ, Алматы, Казахстан

e-mail: indiko_87@mail.ru

Введение

Иловые сульфидные грязи характеризуются низкой степенью минерализации и являются источником экологически безопасных природных лекарственных субстанций. Исследования в области разработок новых биологически активных соединений показали, что гуминовые вещества различного генеза обладают репаративным, иммуномоделирующим, противовоспалительным, антиоксидантным действием [1-3].

В настоящее время большое внимание уделяется изучению роли реакций свободно радикального окисления в нормальном и патологическом клеточном метаболизме, предпринимаются попытки регулировать данные процессы с помощью антиоксидантов. Наибольший интерес для медицинских и фармацевтических исследований представляют низкоминерализованные иловые сульфидные грязи, в которых основным лечебным фактором являются гуминовые вещества [4].

В связи с этим нами были изучены антиоксидантные свойства пелоида озера Сак и его ГК.

Сакское грязевое месторождение расположено в Сакском районе Республики Крым, в 45 км к северо-западу от г. Симферополя и в 20 км к востоку от г. Евпатории. Внешне грязь выглядит как однородная мягко-пластичная масса темно-серого цвета, прослойками черной, с запахом сероводорода и с небольшим отстоем жидкой фазы. Влажность грязи низкая – 38,14 %, объемный вес – 1,73 г/см³,

сопротивление сдвигу 1973 дин/см² при норме 1500-1400 дин/ см². Пелоиды месторождения озера Сак относятся к высококачественным среднесульфидным, слабощелочным иловым грязям.

Экспериментальная часть

Наличие парамагнитных центров (ПМЦ) в составе пелоида и ГК определяли на спектрометре ЭПР JEOL JES-FA200, при нормальных условиях ($T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{атм}}$), с рабочей частотой 9,3 ГГц при величине тока модуляции 0,10А, для которых значение тока модуляции составило 0,75 А. В качестве стандарта использовался дифенилпикрилгидразил $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-N-N-C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$, состоящий на 100% из радикалов и у которого на 3,5 ВЭ² приходится 4,8·10¹⁵ КПЦ.

Антиоксидантные свойства определяли на хроматографе Цвет Яуза АА-01 при следующих условиях: постоянно токовый режим –АД п.т.; потенциал рабочего электрода (Up) –(+), 1,3 В; элюент; раствор ортофосфорной кислоты (0,0022 моль/л); скорость потока элюента 1,2 мл/мин; объем вводимый пробы 1,0 мл. Регистрацию и математическую обработку результатов анализа осуществляли с помощью универсальной компьютерной системы сбора и обработки информации “Z-lab” и “Система обработки данных АД&КД”.

Результаты и их обсуждения

Методика выделения гуминовых веществ из пелоида описан в [5]. На исследованных образцах пелоида и его ГК идентифицировали одну интенсивную широкую линию с $g = 2,0029\text{-}2,0031$ (табл. 1), что говорит о явном присутствии свободных радикалов в структуре пелоида и его ГК. Полученные значения g -фактора близки значению g -фактора свободного электрона ($g = 2,0023$), что указывает либо на существование сильно делокализованной молекулярной орбитали, либо на такое состояние, при котором орбитальная составляющая магнитного момента электрона близка к нулю. Расчеты интегральной интенсивности линии поглощения позволили оценить концентрацию неспаренных электронов в образцах пелоида $1,38 \cdot 10^{19}$ спин/г и в ГК $8,83 \cdot 10^{17}$ спин/г.

Таблица 1. ЭПР спектры пелоида и ГК

№ образца	Название образца	КСР, N, сп/г	Ширина линии ЭПР, ΔH, мТ	g-фактор
1	Пелоид озера Сак	$1,38 \cdot 10^{19}$	0,486	2,0031
2	ГК	$8,83 \cdot 10^{17}$	0,526	2,0029

Одним из методов, позволяющих непосредственно измерить суммарное содержание антиоксидантов в пробе, является амперометрический, при котором измеряется электрический ток, возникающий при электрохимическом окислении исследуемого вещества на поверхности рабочего электрода при определенном его потенциале.

За результат принимается среднее арифметическое значение из пяти измерений (относительное среднее квадратичное отклонение не более 5%), и строится градуировочный график (рис. 1).

В исследованных образцах ГК по градуировочному графику кверцетина (рис.1), определяли массовую концентрацию антиоксидантов, эквивалентную кверцетину, путем расчета из полученных хроматограмм площади пика. Суммарное содержание антиоксидантов определяли в растворах ГК пелоидов при концентрациях (мас. %): 0,001; 0,010; 0,100 и 1,000.

Значение сигнала ГК 0,001 % концентрации 128 нАс свидетельствует о том, что суммарное содержание антиоксидантов составляет менее $0,09 \cdot 10^{-2}$ мг/мл (табл.2). С увеличением концентрации ГК значение цифровых сигналов, а, следовательно, суммарное содержание антиоксидантов увеличивается. При концентрации гуминовых кислот 0,01 % суммарное содержание антиоксидантов $0,87 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, при концентрации 0,1% – $4,23 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, а при концентрации ГК 1% значение суммарного содержания антиоксидантов достигает $32,79 \cdot 10^{-2}$ мг/мл. Полученная информация свидетельствует о том, что ГК обладают антиоксидантной активностью, величина которой возрастает с увеличением концентрации.

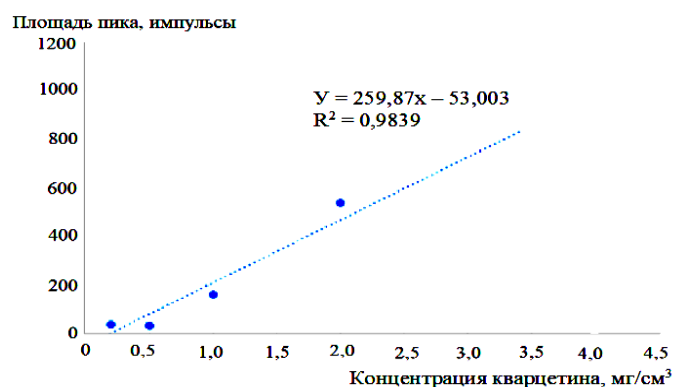


Рис.1. Зависимость площади пика от концентрации кверцетина

Таблица 2. Количественное определение ГК пелоидов по суммарному содержанию антиоксидантов

Показатели	Суммарное содержание антиоксидантов (ССА), 10 ⁻² мг/мл			
Концентрация раствора, мас. %	0,001	0,010	0,100	1,000
Гуминовая кислота пелоида	0,09	0,87	4,23	32,79

Выводы. В результате проведенных исследований установлено, что пелоиды озера Сак относятся к высококачественным среднесульфидным, слабощелочным иловым гязям. Из полученных ЭПР-спектров следует, что для ГК характерно наличие ПМЦ с значением g-фактора, высшего 2,00, что свидетельствует о наличии в молекулах пелоидов и ГК свободных радикалов, обусловленных сильно делокализованным электронным облаком. Результаты амперометрического определения антиоксидантных свойств свидетельствуют о том, что ГК пелоида обладают антиоксидантной активностью, и это позволит использовать их в качестве природной биологически активной субстанции для лекарственных препаратов.

Работа выполнена по проекту AP09258741 «Разработка научно обоснованной технологии получения антиоксидантов природного происхождения из низкоминерализованных иловых сульфидных гязей месторождения Тузколь и углей месторождения Киякты».

Список литературы

1. Полуянова И.Е. Биологическая активность гуминовых веществ, получаемых из торфа, и возможности их использования в лечебной практике / И.Е. Полуянова // Международные обзоры: клиническая практика и здоровье. – 2017. – № 4. – С.114-122
2. Аввакумова Н.П. Противовоспалительная активность препаратов в ряду гумусовых кислот низкоминерализованных иловых сульфидных гязей / Н.П. Аввакумова // Международный журнал по иммунореабилитации. – 2002. – Т. 4, № 1. – С. 190-191
3. Аввакумова Н.П. Биохимические аспекты терапевтической эффективности гумусовых кислот лечебных гязей / Н.П. Аввакумова. – Самара: ГП Перспектива, 2002. – 124 с.
4. Аввакумова Н.П., Агапов А.И., Жданова А.В., Хвётте О.В. Антиоксидантные свойства спирторастворимых фракций органических веществ // Фармацевтическая ботаника: современность и перспективы, 2017, С. 34-39
5. Zh.K. Kairbekov, K.O. Kishibaev, Jeldybayeva I.M., D.Z. Abilmazhinova, Zh.A. Baimolda. Method for producing humic substances of low-mineralized sulfide silt muds (peloids) // Chemical Journal of Kazakhstan, 2019, №3 (67), P. 200-206

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СМОЛЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ С НАНЕСЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Тянах С., Мусина Г., Булаш Ж., Абдрахманов Н.Н., Сейтжан Р.С.

*Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Республика Казахстан
Карагандинский университет политехнический, Караганда 100000, Республика Казахстан
e-mail: saika_8989@mail.ru*

Изучено термическое разложение первично камменноугольной смолы (ПКС) в присутствии нанокатализатора – микросиликата в инертной среде азота при совместном использовании методов термогравиметрии и кинетического анализа. Для расчета кинетических параметров термического разложения ПКС в присутствии нанокатализатора – микросиликата использован интегральный метод Озава-Флинн-Уолла. Значения энергии активации ПКС в присутствии нанокатализатора – микросиликата находились в диапазоне

Ключевые слова: смола, термогравиметрический анализ, энергия активация, микросиликат, кобальт, железа, никель

В настоящее время для изучения кинетики термического разложения органических материалов, таких как первичная каменноугольная смола (ПКС), широко используется термогравиметрический анализ [1-3]. Из-за сложного состава ПКС очень важно получить сведения о кинетике разложения ПКС в присутствии различных катализаторов, содержащих оксиды металлов VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева. Для определения кинетических параметров термического разложения ПКС в присутствии катализаторов, содержащих оксиды металлов (железо, никель, кобальт), был использован безмодельный метод расчета кинетических параметров Озава-Флинн-Уолла [4, 5] который требует построения кинетических кривых при разных скоростях нагрева.

Органическая масса ПКС содержит различные ароматические, гетероциклические соединения. Из-за сложного состава ПКС трудно подобрать эффективный и селективный катализатор для переработки ПКС основывается на кинетике разложения органической массы ПКС можно подобрать катализатор. При изучении кинетики пиролиза органических веществ широко используется термогравиметрический метод анализа (ТГА) [3].

Цель работы – исследование кинетики термической деструкции ПКС в присутствии катализаторов с нанесенными на микросиликат оксидами металлов никеля, кобальта и железа с применением методов термогравиметрического анализа.

Для исследования термокинетического разложения ПКС было использовано сырье, полученное в процессе коксования угля на предприятии коксохимического производства АО «Шубарколь комир».

Используемый микросиликат выполняет роль носителя и катализатора – продукт Карагандинского кремниевых завода ТОО «Tau-Кен темір».

Исходный микросиликат предварительно измельчали, затем с помощью ситового анализа отбирали пробы с размером частиц 0.1 мм. Выщелачивание исходного микросиликата проводили с использованием 20%-ного раствора соляной кислоты с целью удаления щелочных и щелочноземельных металлов.

Катализатор получали методом мокрой пропитки выщелоченного микросиликата 1.5%-ным раствором солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Пропитанный растворами нитрата микросиликата (20 г.) выдерживали в сушильном шкафу в течение 2 ч, при температуре 80-90°C, а затем высушивали при температуре 105°C также в течение 2 ч. Далее полученные образцы катализаторов прокаливали в муфельной печи при температуре 650°C в течение 2 ч (нанесенный катализатор).

Термогравиметрическое исследование проводили с помощью дериватографа Labsys Evo TG-DTA/DSC 1600 (фирмы Setaram, Франция) в корундовых тиглях в интервале температур от 30 до 600°C в потоке азота (скорость потока защитного и продувочного газов составляла 30 мл/мин¹ соответственно). Кинетические характеристики определяли на основе ТГ – данных при трех разных скоростях нагрева 10, 20 и 30 град мин⁻¹. Во избежание обработки результатов измерений выполнена с помощью пакета программ «OriginLab».

При расчете кинетических параметров термодеструкции ПКС в присутствии катализатора использовали безмодельный метод Озавы-Фллина-Уолла (ОФУ) [4, 5].

Для расчета кинетических параметров по безмодельного метода использовали результаты термогравиметрического анализа.

Используя интегральный метод, с помощью уравнения кривые зависимости степени конверсии скорости термодеструкции смеси катализатора с ПКС от обратной температуры рассчитали энергию активацию (рис. 1, а, б, в).

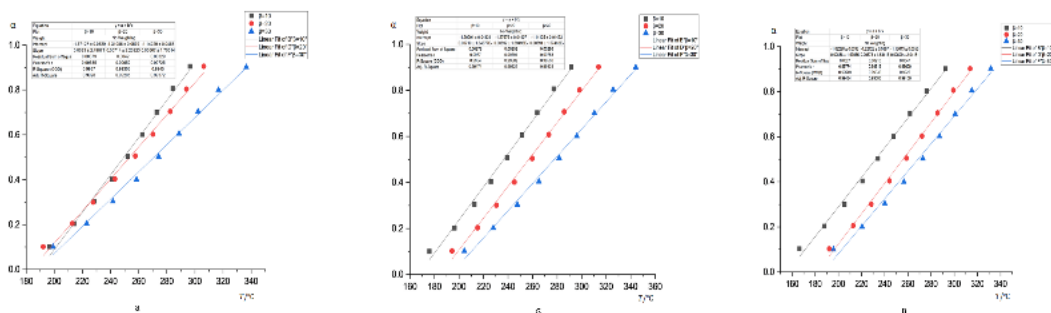


Рис. 1. Кривые зависимости степени конверсии для процесса удаления летучих при различных скоростях нагрева смеси катализатора (а), (б) и (в) с первичной каменноугольной смолы

Энергия активации для трех образцов катализатора она возрастает с увеличением конверсии рис.1. Для образца железа при трех разных скоростях нагрева 10, 20 и 30 град мин⁻¹ E_a находились в диапазоне от 59.77-49.13 кДж/моль, образец никель E_a от 69-50.46 кДж/моль, а образец кобальт E_a от 54.53-50.63 кДж/моль.

Таким образом, полученные кинетические параметры могут использоваться при моделирование процесса термодеструкции ПКС присутствии нанесенных катализаторов, которые могут изменять органо минеральную часть ПКС.

Список литературы

1. Букварева О.Ф., Бухаркина Т.В. // Кинетика и термохимия процессов термодеструкции углеродсодержащих веществ. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 28 с.
2. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003. 556 с.
3. Фетисова О.Ю., Кузнецов П.Н., Пуревсурен Б., Авид Б. // ХТТ. 2021. №1. С. 3. DOI: 10.31857/S0023117721010035 [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, No. 1, p. 1. DOI: 10.3103/S0361521921010031]
4. Flynn J., Wall L. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1966. V. 4. P. 296.
5. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965. V. 38. P. 1881.

HYDROGENATION OF BENZENE IN GASOLINE ON RH/SIRAL-40 CATALYST

Nurlan A., Konuspaev S.R., Shaimardan M., Abildin T.S.

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty
L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan
E-mail: annas-kz@mail.ru*

An effective way to completely remove benzene from other aromatic compounds contained in gasoline is to hydrolyze it and convert it into the environmentally friendly substance cyclohexane. Here, the key to the study is the selective active hydrogenation of benzene among other aromatic compounds in gasoline, since when other aromatic compounds are hydrogenated together with benzene, the octane number of gasoline decreases

significantly. The creation of new catalysts for active and selective complete hydrogenation of benzene is one of the most important ways to solve such a global problem as the production of environmentally friendly gasoline [1-3].

The problem of creating selective catalysts for the hydrogenation of benzene is becoming one of the most important tasks of researchers due to the need for the removal of benzene contained in gasoline. It is established that the benzene contained in gasoline in the residual gases released during premature combustion in the engine leads to the formation of benzopyrene, a carcinogenic substance that causes cancer [3].

As a result of the analysis of the literature and research of previous years, it became known that Rhodium in the platinum group has the highest hydrogenation reaction activity. We supported Rhodium on the activated carbon subunit, apricot stone activated carbon (ACAC) and BAC (birch activated carbon) converted a small amount of benzene to cyclohexane with full conversion [3-5]. Rhodium catalysts modified on activated carbon carriers have shown high selectivity in benzene hydrogenation [6]. In recent years, activated charcoal from rice husks and fruit bones has begun to attract people's attention [6], prices are lower because they are obtained from the remains of agricultural products. It should also be noted that while the carbon extracted from the apricot stone has a certain hardness, the carbon extracted from the rice husk is lighter and more volatile.

After analyzing the long-term literature, we selected the Rhodium metal which is the most active and selective catalyst for hydrogenation of benzene, also supported it on the carrier SIRAL-40 by the Sokolsky – Stander absorption method, based on the moisture content of its chorine salt. During absorption, a minimum amount of water is used i.e., a thick solution of the required salt [7].

Catalysts were prepared by the impregnation method. In particular, the required amount of SIRAL-40 carrier was heated in a quartz furnace for 4 hours in a nitrogen atmosphere of 450 °C, on the second day the mass was measured and the corresponding amount of $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ salt was dissolved in water, thoroughly mixed, and left for the next day. After frequently mixing for 4 – 6 hours in the drying cabinet at a temperature of about 100 °C, it was left overnight and applied to the hydrogenation reaction the next day.

Figure 1. On the 3% Rh/SIRAL-40 catalyst, the temperature of 60 °C, using ethanol as a solution, the kinetic carvers of the reaction of hydrogenation of 1 ML of benzene at different hydrogen pressures were determined.

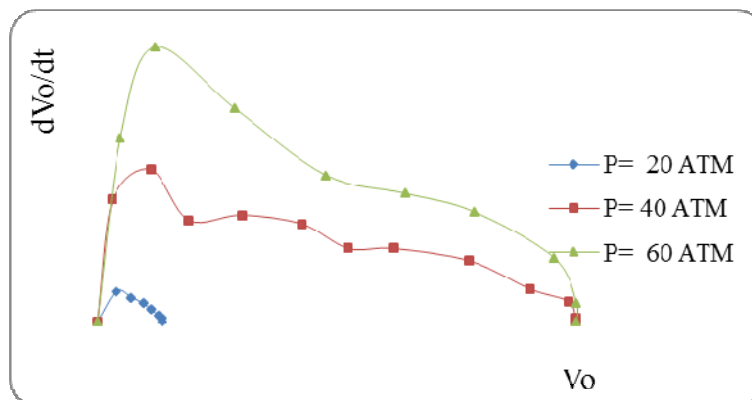


Fig.1. Kinetic hydrogenation curve of benzene at 60 °C, 3% Rh/SIRAL-40 catalyst, ethanol, different hydrogen pressures, $V_{\text{benzol}}=1\text{ml}$, $V_{\text{ethanol}}=60\text{ml}$, $M_{\text{CAT}}=0.1\text{ g}$

Figure 2. kinetic curves at different temperatures at a pressure of 40 ATMs are shown. It is observed that when the temperature rises from 40 to 60 °C, the reaction rate also increases, and then when the temperature rises to 80 °C the reaction rate decreases. It can be seen from this that the dependence of hydrogen absorption on temperature is high, the curve passes through the maximum in the temperature area.

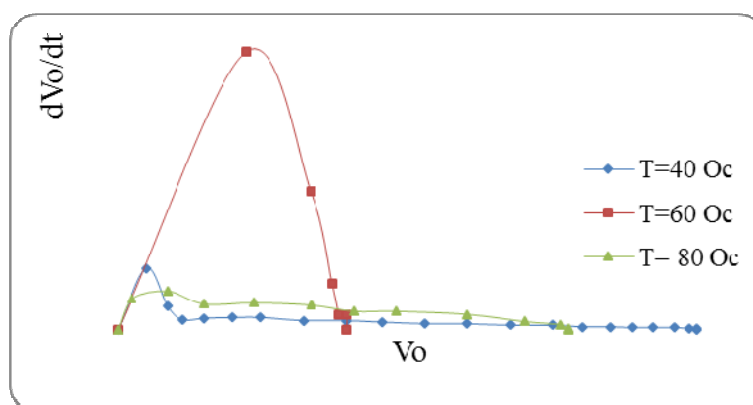


Fig. 2. 40 ATM, 3% Rh/SIRAL-40, kinetic curve of benzene hydration at different temperatures in ethanol, $V_{\text{bnzol}}=1\text{ml}$, $V_{\text{ethanol}}=60\text{ml}$, $M_{\text{CAT}}=0.1\text{g}$

Referencess

1. Gates B., Ketzir D.J., Shuit G. Chemistry of catalytic processes. –M., 1981. –551s.
2. Krylov O.V., Shub B. R. Nonequilibrium processes in catalysis. – M.: Chemistry, 1990, 288s.
3. Konuspaev S.R., Shaimardan M., Nurbayeva D.R., Auezov A.B., Borodin A.I. Rhodium catalysts for hydrogenation of benzene and its homologues in various solvents. // Petrochemistry. -2010. -Vol. 50. No. 1. -p. 48 -50.
4. "Volkswagen Test Rigging Follows a Long Auto Industry Pattern". *NY Times*. 2015-09-23. Retrieved 2015-11-17
5. <https://www.rosneft.ru/press/news/item/198323>
6. Sokolsky D.V. Hydrogenation in solutions. "Science" of the Kazakh SSR. –Almaty, 1979. –364s.
7. Boreskov. G. K. Heterogeneous catalysis. – M.: Science, 1986, - 304s.

USE OF OIL-IN-WATER EMULSIONS OF RESERVOIR OILS TO ISOLATE WATER INFLOW TO PRODUCTION WELLS

Baizhunusov K. M., Makhambetov A. Y., Nasibullin B. M.

Al-Farabi Kazakh National University

e-mail: kenzhebek.baizhunusov@gmail.com, makhambetov.akhat@gmail.com

One of the effective methods of maintaining reservoir pressure is reservoir flooding, which can provide high rates of production and achieve maximum oil recovery. However, an inevitable consequence of this method is the water flooding of oil reservoirs and wells, which can lead to a decrease in well production. Therefore, the problem of limiting the flow of water into oil wells is of great importance [1].

The process of oil extraction from oil-bearing formations is accompanied by continuous mixing of oil with water and the formation of water-oil emulsions. This process occurs during the rise of flooded oil from the bottom of wells to wellhead and further in field communications. The mixing of oil with water and the formation of water-oil emulsions often occur already in reservoir conditions during the displacement of oil by water. In the bottomhole zone of the well, the movement of the emulsion occurs under conditions of pressure reduction. A decrease in pressure in the liquid also occurs when it rises to the wellhead. The change in thermobaric conditions is accompanied by a partial separation of the gas components of oil, the formation of microdispersions from macromolecular compounds. The latter can be sorbed on the surface of water droplets in emulsion, deposited on the walls of collectors in the bottomhole zone of the well, on the walls of pipes transporting oil. Natural emulsion stabilizers present in oil are also sorbed on the surface of water droplets. As a result of these sorption and hydrodynamic processes, the disperse composition changes towards a decrease in the size of water droplets and an increase in the stability of the emulsion [2].

The process of extracting oil from oil-bearing formations is accompanied by the production of associated water, which, after mixing, form water-oil emulsions. The water content in oil can reach significant values. The process of watering wells worsens the state of field production. The limitation of water inflow seems to be a problem not only of a technological nature, but also directly related to oil recovery. Therefore, isolation work is necessary to equalize the profile of oil injection with water and exclude water breakthrough along highly permeable formation zones.

There are various methods for isolating water inflow to production wells, including isolation using reverse-type oil-water emulsions in the form of electrical stimulation and acoustic treatment [3].

The method of electric action is based on the phenomena of changing the phase permeability of the filtrate (water and oil) and changing the filtration properties of the medium when an electric current is passed through it in special modes.

When an electric current is passed through a productive formation, the following physical phenomena occur:

- Heating and cooling of the fluid in the narrow places of the pore channels of the rock, which leads to cyclic, sharp pressure drops and will contribute to the separation of tar-asphaltene deposits from the walls of the pore channels into the oil and water phases;
- Thermoplastic stresses arising as a result of various thermal and electrical parameters of the rock and fluid will also contribute to the separation of tar-asphaltene deposits;
- The processes of heating the medium when passing current through the rock will be accompanied by the release of gas from oil and the vaporization of water, the consequence of which is an increase in pressure and the formation of shock waves.

The formation of tar-asphaltene deposits on the walls of pore channels occurs when oil is filtered through them. This is accompanied by a decrease in their permeability, which manifests itself to a greater extent in less permeable reservoirs. From more permeable formations, oil separates faster and through these channels, an intensive flow of water to production wells begins.

During heating or other influences, tar-asphaltene deposits are separated from the walls of collectors, dispersed and form water-oil emulsions with high aggregative and sedimentation stability. The resulting emulsions have a viscosity much higher than oil and water. Their filterability through the pore channels is very low, so the flow of such water-oil emulsions is directed to more highly permeable pores and clogs them. This leads to a redistribution and leveling of the water injection profile, and an increase in oil recovery occurs.

The method of acoustic impact is based on the phenomena of changing the phase permeability of the filtrate (water and oil) and changing the filtration properties of the medium.

The oil reservoir is represented by both solid and liquid phases; there is a complex combination of the interaction of longitudinal and transverse fields in it. Under the influence of a longitudinal wave, the pore-filling fluid tends to move in the direction of pressure drop, flowing into neighboring pores, while the shear stresses of the solid skeleton of the reservoir impart torque to the fluid. Thus, the movement of the fluid occurs in the form of a vortex flow, which performs intense reciprocating motions. These processes determine the nature of fluid movement in the formation pores [4].

Acoustic waves are reflected from the walls of the collectors, which leads to the superposition of the incident and reflected waves, the formation of standing waves. The amplitude of pressure fluctuations within the wavelength in these areas increases by about a factor of two. Such zones are formed near the walls of collectors [5].

Under acoustic impact on the reservoir, the following physical phenomena occur:

- Vortex reciprocating motion of the filtrate in the narrow places of the pore channels of the rock, which leads to cyclic, sharp pressure drops and will contribute to the mixing of water and oil with the formation of an oil-water emulsion;
- These processes will lead to the separation of tar-asphaltene deposits from the walls of the pore channels and their transfer to the oil and water phases, which increase the stability of the resulting water-oil emulsion;

This method of acoustic exposure is implemented as follows. The acoustic emitter is installed in a given interval of the productive formation of the production well, connected by a cable to an acoustic signal source with a frequency of 4-35 kHz, which is located on the surface. The time of acoustic treatment of the bottomhole zone of the well with the indicated acoustic effect is 24-48 hours [5].

Wells were treated by the indicated methods at 34 wells of the Uzen field. The following results were obtained: success in reducing water cut by 85-100%, in increasing oil production by 94%, water cut decreased by an average of 9%, oil production increased by 2.2-3.2 tons per well per day.

List of references

1. Tronov V.P. Destruction of emulsions during oil production. M., Nedra, 1974, 272p.
2. Khisamutdinov N.I., Telin A.G., Taziev M.Z. Problems of extraction of residual oil by physical and chemical methods. M., VNIIOENG, 2001, 181p.
3. Innovative patent of the Republic of Kazakhstan No. 29428 "Method of isolating washed high-permeability zones of a productive formation" // Bulletin of Inventions of the Republic of Kazakhstan No. 12, 2014 Akhmetkaliev R.B., Nasibullin B.M., Akhmetkaliev A.R.
4. Innovative patent of the Republic of Kazakhstan No. 29858 "Method of isolating washed high-permeability zones of a productive formation" // Bulletin of inventions of the Republic of Kazakhstan No. 5, 2015. Akhmetkaliev R.B., Nasibullin B.M., Akhmetkaliev A.R.
5. Selyakov V.I., Kadet V.V. Percolation models of transport processes in microheterogeneous media. M. Nedra, 1995.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИЕЙ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Жылқыбек М., Байжуманова Т.С.

*Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан
Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
magi9105@mail.ru*

Увеличение загрязнения воздуха заставляет ученых искать альтернативные источники энергии. Негативные результаты промышленного развития более заметны в виде экологических изменений, таких как разрушение озонового слоя, парниковый эффект и кислотные дожди. Замена ископаемого топлива чистыми источниками энергии станет одним из решений, ведущих к устойчивому развитию энергетики. Поэтому в связи с ожидаемым увеличением спроса на энергию наряду с экологическими проблемами, связанными с загрязнением атмосферы, разработка альтернативных методов производства водорода, особенно из возобновляемых источников, привлекает большое внимание. Использование водорода является перспективным в качестве чистого и высокоэффективного энергоносителя благодаря его высокой плотности и выработке энергии без выброса загрязняющих веществ.

Ранее в лаборатории окислительного катализа «Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» проводились исследования, посвященные окислительным превращениям легких алканов в олефины, кислоты, спирты, а также в водородсодержащие смеси. Тема моей диссертационной работы "Получение водорода каталитической конверсией муравьиной кислоты" к выполнению, которой я приступила в январе 2022 год на базе лаборатории окислительного катализа «Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». На сегодняшний день выполнен литературный обзор и собрана каталитическая установка для исследования активности катализаторов. Представленная работа является логическим продолжением проведенных исследований по производству водорода, однако в качестве исходного сырья предлагается использование спирта, который, в свою очередь, может быть синтезирован как из углеводов, так и из возобновляемого сырья, что повысит его значимость.

Потребление энергии во всем мире растет с каждым днем, что требует увеличения мощностей по производству энергии, улучшения управления энергопотреблением и отказа от невозобновляемых ископаемых видов топлива. Создание устойчивой, безопасной и диверсифицированной цепочки поставок энергии является одной из важных задач, которые необходимо решить в этом столетии. В настоящее время ученые всего мира уделяют все больше внимания водороду как кандидату на получение чистой энергии из-за того, что его окисление является высокоэкзотермическим, а единственным побочным продуктом является вода. Несмотря на большой потенциал возможности использования водорода, его широкое использование ограничено пропускной способностью технологий хранения водорода, а также проблемами безопасности, связанными с его хранением и транспортировкой в мягких условиях.

Газообразный водород очень легко воспламеняется в присутствии кислорода, и при традиционных способах его хранения используются баллоны со сжатым газом с диапазоном давления от 350 до 700 бар, либо сжижение водорода при низкой температуре (ниже 20,3 К) или хранение водорода в качестве химического/металлогидрида. Однако эти технологии сталкиваются с трудностями из-за высоких затрат, низкой плотности энергии, потери водорода и проблем безопасности. За последние два десятилетия были предприняты большие научные усилия для решения этой проблемы, например, в настоящее время проводятся исследования по изучению новых методов хранения или производства водорода в более безопасных и благоприятных условиях. Следовательно, тратятся большие финансовые средства для безопасной транспортировки, а также для хранения водорода необходимо создавать дорогие, высокотехнологичные хранилища и т.д. [1].

Получение водорода является несколько решенной проблемой, и есть много дешевых, эффективных, безопасных и экологически чистых способов его получения. Однако хранение и транспортировка этого вида топлива - все же основа проблемы перехода на водородную энергию. Ведь, как бы ни был прост самый распространенный элемент в мире, он настолько сложен, что хранить и транспортировать водород очень сложно и дорого. Однако, известно, что муравьиная кислота является одним из самых эффективных материалов для хранения водорода. Ведь муравьиная кислота - это жидкость, содержащая 4,4% водорода в объемной емкости 53,4 г/л при стандартной температуре и давлении. Кроме того, муравьиная кислота является относительно нетоксичной, не подверженной коррозии, а также негорючей жидкостью.

Известно, что на земле источники водорода фактически неисчерпаемы. Однако, он не первичный источник энергии и в свободном состоянии в природе практически отсутствует. Более 50 млн. тонн водорода используется для химических масштабных производств, а источником получения водорода на сегодняшний день являются углеводороды, и более 95% водорода получают газификацией угля или конверсией природного газа, запасы которых истощаются и приводят к загрязнению окружающей среды и выбросу в атмосферу большого количества углекислого газа, что вызывает глобальное потепление и связанные с ним проблемы [2].

Загрязнение воздуха с каждым годом увеличивается, поэтому ученым приходится искать альтернативные источники энергии. Развитие промышленности также оказывает негативное влияние, способствуя экологическим изменениям, такие как разрушение озонового слоя, парниковый эффект и кислотные дожди. Замена ископаемого топлива чистыми источниками энергии - одно из решений для устойчивого развития энергетики. Именно поэтому растущий спрос на энергию, включая экологические проблемы (загрязнение атмосферы), представляет большой интерес для разработки альтернативных методов производства водорода, особенно из возобновляемых источников. В перспективе водород станет чистым и высокоэффективным энергоносителем. Потому что он имеет высокую плотность и производит энергию, не выделяя загрязняющих веществ в окружающую среду. В настоящее время водород в основном добывается из ископаемого топлива, такого как метан.

Кроме того, Президент РК Касымжомарт Токаев в послании от 01.09.2021 года заявил, что перед государством стоит задача достижения углеродного нейтралитета к 2060 году, а к 2030 году в Казахстане будет дефицит электроэнергии. Поэтому с сегодняшнего дня необходимо задуматься об источниках надежной базовой генерации энергии. Глава государства отметил, что перспективным направлением является производство «зеленого» водорода, в целом водородная энергетика. Для реализации послания необходимо изучить энергоэффективность, электрификацию, источники энергии для внедрения биологического топлива и водорода, а также масштабный переход на возобновляемые источники энергии [3].

В связи с этим наступила эра поиска новых источников энергии. Ведь водород - один из главных претендентов на роль будущего топлива, однако есть определенные проблемы в его использовании. Одной из больших проблем является хранение и транспортировка водорода. Его можно транспортировать в сжиженном состоянии в специальных морозильных камерах с ультранизкой температурой, но это не самый безопасный способ. Специалисты рекомендуют хранить водородные запасы в виде водородсодержащих органических веществ, таких как муравьиная кислота, из которой при необходимости каталитическим путем можно получить водород в относительно мягких условиях. Муравьиная кислота относительно малотоксична, плохо горит, считается стабильным соединением и содержит большое количество водорода. Несмотря на свое название, муравьиная кислота в изобилии

содержится в растительных организмах, из которых ее легко получить. Для получения водорода из муравьиной кислоты обычно используется катализатор, состоящий из основания углерода и небольшого количества активных наночастиц металлов, чаще всего используется палладий. Исследования показали, что определенное количество азота, введенного в углеродную основу, повышает эффективность палладиевого катализатора.

В настоящее время водород, хранящийся в составе муравьиной кислоте (НСООН), может быть получен путем разложения муравьиной кислоты с помощью катализаторов. Поэтому разработка подходящих катализаторов для получения водорода из низкомолекулярных органических веществ, в том числе из муравьиной кислоты является актуальной. В исследовании в качестве исходного сырья использовалась муравьиная кислота, как материала для хранения водорода [4].

Чтобы использовать водород в качестве материала для хранения, муравьиная кислота должна быть разложена путем селективного дегидрирования ($\text{НСООН} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) чтобы получить водород, который не содержит в своем составе СО. Это особенно важно для непосредственного использования в топливных элементах, поскольку небольшое количество СО (100 частей на миллион) в водородном сырье может значительно дезактивировать катализаторы на основе Pt, которые обычно используются в качестве анодов топливных элементов. Для разложения муравьиной кислоты необходимо синтезировать катализаторы, которые не только активны, но и селективны к водороду (избирательно катализируют реакцию дегидрирования).

Учитывая все достижения, достигнутые при разработке катализаторов, использование муравьиной кислоты в качестве материала для хранения водорода является жизнеспособной технологией, которая имеет много преимуществ по сравнению с традиционной технологией хранения водорода. Однако следует отметить, что катализаторы, созданные до сих пор, во многом состоят из благородных металлов. Для коммерциализации технологии нам все еще нужны новые катализаторы, которые не только активны и селективны, но и будут произведены из доступных и дешевых d элементов Казахстанского содержания для дегидрирования муравьиной кислоты.

Обзор выше приведенных научных исследований доказывает необходимость разработки водородного топлива для решения экологических проблем и интенсификации работ в области энергетики. В настоящее время Казахстан находится только в начале пути к переходу на «зеленую энергетику». Всестороннее изучение не только вопросов производства водорода, но и его хранения и транспортировки, позволит Казахстану не отстать от ведущих мировых держав в области развития современных экологически чистых топлив, сделать существенный вклад в экономику, в развитие научных исследований и благосостояния народа [5].

Список литературы

1. Park S., Vohs J.M., Gorte R.J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell // Nature. - 2000. - Vol.404. - P. 265–267.
2. Jessop P.G., Jo'o F., Tai C.-C. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide // Coord. Chem. Rev. - 2004. - Vol.248. - P. 2425–2442.
3. <https://www.gov.kz/memleket/entities/mfa/press/news/details/269278?lang=ru>
4. Preti, D., Resta C., Squarzialupi S., Fachinetti G. Carbon dioxide hydrogenation to formic acid by using a heterogeneous gold catalyst // Angew. Chem. Int. Ed. - 2011. - Vol. 50. - P. 12551–12554.
5. Bulushev D.A., Jia L., Beloshapkin S., Ross J.R.H. Improved hydrogen production from formic acid on a Pd/C catalyst doped by potassium // Chemical Communications. - 2012. - Vol. 48. - P. 4184-4186.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДОБАВКА NiO/SiO_2 и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ОТДЕЛЬНО НАНЕСЕННАЯ НА ФЕРРОСФЕРУ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Избастенова Д.С. Садуакасова Г.К. Аубакиров Е.А.

Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова
Казахский национальный университет имени Аль-Фараби
dom_dariya@mail.ru

В процессах термохимической переработки тяжелых нефтяных остатков-гудронов является оптимизация технологических параметров крекинга и подбор эффективных катализаторов или каталитических добавок. Тяжелые нефтяные остатки-гудрон в настоящее и будущее время будут играть все более важную роль в нефтепереработке и углехимии, из за снижения запасов легких и средних нефтей.

Высокое содержание гетероатомных высокомолекулярных компонентов (смол, асфальтенов) в ТНО (тяжелые нефтяные остатки) делают затруднительным их переработку на существующих НПЗ (нефтеперерабатывающих заводах) традиционными методами.

Гетероатомные соединения негативно влияют на активность катализаторов, качество товарных продуктов, состояние окружающей среды.

Цель нашей работы – это исследование переработки смеси гудрона и ПКС (первичная каменноугольная смола) в присутствии синтезированных нанокаталитических добавок NiO/SiO_2 и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ отдельно нанесенных на ферросферу. Ферросферы получали из энергетических зол, которые получают при сжигании Карагандинских углей на ТЭС-3.

Ферросферы была использована как носитель каталитической добавки NiO/SiO_2 и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Каталитические добавки нанесенные на ферросферу готовили «мокрым» способом методом пропитки. Каталитическую добавку $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ наносили на ферросферу смешением ферросферы с 20%-ными растворами солей хлорида железа и силиката натрия с последующим нагреванием смеси до температуры $70-80^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Полученную суспензию исходных соединений затем сушили при температуре $100-105^\circ\text{C}$. Сухую массу прокаливали при температуре $500-550^\circ\text{C}$ в течение 60 минут и далее формовали в таблетку. По этому способу аналогично была приготовлена вторая каталитическая добавка NiO/SiO_2 нанесенная на ферросферу. Ферросферу смешивали с 20%-ными растворами солей сульфата никеля и силиката натрия.

Фазовый состав прокаленных при температуре $500-550^\circ\text{C}$ каталитические добавки изучали на дифрактометре MiniFlex 400/300. Диффрактограмма синтезированных образцов 1 и 2 представлен на рис. 1.

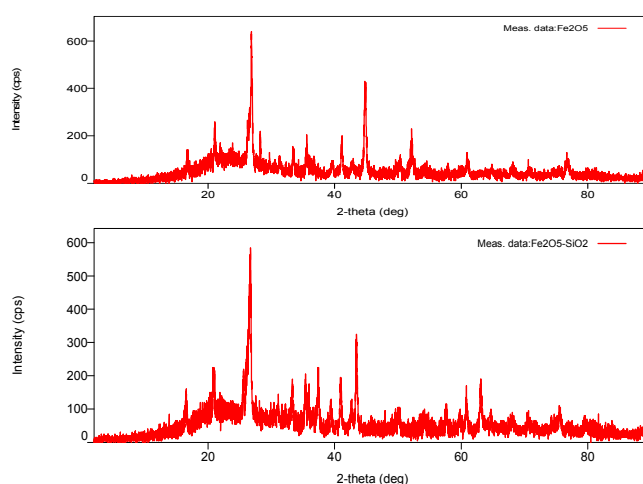


Рис. 1-Диффрактограмма каталитических добавок нанесенных на ферросферу: а - NiO/SiO_2 и б - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

На рентгенограмме образцов 1 и 2 показаны наличие фаз: NiO/SiO₂ и Fe₂O₃/SiO₂.

Электронные микрофотографии показали, что никель- кремневая композиция представляет собой шаровидные образования, диаметр которых 374 нм. Эти шарики имеют тенденцию к срастанию, образуя при этом конгломераты с обрастанием мелкими шариками оксидов никеля и оксида железа. Шарообразные образования имеют размер частиц 975,50 нм. Размер частиц приготовленных образцов никеля и железа был установлен с помощью наносайзера Nano-S90.

Средний размер частиц для образца 1 составил 213,9 нм, а для образца 2 средний размер частиц 1064 нм. Активность приготовленных нанокаталитических добавок 1 и 2 при гидрогенизации фенантрена определяли в автоклавных условиях.

Таким образом, нами были определены средние размеры никеля (213,9 нм) и железа (1064 нм). Определен фазовый состав нанокаталитических добавок NiO/SiO₂ и Fe₂O₃/SiO₂.

Для исследования влияния размера частиц каталитических добавок NiO/SiO₂ и Fe₂O₃/SiO₂ нанесенные на ферросферу, были подготовлены 8 образцов с различным гранулометрическим составом.

Влияние гранулометрического состава каталитических добавок в процессе термохимической переработки смеси гудрона и ПКС был проведен в следующих условиях: T-410⁰C, 20% ПКС добавлено к гудрону, время выдержки 60 мин, начальное давление коксового газа 3,0 МПа, эксперименты были проведены в автоклаве объемом 0,5 литров.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Влияние гранулометрического состава каталитической добавки NiO/SiO₂ нанесенная на ферросферу (образец 1) в процессе переработки смеси гудрона и ПКС

Размер частиц NiO/SiO ₂ нанесенная на ферросферу, мм	Выход фракции, мас. %		
	До 200 ⁰ C	200-350 ⁰ C	Выход светлых
0-0,2	15,7	35,0	53,7
0-0,16	19,5	35,2	54,7
0-0,1	21,0	36,8	57,8
0-0,08	22,4	37,3	59,7

Таблица 2. Влияние гранулометрического состава каталитической добавки Fe₂O₃/SiO₂ нанесенная на ферросферу (образец 2) в процессе переработки смеси гудрона и ПКС

Размер частиц Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ мм	Выход фракции, мас. %		
	До 200 ⁰ C	200-350 ⁰ C	Выход светлых
0-0,2	8,6	33,8	42,4
0-0,16	10,5	38,6	49,1
0-0,1	11,2	41,5	52,7
0-0,08	12,8	42,4	55,2

Экспериментальные результаты термохимической переработки смеси гудрона и ПКС показали, что уменьшение размера частиц каталитических добавок (образец 1 и 2) способствует реакции деструкции смеси и увеличению выхода светлых фракции с 53,7 до 59,7% и 42,4 до 55,2 % соответственно. Полагаем, что высокая каталитическая активность образца 1 вызван увеличением активной поверхности контакта, в качестве которой могут выступать дефектные структуры оксида никеля. Кроме того, на каталитическую активность влияет размер частицы никеля 214 нм, а размер частицы железа в образце 2 составляет 1064 нм.

Таким образом, возможно, что нанокаталитическая добавка NiO/SiO₂ нанесенная на ферросферу с размером частиц 0 -1,0 мм наиболее эффективна по сравнению с каталитической добавкой Fe₂O₃/SiO₂, нанесенной на ферросферу с аналогичными размерами частиц.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ V_4C-CrB_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Дик Д.В., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л.

Новосибирский государственный технический университет
e-mail: dickdmit@yandex.ru

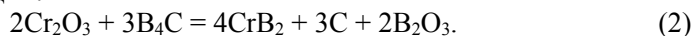
Сочетание высокой температуры плавления, высокой прочности и твердости, износостойкости, жаростойкости и химической инертности делает керамику на основе карбида бора привлекательным материалом для многочисленных применений [1]. Но из-за низкой трещиностойкости изделия из карбида бора не используют в условиях ударных нагрузок. В связи с этим вызывает интерес модифицирование структуры за счет введения диборидов переходных металлов, присутствие которых активирует процесс спекания, уменьшает размер зерен, увеличивает прочность и трещиностойкость спеченных композиций. Композиционные материалы на основе карбида бора с содержанием боридов металлов IV-VI групп таблицы Менделеева обладают хорошими механическими свойствами и являются весьма перспективными материалами в ряде областей современной техники. Известно, что даже незначительная растворимость металлов в карбиде бора существенно повышает микротвердость соединения, а равномерно распределенная вторая фаза (в виде боридов металла) препятствует росту зерен. Возможны следующие способы изготовления композиционных порошков, используемых для приготовления керамики V_4C-CrB_2 : а) смешивание карбида бора и диборида хрома [2]; б) смешивание бора, углерода и хрома [3]. Особенностью процессов а) и б) является необходимость тщательного смешения шихтовых материалов перед спеканием. При карбидоборном восстановлении оксида хрома при избытке карбида бора эта необходимость отпадает, поскольку образовавшиеся частицы его диборида хрома явно будут равномерно распределены в матрице карбида бора. Сведения о получении шихты из карбида бора и диборида хрома таким способом в литературе отсутствуют.

Цель работы: исследовать процессы синтеза композиционных порошковых материалов V_4C-CrB_2 с использованием нановолокнистого углерода для получения керамики.

Для исследования были выбраны шихты разного состава для получения композиционного порошка при осуществлении реакции



Высокотемпературный синтез порошков проводился в индукционной печи тигельного типа ВЧ-25АВ в среде аргона для предотвращения нежелательного азотирования карбида бора и образующегося диборида хрома. Время выдержки во всех случаях составляло 20 минут. Давление в реакторе было сопоставимо с атмосферным. Расчеты показали [4], что при избытке карбида бора по сравнению со стехиометрическим для реакции (1), оксид хрома уже при относительно невысоких температурах (до 1200 К) может полностью переходить в диборид с одновременным образованием оксида бора по реакции:



Оксид бора – нежелательная примесь для порошка, который предполагается использовать для получения бескислородной керамики. Анализ результатов расчетов свидетельствует о том, что по мере возрастания температуры в процесс включается параллельная реакция (1). При повышении температуры вклад реакции (1) в процесс синтеза увеличивается, а реакции (2) уменьшается. При достаточно высокой температуре оксид бора уже не образуется. Зависимость этой температуры от парциального давления CO , определенная в результате расчета, показана на рисунке 1.

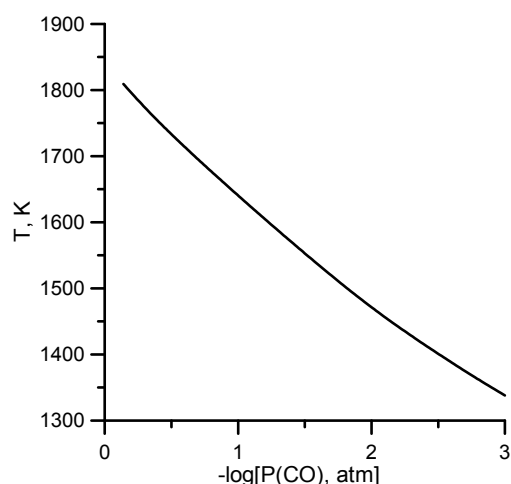


Рис. 1. Зависимость температуры, при превышении которой оксид бора отсутствует в полученном композиционном порошке, от парциального давления CO

Как следует из графика, при давлении CO, атм: 0,742; 0,1; 0,01 и 0,001 величины этих температур составляют, К: 1820, 1640, 1480 и 1330 соответственно.

Из данных термодинамического анализа следует, что реакция боридообразования при давлении близком к атмосферному происходит при температуре 1547 °С. На практике это значение может быть выше из-за примесей в реагентах, поэтому была выбрана температура синтеза 1700 °С.

Для определения фазового состава порошковых композиционных материалов, полученных из разного состава шихты, был проведен рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы образцов представлены на рис. 2. Анализ дифрактограмм показывает, что при температуре 1700 °С процесс протекает полностью и на дифрактограмме присутствуют пики только целевых фаз.

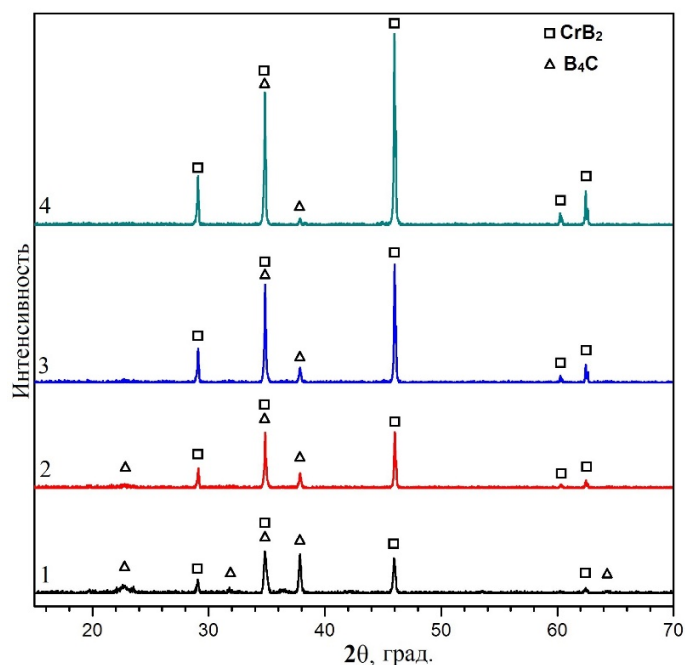


Рис. 2. Дифрактограммы образцов порошковых материалов B₄C-CrB₂, разного состава

Таким образом полученные экспериментальные данные очень хорошо совпадают с расчетными, полученными термодинамическим моделированием (полное превращение реагентов в целевые соединения происходит полностью для разных составов шихты).

Список литературы

1. Zhang, X. // Effect of pressure on densification behavior, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing. X. Zhang, H. Gao, Z. Shang, R. Wen, G. Wang, J. Mu, H. Che // *Ceramics International*. 2017. V. 43. P. 6345–6352.
2. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y. and Kanzaki S. Sintering behavior of B4C-CrB2 ceramics. 2002. *J. Mater. Sci. Lett.* V. 21. P. 1445–7.
3. Suzuya Yamada, Kiyoshi Hirao, Yukihiko Yamauchi S. K. B4C- CrB2 composites with improved mechanical properties. 2003. *J. Eur. Ceram. Soc.* V. 23. P. 561–5.
4. Оценка температурного диапазона процесса синтеза порошкового композиционного материала B₄C-CrB₂ / Шестаков В.А., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Уваров Н.Ф., Крутская Т.М. // *Металлургия: технологии, инновации, качество. Metallurgy–2021: труды 22 междунар. науч.-практ. конф., Новокузнецк, 10–11 нояб. 2021 г.: в 2 ч. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2021. – Ч. 2. – С. 45-49.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА

Исаев Д. Д., Кривенцов В. В., Булина Н. В.

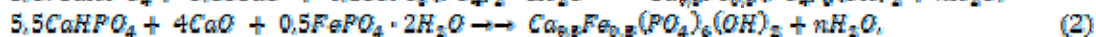
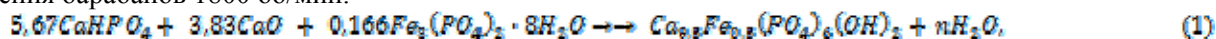
Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Россия

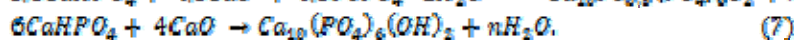
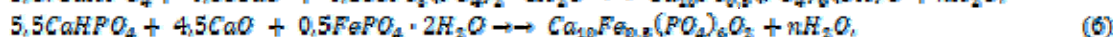
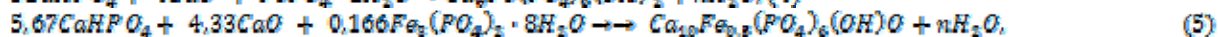
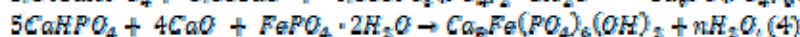
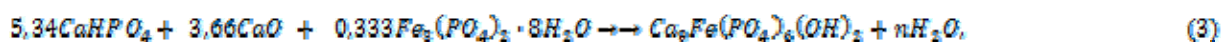
*Институт математических проблем биологии Российской академии наук, г. Пущино, Россия
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Россия
isaev@solid.nsc.ru*

Стехиометрический гидроксиапатит (ГАп) представляет собой фосфат кальция состава Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. Химическое и структурное сходство с минеральным составом костей и зубов позволяет использовать порошковые и спечённые керамические материалы на основе ГАп в медицинских целях. Такие свойства ГАп, как биосовместимость, контролируемая биорезорбция, широкие возможности по изменению стехиометрии находят применение в стоматологии и ортопедии. Изменение стехиометрии и модификацию структуры ГАп можно осуществлять катионными и анионными замещениями, а также созданием элемент-дефицитных и вакансионных структур [1]. Разнообразные двух- и трёхвалентные ионы металлов могут замещать ионы кальция, а анионные комплексы – фосфатную группу. Включение различных ионов металлов в структуру ГАп приводит к повышению тех или иных свойств материала – биорезорбируемости, остеоиндуктивности, антибактериальных свойств, механической прочности, каталитических, люминесцентных, магнитных, пьезоэлектрических свойств [2]. ГАп, допированный ионами железа (Fe-ГАп), проявляет магнитные свойства, используемые в биомедицине для медиаторов нагрева в гипертермической терапии рака, МРТ-контрастировании. ГАп с ионами железа также демонстрирует антибактериальные свойства и стимулирует метаболизм, проявляет адсорбционные свойства [3].

В приобретении материалами полезных свойств определяющую роль играет изменение структуры вещества. Таким образом, целью данной работы являлось изучение структуры гидроксиапатита, допированного ионами железа, полученного механохимическим синтезом.

С использованием реактора планетарного типа АГО-2 были синтезированы образцы с замещениями ионов кальция (реакции 1-4) и гидроксильной группы (реакции 5-6) на ионы железа, а также незамещённый гидроксиапатит (реакция 7). В качестве источников ионов железа взяты реагенты с разной валентностью: октогидрат ортофосфата железа (II) и дигидрат ортофосфата железа (III). Механохимическая обработка реакционных смесей проводилась в течение 40 мин при скорости вращения барабанов 1800 об/мин.





Аттестация полученных порошковых материалов проводилась методами поликристаллической рентгеновской дифрактометрии (PXRD), инфракрасной колебательной Фурье-спектроскопии (FTIR) и синхронным термическим анализом (STA). Локальная структура Fe-ГАп изучена методом рентгеновской спектроскопии поглощения на синхротронном излучении (XAFS).

В результате проведённых исследований установлено, что при механохимическом синтезе за 40 минут обработки смеси реагентов формируется однофазный материал со структурой гидроксиапатита (рис. 1). Поведение параметров решётки (табл. 1) показывает значительное снижение величины базального параметра a для замещения (II)-валентным ионом железа, и чуть менее значительное для замещения (III)-валентным ионом железа. Поведение осевого параметра c также характеризуется уменьшением, по сравнению с незамещённым гидроксиапатитом. Изучение тонкой структуры края рентгеновского поглощения на энергии железа позволило предположить изменение зарядового состояния железа во время проведения механохимического синтеза с 2+ до 3+, так как характер края по интегральным *finger print* данным соответствует смешанному состоянию 2+ и 3+, а с увеличением концентрации железа выраженному в пользу состояния 3+ (рис. 2 и 3).

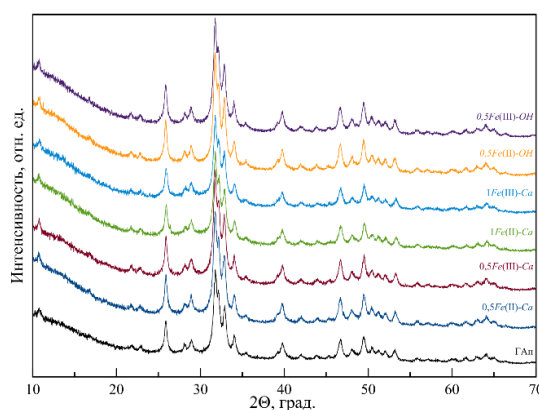


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов Fe -ГАп

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки ГАп и Fe-ГАп

Образец	Параметры элементарной ячейки			
	Валентность Fe	a , Å	c , Å	ОКР, нм
0,5Fe-Ca реакции 1, 2	(II)	9,4358(9)	6,8769(7)	~20
	(III)	9,4366(9)	6,8776(7)	~20
1Fe-Ca реакции 3, 4	(II)	9,4311(1)	6,8673(8)	~20
	(III)	9,4356(1)	6,8725(8)	~19
0,5Fe-OH реакции 5, 6	(II)	9,4352(8)	6,8862(6)	~21
	(III)	9,4359(9)	6,8860(7)	~20
ГАп реакция 7	—	9,4384(9)	6,8923(8)	~20

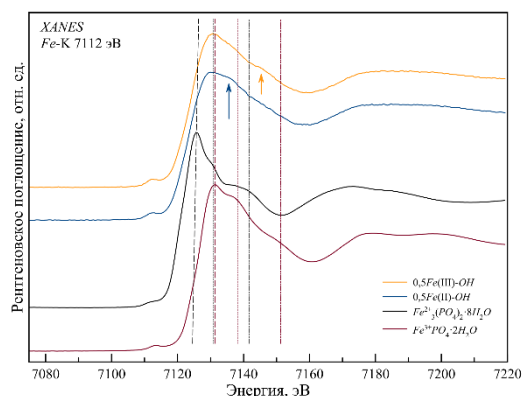


Рис. 2. XAFS-исследование синтезированных образцов 0,5Fe-OH

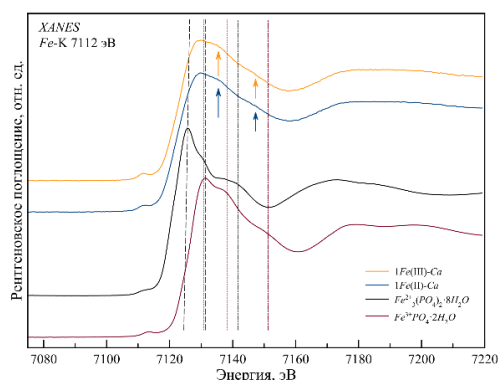


Рис. 3. XAFS-исследование синтезированных образцов 1Fe-Ca

Структура ГАп содержит два различных положения кальция, *Ca1* и *Ca2*. В литературных данных сообщается, что обе позиции могут быть замещены ионами железа, однако предпочтительной считается *Ca1*. Расчётные работы [4] приходят к выводу, что ион Fe^{2+} предпочтителен в позиции *Ca1*, в то время как Fe^{3+} в позиции *Ca2*, обнаружение смешанного зарядового состояния ионов *Fe* в составе структуры ГАп может косвенно свидетельствовать об этом.

Синтез материалов проводился в рамках работ по гранту Российского научного фонда (№ 21-12-00251). XAFS-исследования на синхротронном излучении проводились при поддержке Программы «Приоритет-2030», на оборудовании ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ «Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000» в ИЯФ СО РАН, поддержанном проектом RFMEFI62119X0022.

Список литературы

1. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review [Text] // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – No. 8. – P. 9203-9231.
2. Bystrov V. S. et al. Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data [Text] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 196. – P. 100-107.
3. Tite T. et al. Cationic substitutions in hydroxyapatite: Current status of the derived biofunctional effects and their in vitro interrogation methods [Text] // *Materials*. – 2018. – Vol. 11. – No. 11. – P. 2081.
4. Avakyan L. et al. Iron in Hydroxyapatite: Interstitial or Substitution Sites? [Text] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – No. 11. – P. 2978.

APPLICATION OF NATURAL AND PILLARED CLAYS IN WATER TREATMENT BY ADSORPTION AND CATALYTIC WET PEROXIDE OXIDATION

Massalimova B.K., Darhanbek A., Kalmakhanova M.S.

M.KH. Dulaty Taraz regional University, Taraz. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Tole bi 63, Taraz, Kazakhstan.
marjanseitovna@mail.ru

Abstract

Natural resources are among the main wealth of the Republic of Kazakhstan, including abundant and cheap natural clays in the southern region of the country. The chemical industry in Kazakhstan has been developing well in recent years and there is an urgent need to find solutions for the treatment of the wastewaters they generate. This work aims to explore natural clays in the synthesis of low cost pillared clays to be used as catalysts in oxidation technologies for the treatment of waste waters. Since nitro phenols are commonly found in many types of industrial wastewaters (e.g. plastic, pharmaceutical, paper or pesticides industries), 4-nitrophenol was used as representative model compound in catalyst screening studies.

1. Introduction

The years of independence in Kazakhstan have become the years of a completely new state system for ensuring environmental safety, environmental management and nature management - a well-organized and territorially ramified system of executive bodies in the field of environmental protection in the Republic of Kazakhstan. However, for many decades, Kazakhstan has been developing a raw material system of nature management with extremely high man-caused environmental stresses [1]. Therefore, rivers Irtysh, Nura, Syrdarya, Ili and Lake Balkhash have become the most contaminated [2-3]. Groundwater level is also contaminated, which is the main source of drinking water supply for the population [4]. Vindication and rational use of natural and industrial wastewater is one of the problems of ecology. Currently the numbers of substances polluting the natural and waste industrial waters are tens of thousands, whereas methods of removing them from polluted water are only confirmed for several compounds [5]. Purification of polluting water environments that are located in industrial areas remains one of the urgent tasks facing chemists and ecologists. Scientists have been and are developing many methods and studying catalytic materials and adsorbents for wastewater treatment in various industries. Among them, until today are the most optimal and cheap materials as natural resources, including natural clays.

Kazakhstan is one of the richest countries by volumes of natural resources and by a diversity of types and stocks of mineral raw materials and takes a leading place in the world. There are also known clay deposits that find wide applications in building ceramics, drilling muds, paper covering and filling, and pharmaceuticals [6]. Clay materials can be used as catalysts and adsorbents in several applications. In Kazakhstan, known deposits such as Andreevka, in the South region of Kazakhstan, Manyrak and Toganskoe in the East region of Kazakhstan and North regions of Kazakhstan and many others that have not been studied to be used as useful material. In this work, catalysts based on pillared clays have been prepared from natural clays of Kazakhstan, which were obtained from the deposits of Zhambyl region of Karatau, Akzhar and of Kokshetau from the North part of Kazakhstan, and tested in the catalytic oxidation of 4-nitrophenol and in the adsorption of the heavy metal Ni (II).

The physicochemical characteristics of the deposits of these clays were studied [7] for the first time and were used as bases for catalysts. Pillared clays with different active metals were prepared and their structures and properties were studied.

Clays is one of the most abundant materials on earth and they find wide applications since centuries ago. There is a large diversity of clays, nowadays used in high amounts in different areas.

Clays find wide applications in building ceramics, drilling muds, foundry molds and pharmaceuticals. The long-term usage of clays and the accumulation of published works about clays and clay-based materials was the seed to emerge the science of clays. Nowadays clays attract so much attention, that there are no other mineral materials being so intensively studied as clays. The mineralogical, geotechnical and geological features of the clays has been the most studied issues in clay research. Only recently the physico-chemical characterization of

these materials has been the focus of clay science, which led to its quick development in recent years, as confirmed by the large number of publication on the topic. This development of clay science is also evidenced by the creation of several clay societies and groups. Clay minerals themselves have long been well studied. A simple classification of clay minerals is also obtainable in the literature [8].

2. Experimental

For the preparation of pillared clays, the three raw materials were washed with water and with a 2 M HCl solution, successively at 50 °C. The preparation of the natural clays for the pillaring process is shown in Figure 10. To wash with acid solution 20 g of natural clay were taken and added to 200 mL of the 2 M HCl acid solution. This mixture was mixed for 24 h with a magnetic stirrer. To remove the excess of salts, the product was filtered and washed with water at 50 °C until pH from 6.0 to 7.0. Then, the clays were dried overnight at 110 °C. The preparation of the pillaring solution and steps to prepare the pillared clays is shown in Figure 10.

3. Results and Discussion

3.1 Elemental analysis by EMP

The chemical compositions of the natural clays and of the pillared clays are shown in Table 1 as determined by an Inca Energy dispersive spectrometer.

Table 1 - Chemical composition of the natural clays, determined by elemental analysis

Natural clay	Mass of the element (%)									
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Akzhar	54.53	0.80	2.22	6.02	21.99	2.19	8.34	0.31	n.i.*	3.60
Karatau	52.86	0.81	2.26	6.55	21.14	2.26	7.66	1.60	0.22	4.65
Kokshetau	54.71	n.i.*	0.15	13.4	19.17	0.28	0.21	1.43	n.i.*	10.66
*n.i. = not identified										

As observed, the natural clays used in this work are rich in iron (3.60-10.66%), which can play an important role in the decomposition of hydrogen peroxide to produce hydroxyl radicals and, in consequence, enhance the scope of pollutant oxidation in CWPO.

According to the results of elemental analysis, it was found that the studied natural clays have high iron content. The pillared clays of Akzhar and Karatau, modified by zirconium ions, showed a high content (about 36%) of zirconium. Other metal ions, such as Fe, Zn and Cu, are also effectively intercalated on the natural clays.

3.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) was used to characterize the natural clays and the pillared clays. The results obtained are given in Figure 1 clays and for the PILCs produced from Akzhar, respectively.

In the natural clays, the IR spectra allowed to determine the corresponding qualitative composition, according to the assigned bands.

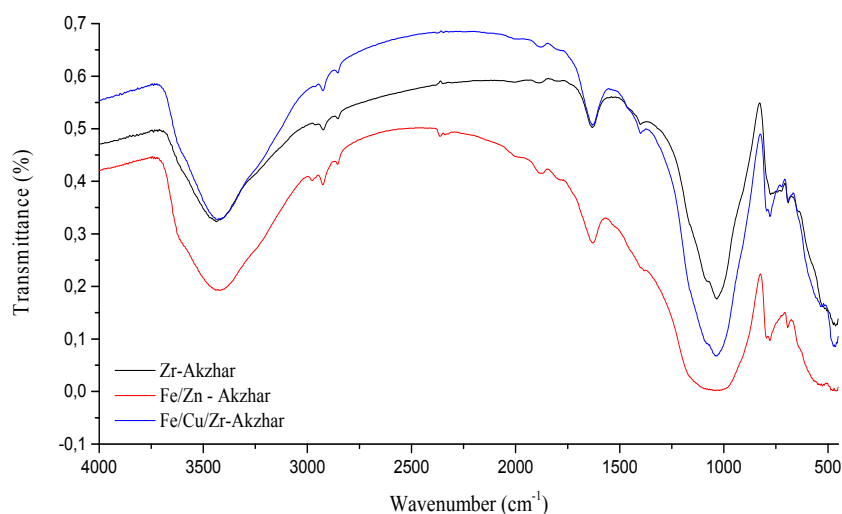


Figure 1 - FTIR spectra of the natural clays: Akzhar, Kokshetau and Karatau

The sharp peak at 824.9 cm^{-1} with inflection near 875.7 cm^{-1} confirmed in the samples of a quartz mixture. At 694.4 cm^{-1} corresponds to calcite in the spectra of Akzhar and Karatau natural clays. In the Kokshetau clays, the calcite mixture is not present.

3.3 Analysis of Nitrogen Adsorption Isotherms (S_{BET})

The N_2 adsorption isotherms at 77 K of all the natural and pillared clays are presented in figures 2. As can be observed, adsorbents exhibit isotherms of type II, according to IUPAC classification. For macroporous and non-porous adsorbents, the adsorption of type II gas resources leads to reversible isotherms. The form of perception includes high p/p_0 values. To complete a single-layer coating corresponds to a sharp knee. Direct gradual curvature line is an indicator of multilayer adsorption. At $p/p_0 = 1$, the thickness of the adsorbed material usually increases. Furthermore, hysteresis loop presence of the isotherms can be classified as H3 type, based on the last classification of IUPAC, which is typically found for macroporous clay materials.

From the observation of Figure 2 it is put in evidence that the Kokshetau natural clay have higher porosity than the Akzhar and Karatau natural clays, higher adsorption of N_2 being obtained.

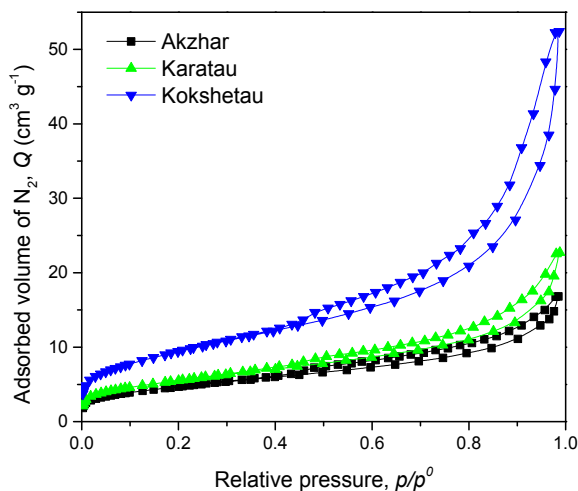


Figure 2 - N_2 adsorption isotherms at 77 K of the natural clays

3.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)

The TGA profile of the natural clays Akzhar, Karatau and Kokshetau are depicted in Figure 3. The thermogravimetric analysis shows a weight loss for the Kokshetau natural clay, and 9% and 12% for Karatau and Akzhar, respectively, in the interval between 50 and 1000 °C. However, observing the TGA profiles, the loss of weight is observed at different temperatures. In the Kokshetau, two peaks can be detected at 300 °C and one shoulder at 520 °C, whereas in Akzhar there is one peak at 730 °C and another very intense peak at 750 °C for Karatau indicating a higher amount of strongly bonded water. Weight loss for the natural clay Karatau is sharp and can be differentiated at high temperature.

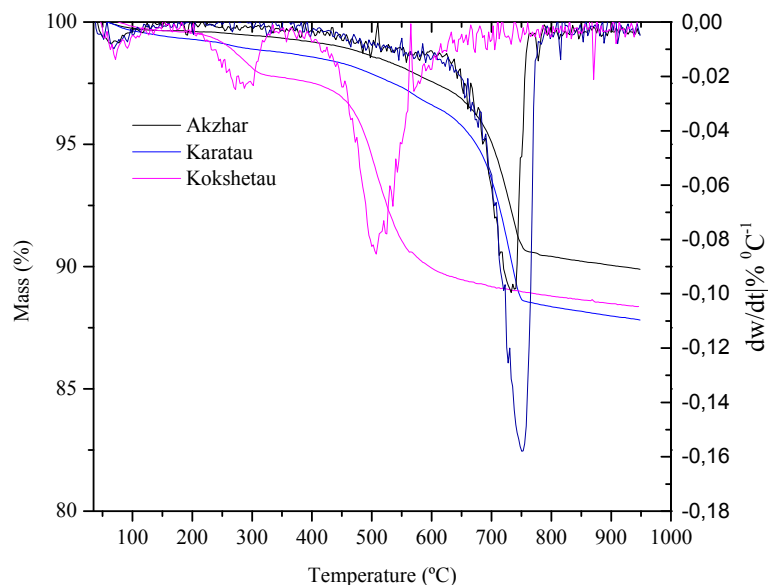


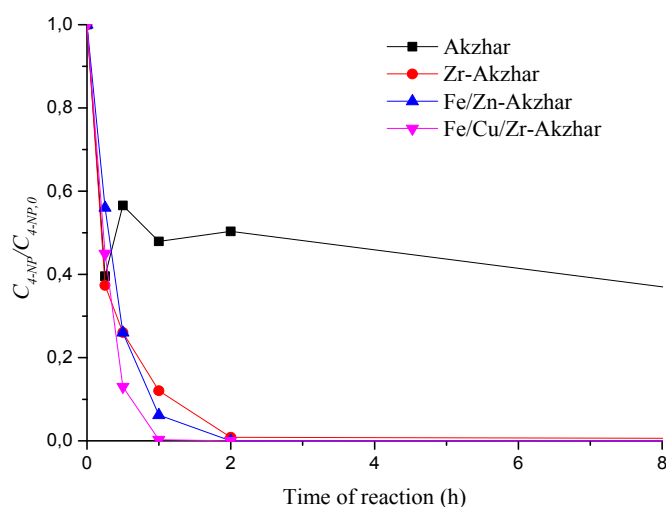
Figure 3 - TGA profile of the natural clays Akzhar, Karatau and Kokshetau

Thus, the greatest mass loss rates were observed in the Akzhar and Karatau clays. We can assume a certain difference in the structure of the studied samples of natural clays.

3.2. Catalytic activity study

3.2.1 CWPO of 4-NP with Akzhar PILCs

The objective of this work is to obtain a method to obtain catalysts based on natural clays modified with Zr, Fe/Zn and Fe/Cu/Zr to be used in the treatment of wastewaters containing organic pollutants by catalytic wet peroxide oxidation, seeking high catalytic activity. In Figure 32 is shown the conversion of 4-nitrophenol (4-NP) as a function of reaction time, obtained with the natural clay of Akzhar and with the pillared clays based on this clay. The pillared clays were obtained from the natural clays of Akzhar by intercalation of Zr, Fe/Zn and Fe/Cu/Zr metals. It should be noted that the conversion obtained with the natural clay is rather low when compared to the conversion obtained with the pillared clays. Whereas the natural clay achieved only 60% of 4-NP conversion after 8 h of reaction, the same clay when pillared revealed 100% 4-NP conversion in just 2 h of reaction. The materials modified with Fe/Cu/Zr species show better results than the solids modified with Zr and Fe/Zn species. While the conversions observed with the clays modified only with zirconium reaches 100% after 2 h of reaction, the Fe/Zn pillared clays show higher than 99.9% conversion of 4-nitrophenol after 2 h of reaction and the Fe/Cu/Zr-Akzhar shows complete removal after 2 h. It should be noted that prolonging the reaction time carried out with the natural clay, the almost complete oxidation of 4-NP could only be obtained after 24 h of reaction (with 98% conversion). The analysis of the results obtained clearly emphasizes that the pillared clays have much superior catalytic activity than the natural clay towards the removal of 4-NP by CWPO. Therefore, the importance on the modification of natural clays by Zr, Fe and Cu cations to increase its catalytic activity in the CWPO of 4-NP is put in evidence.



Conditions: concentration of 4-NP = 5 g/L, 17.8 g/L of H₂O₂, 2.5 g/L of catalyst, pH 3.0 and temperature = 50°C

Figure 4 - Degradation of 4-NP against time of reaction by CWPO with the natural Akzhar clay and with the Zr-Akzhar, Fe/Zn-Akzhar and Fe/Cu/Zr-Akzhar PILCs

4. Conclusions

Inexpensive natural clays from different regions of Kazakhstan can be used as catalysts in the catalytic oxidation of organic pollutants with H₂O₂. The pillaring process of these natural clays is possible when using zirconium, increasing the catalytic activity of the materials. The higher conversion of 4-NP (100%) on fig.4 was obtained with the pillared clay (from the Akzhar region). Pillared clays showed higher catalytic activity in the oxidation of 4-NP than natural clays. Complete removal of the contaminant after 4 hours is achieved when Zr-pillared clay is used as catalyst.

References

1. Kalmakhanova M.S., Massalimova B.K., Diaz de Tuesta J.L., Gomes H.T., Nurlibaeva A. Novelty pillared clays for the removal of 4-nitrophenol by catalytic wet peroxide oxidation // News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. - 2018. - Vol. 3, №429. - P. 12-19.
2. Ullrich S.M., Mikhail A. Mercury contamination in the vicinity of a derelict chlor-alkali plant.Part I: Sediment and water contamination of Lake. Balkyldak and the River Irtysh // Scien. Tot. Env. - 2017. - Vol. 381, №1. - P. 5.
3. Akurpekova A.K. et.al. The platinum catalyst supported on zirconium pillared montmorillonite in the isomerization of easy petrol fraction // News Nat Acad. Scienc. Repub Kazakhstan. Series chemistry and technology. - 2016. - Vol. 6, № 420. - P. 24.
4. Zekcer I.S. Underground waters of the World: resources, use, forecasts. - Publishing Science, 2007. - 440 p.
5. Nikulina S.S. Petrochemical waste and by-products production - raw materials for organic synthesis. - M.: Chemistry, 1989. - 237 p.
6. Zakarina N.A. et.al. Natural Clays of the Kazakhstan Deposits for Catalysts of Cracking // Chem.Tech. Jour. - 2002. - Vol. 4. - P. 141-145.
7. Kalmakhanova M.S., Massalimova B.K. Physico-chemical studies of clays from the Zhambyl Region of the Karatau deposit as a natural sorbent for the treatment of pharmaceutical wastewater // Collection of materials of the International scientific-practical conference "Scientific research in detail". - 2017. - P. 67.
8. Pinnavaia T.J. Intercalated clay catalysts. - Scien., 1983. - 365-371 p.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Низовский А.И., Шмаков А.Н., Куликов А.В., Бухтияров В.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
E-mail: niz@catalysis.ru*

В рамках развития «безуглеродной энергетики» перспективным направлением является водородная энергетика [1], а вовлечение в нее небольших энергопотребителей ставит задачу получения водорода на месте использования в количестве, требуемом для удовлетворения локальных потребностей. В этом случае в качестве источника электрической энергии идеально подходят водородные топливные ячейки небольшой мощности, и, следовательно, возникает задача создания пары: водородный картридж - топливный элемент. Под термином – «водородный картридж» в данном случае понимают автономное устройство генерации водорода, как многоразовое, так и одноразовое [2]. В качестве источника водорода для картриджа могут быть использованы реакции металлов с водой [3]. Наиболее эффективными металлами в этой реакции являются литий ($1.6 \text{ л}\cdot\text{г}^{-1}$), алюминий ($1.24 \text{ л}\cdot\text{г}^{-1}$), магний ($0.93 \text{ л}\cdot\text{г}^{-1}$), среди которых в соотношении «стоимость-эффективность» безусловным лидером является алюминий [4]. В то же время известно, что алюминий интенсивно взаимодействует с водой либо в сильнощелочной среде, либо при высоких температурах и давлении, причем при его использовании в виде высокодисперсных порошков. Для повышения реакционной способности алюминия в его реакции с водой при нейтральном рН его предварительно активируют, используя, как правило, специально приготовленные многокомпонентные алюминиевые сплавы или применяя механохимическую обработку сплава для уменьшения размеров частиц. Принципиальным отличием развиваемого авторами метода приготовления активированного материала для получения водорода из воды является обработка массивных алюминиевых конструкционных сплавов Ga-In эвтектикой без дополнительного механохимического воздействия [5]. В результате взаимодействия Ga-In эвтектики с исходным конструкционным сплавом резко менялись его физико-химические характеристики. Материал становился хрупким, легко ломался (рис.1а), эффективно взаимодействовал с водой с образованием водорода при комнатной стартовой температуре и нейтральном рН. Выход водорода был близок к теоретическому. Активность материала оставалась высокой в течение года при соблюдении условий хранения в сухой атмосфере. После реакции с водой Ga-In эвтектика выделялась из продуктов реакции в виде капель (рис. 1б) и может быть повторно использована после дополнительной очистки от примесей растворенных в ней металлов.

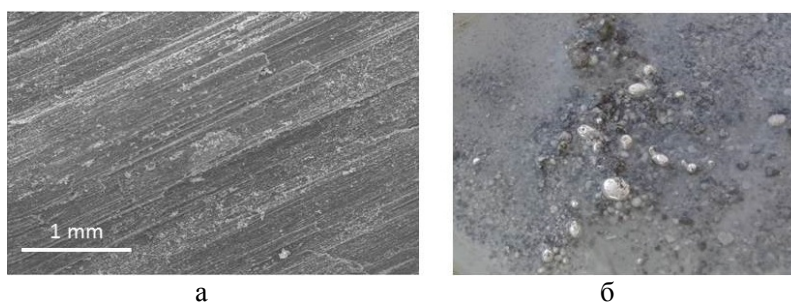


Рис. 1. а - микрофотография поверхности скола активированного материала на основе сплава Д16Т; б – фотография капель Ga-In эвтектики, выделившейся из активированного материала после реакции с водой.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО (проект АААА-А21-12101139 0009-1).

Список литературы

1. J.M. Bergthorson, S. Goroshin, M.J. Soo, P. Julien, J. Palecka, D.L. Frost, D.J. Jarvis. Direct combustion of recyclable metal fuels for zero-carbon heat and power . Applied Energy. 2015. V. 160(C). P. 368-382. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.037>

2. Z-Y. Deng, J. M. F. Ferreira, Y. Sakka. Hydrogen generation materials for portable applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. N. 12. P. 3825-3834. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02800>
3. В.И. Якерсон, А.Н. Субботин, Б.С. Гудков, О.Н. Ткаченко, Р.Г. Сармурзина. Катализаторы, получаемые на базе активированных алюминиевых сплавов. I. Исследование медноалюмооксидных катализаторов методами РФЭС и дейтеро-водородного обмена. *Кинетика и катализ.* 1994. Т.35. №5. С.791-794.
4. Шейндлин А.Е., Жук А.З. Концепция алюмоводородной энергетики. *Российский химический журнал.* 2006. Т. L. №6. С. 105-108.
5. A.I. Nizovskii, A.A. Matvienko, V.N. Rogozhnikov, M.M. Tokarev, V.I. Bukhtiyarov. Hydrogen cartridge material based on aluminum commercial alloys activated by Ga-In eutectic. *Materials Today: Proceedings.* 2020. Vol. 25(3). P. 505-508. DOI:10.1515/cse-2017-0010

POLYMER FRACTIONATION BY MICROFLUIDIC H-SENSOR SERPENTINE CHIPS

Litvinova Y.D., Skurikhina K. A., Bezrukov A.N., Galyametdinov Y. G.

Kazan National Research Technological University
litvinova.eva2000@gmail.com

Polymers are composed of a number of individual molecules, which differ in their molecular weight. This polymer feature is characterized by a molecular weight distribution (MWD), which has a significant effect on the end-use properties of polymer materials. The importance of polymer separation by size is widely presented in biochemical and clinical laboratories, where researches deal with proteins, DNA fragments, and etc. Nowadays, the most common separation system is chromatography or related capillary-electromigration separation techniques [1].

However, corresponding methods are time-consuming, labor-intensive and require complex equipment. Microfluidics offers a novel approach to separating polymer macromolecules by molecular weight.

This field of knowledge deals with the volumes of fluids, down to femtoliters [2], which gives us an opportunity to work with minimum reagent consumption and provides enhanced reaction control and perfect laminal flow. This specific feature opens the way for polymer fractionation by flow rate variation. As a result, the microchip output contains a fraction of polymer, which has different MWD as compared with the initial sample.

Therefore, the main aim of the current work is to develop a microfluidic method of fractionating water soluble polymers. The objectives of the work are therefore to design an appropriate microfluidic device and optimize its flowrates to get samples with different MWDs.

For fractionating experiments, we used poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) by Sigma Aldrich. PSS molecular mass is 70,000 g/mol. The polymer is sold as a viscous liquid (30 wt% aqueous solution) and used as received. We used deionized water and filtered it by 0.2 μm Millipore PTFE filters before preparing background electrolyte KBr (50 mmol/l) solutions. PSS (5 g/l) solutions with the background electrolyte were infused into microfluidic devices by syringe pumps. The range of flowrates was between 2 and 10 $\mu\text{l}/\text{min}$. The higher flow rates always belongs to KBr solution. It is made to prevent insertion of bigger molecules in the end of H-sensor.

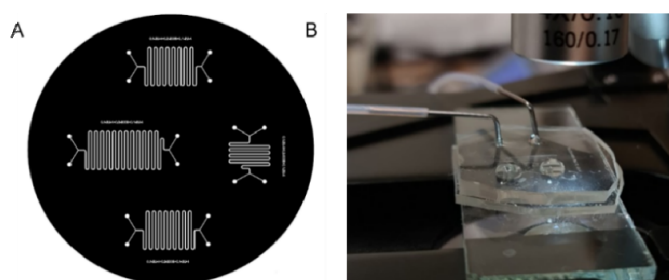


Fig. 1. (A) the microchip designs, (B) microchip during experiments

The H-sensor serpentine microfluidic device with 2 inputs and 2 outputs was fabricated by photolithography from polydimethylsiloxane (PDMS) [3]. The width of the central microchannel is 200 μm and length 100 mm. Fig. 1 shows the microchip design and the respective microfluidic chip under a microscope during experiments. Experiments were imaged on Levenhuk D320 optical microscope. For the further analysis KBr solution with diffused polymer molecules is collected. To measure hydrodynamic diameters of polymer macromolecules, Malvern Zetasizer Nano ZS light scattering system was used.

Fig. 2 demonstrates the model of polymer fractionation in a microfluidic channel. The pure salt solution and the salt solution with polymer are moving in perfect laminar flow inside microfluidic channel. The only process that provides molecule transport is diffusion. The diffusion coefficient for small molecules are higher than for bigger one. Therefore, diffusion would transport part of the molecules meanwhile MWD of the polymer would change.

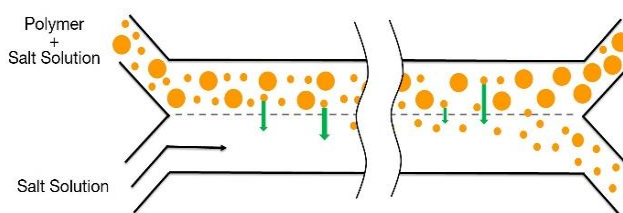


Fig. 2. Scheme of polymer fractionation inside microfluidic channel

Fig. 3 demonstrates the differences between MWD of the polymer sample in its initial solution and after fractionation. The red curve stands for the initial solution of polymer and the size of its molecules is about 4-5 nm, while the fractionated sample (the green curve) shows the average diameter of macromolecules in the range of about 2-3 nm.

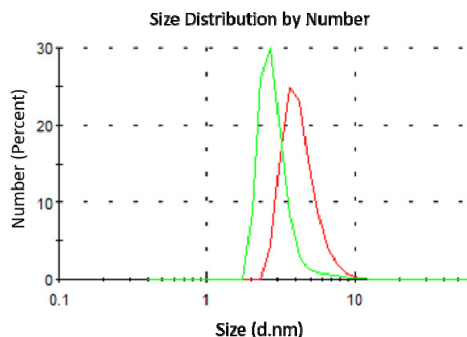


Fig. 3. Example MWD changes according to Malvern Zetasizer Nano ZS light scattering results

It follows that the factor of flowrates has a great impact on the change of MWD in a microfluidic device. The higher is flowrate, the bigger are the differences between the MWD of polymer samples.

Polymer fractionation studies were continued with other flowrates. Table 1 summarizes the results of these additional experiments.

It have provided following results showed in tab.1:

Table 1. Results of polymer fractionation with different flowrates

Flow rate ($\mu\text{l}/\text{min}$)	Size (d.nm)
Initial solution	5.2
2-3	3.6

4-8	2.7
8-10	1.5
10-14	-

The tab.1 proves that PSS molecules size changes depending on flow rates. However, if the flow rate is too high, diffusion process will not have time to transfer enough molecules for detection.

We developed a method of polymer fractionation in a H-sensor microfluidic chip. After microfluidic experiments, the molecular weight distribution maximum shifts to a lower size range that is confirmed by a theoretical model. A set of further experiments revealed that increasing of flow rates leads to fractionating smaller molecules to the output samples. With high flowrates, however, diffusion process will not result detectable amount of polymer macromolecules in the channel output. Thus, a simple H-sensor microfluidic device can be successfully used to change molecular weight distribution of water soluble polymers, which are common be used in further analytical or biomedical application.

References

1. Colin F. Poole. Capillary-Electromigration Separation Techniques // The Essence of Chromatography. – 2003.
2. Liang-Yin Chu, Wei Wang, Microfluidics for Advanced Functional Polymeric Materials. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. -2017.
3. Bezrukov A., Galyametdinov Y. Characterizing properties of polymers and colloids by their reaction-diffusion behavior in microfluidic channels// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021

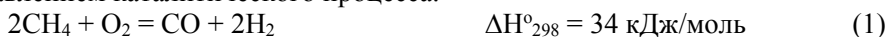
ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Таласбаева Н.С., Байжуманова Т.С.

*Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан
Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
naztalasbaeva@mail.ru*

Получение синтез-газа из метана является важным процессом для преобразования природного газа. Синтез-газ - это один из самых распространенных и экологически чистых видов топлива. В настоящее время существует три основных метода получения синтез газа из метана: паровая конверсия метана, парциальное окисление метана и углекислотная конверсия метана.

Получение синтез-газа из метана методом парциального окисления является перспективным направлением каталитического процесса.



Этот процесс слегка экзотермичен и протекает быстрее в 10-100 раз, чем паровой риформинг, что позволяет использовать малые реакторы. Таким образом, за счет снижения общих инвестиционных и производственных затрат можно снизить себестоимость производства водорода. Кроме того, водород может быть получен с помощью простого бортового устройства преобразования топлива, работа которого основана на этом процесс [1].

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

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

полиоксидных катализаторах приготовленных, методом горения в растворе" к выполнению, которой я приступила в сентября 2021 года. На сегодняшний день выполнен литературный обзор, собрана каталитическая установка, приготовлена серия марганцевых катализаторов.

В ходе выполнения экспериментальной части катализаторы были приготовлены методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) следующие составы катализаторов: 3,5%Mn(NO₃)₂+96,5%Al(NO₃)₃, 10%Mn(NO₃)₂+90%Al(NO₃)₃, 28%Mn(NO₃)₂+72%Al(NO₃)₃, 48%Mn(NO₃)₂+52%Al(NO₃)₃, 100%Mn(NO₃)₂. Необходимое количество солей взвешивалось на аналитических весах. Далее смесь солей помещалась в кварцевый стакан, куда добавлялось 10 мл дистиллированной воды. Содержимое нагревалось до 80°C. После полного растворения всех присутствующих солей стакан с раствором помещался в предварительно нагретую муфельную печь. Катализаторы готовились при 500°C.

Определение активности разработанных катализаторов проводилось на проточной каталитической установке при варьировании температуры в диапазоне от 500 до 900°C. Образцы выдерживались в течение 15 мин при анализируемой температуре в потоке реагирующих компонентов, после чего проводился хроматографический анализ продуктов реакции. В кварцевый реактор диаметром 10 см и длиной 40 см загружались 2 мл катализатора и 3 мл кварца. Условия процесса: 33%CH₄ + 17%O₂ + 50%Ar (соотношение газов 1:0,5:1,5), объемная скорость газов 3000 ч⁻¹, газы подавались в установку со скоростью 190мл/мин.

Ниже показаны результаты, полученные после парциального окисления метана в интервале температур от 500 до 900°C на следующих катализаторах: 3.5%Mn(NO₃)₂+96,5%Al(NO₃)₃/40%глицин, 10%Mn(NO₃)₂ +90%Al(NO₃)₃/40%глицин, 28%Mn(NO₃)₂+72%Al(NO₃)₃/40%глицин, 48%Mn(NO₃)₂ +52%Al(NO₃)₃/40%глицин, 100% Mn(NO₃)₂/40%глицин.

На рисунке 1 показано, что самое высокое значение конверсии CH₄ наблюдалось на катализаторах, содержащих 3,5%Mn(NO₃)₂+96,5%Al(NO₃)₃/40%глицин и 10%Mn(NO₃)₂+90%Al(NO₃)₃/40%глицин при температуре 900°C (43,1% и 43,6%).

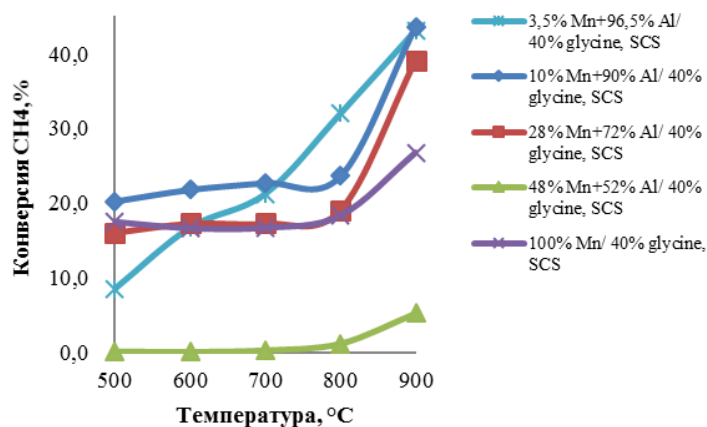


Рисунок 1. Влияние температуры реакции на конверсию метана

Согласно результатам (рис. 2-3) выход H₂ увеличился 20,6% при 900°C для 10%Mn(NO₃)₂+90%Al(NO₃)₃/40%глицин, а выход CO составил 25,9% для 3,5%Mn(NO₃)₂+96,5%Al(NO₃)₃/40%глицин.

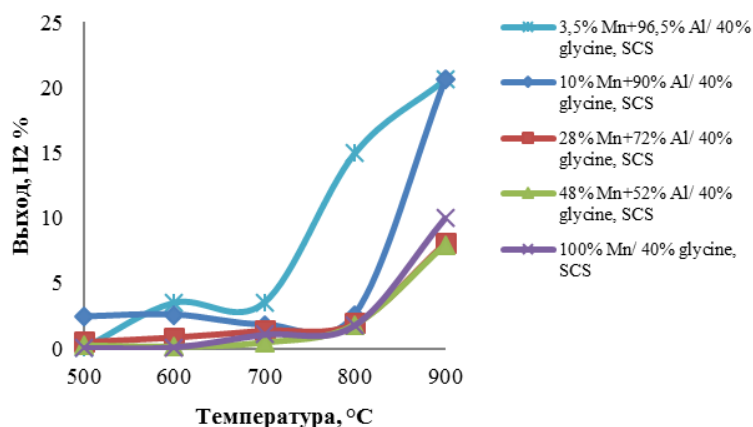


Рисунок 2. Влияние температуры на выход H₂

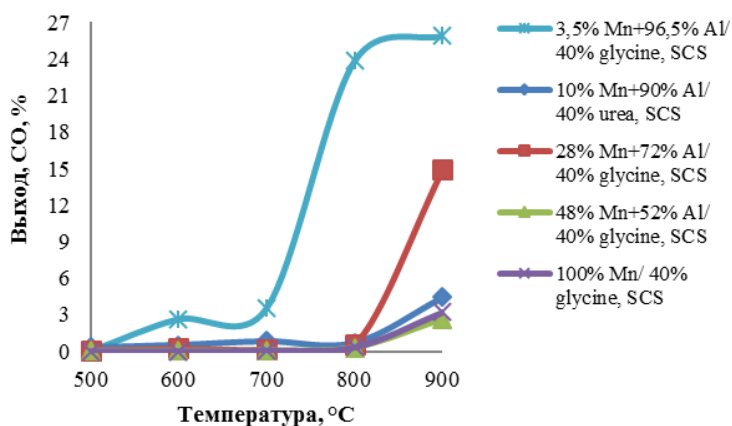


Рисунок 3. Влияние температуры реакции на выход CO

Таким образом, среди изученных катализаторов 3,5%Mn(NO₃)₂+96,5%Al(NO₃)₃/40%глицин проявил наивысшую активность. На этом катализаторе конверсия метана составила 43,1% с выходом H₂ и CO 20,6% и 25,9% соответственно.

Список литературы

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

5. Singha R.K., Shukla A., Yadav A., Konathala L.N.S., Bal R. Effect of metalsupport interaction on activity and stability of Ni-CeO₂ catalyst for partial oxidation of methane // Applied Catalysis B: Environmental.– 2017. – Vol. 202. - P. 473-488.

СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССОРАХ БЕЗОПАСНОГО ОТОПЛЕНИЯ С ФУНКЦИЕЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Лопатин С.А., Баранов Д.В., Загоруйко А.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
ООО «Утокс», Новосибирск, Россия
E-mail: zagor@catalysis.ru*

Каталитическое сжигание топлива и различных органических веществ создает экологически эффективную основу для новых технологий в области производства энергии и утилизации вредных отходов. Стекловолоконные катализаторы (СВК), которые активно разрабатываются в течение последних двух десятилетий, очень перспективны для таких применений из-за их низкого перепада давления, интенсивного массообменного переноса и высокой термической стабильности.

Исходное топливо окисляется в горелке при ограниченном количестве подачи воздуха в зону пламени. Кислородная недостаточность в этой зоне дает возможность минимизировать или полностью исключить образование оксидов азота. Затем продукты сгорания смешиваются с воздухом и подаются в картридж на основе СВК, где СО, несгоревшие углеводороды и органические вещества каталитически окисляются до безвредных продуктов: СО₂ и воды.

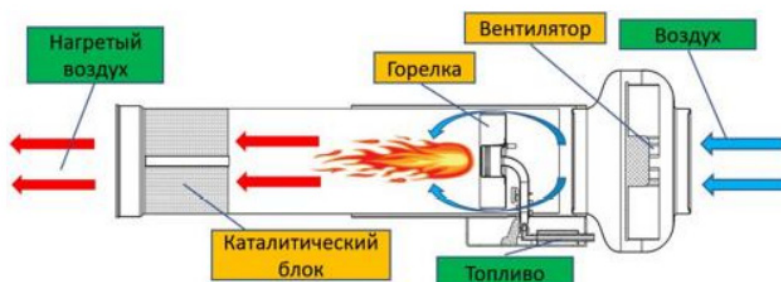


Рис. 1 Принципиальная конструкция каталитического нагревателя воздуха на основе стекловолоконного катализатора

Горячий воздух может использоваться для прямого нагрева в различных помещениях и зданиях. Если исходный воздух содержит некоторые органические соединения, то они также будут окисляться, поэтому устройство может очистить атмосферу в помещении, а не загрязнить ее. Воздух может подаваться извне, поэтому устройство комбинирует функции систем воздушного отопления и вентиляции.



Рис. 2 Каталитические воздушонагреватели на жидком топливе (дизельный) 30 кВт и на газе (пропан-бутан) 15 кВт

Таблица 2 Сравнительные показатели работы каталитического воздушонагревателя

Компонент	Содержание компонентов в продуктах сгорания				
	Исходный воздух в помещении	Воздухо-нагреватель без катализатора	Воздухо-нагреватель с СВК	Воздухо-нагреватель с традиционным катализатором ¹	Предел по ПДК _{рз}
O ₂ (% об.)	21.0	16.6	20.8	нет данных	-
CO ₂ (% об.)	0	3.0	0.3	нет данных	0.9
CO (мг/м ³)	0	10	4	13	20
NO _x (мг/м ³)	0	23	0	3	5
C _x H _y (мг/м ³)	9	24	11	30	300

Полученная экологическая эффективность предлагаемого устройства выше, чем у всех известных аналогов.

Данная работа проводилась в рамках проекта Российского фонда поддержки инноваций (СТАРТ) № 2462ГС1/39055) для ООО «Утокс» и бюджетных проектов АААА-А21-121011390010-7 и АААА-А21-121011390054-1 для Института катализа имени Борескова.

Список литературы

1. A.N.Zagoruiko, S.A.Lopatin. Structured Glass-Fiber Catalysts. Francis & Taylor group, CRC Press, 2019, 158 p., <https://doi.org/10.1201/9780429317569>
2. A.N.Zagoruiko, S.A.Lopatin, et al. Chem. Eng. Proc: Proc. Intensification, 2017, v.122, pp.460-472.
3. S.Lopatin, P.Mikenin, A.Elyshev, S.Udovichenko, A.Zagoruiko. Chem.Eng.J., 2019, v.373, pp.406-412.
4. S.Lopatin, A.Elyshev, A.Zagoruiko. Catalysis Today, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.02.010>.

¹ Процесс на основе блочного алюмомарганцевого оксидного катализатора. Состав выбросов приведен по данным сайта http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1480

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА

Жаснакунов Ж.К., Сатывалдиев А.С., Омурзак Эмил

*Кыргызский государственный университет им. И. Арабаева
Кыргызско-Турецкий университет “Манас”, г. Бишкек
e-mail: janarbek@mail.ru*

Современная наука характеризуется быстрым технологическим прогрессом, который приводит к уменьшению размеров объектов по экспоненциальному закону и развитию нанотехнологии, имеющей дело с объектами нанометровых размеров, и способами их получения и реализации. Значительные перспективы при этом связаны с разработкой композиционных материалов на основе серебра благодаря их высокой электропроводимости, каталитической и биологической активности [1].

Использование наноконпозитов бинарных металлических систем вместо монометаллических позволит, расширит области практического использования таких материалов. Это связано с возможностью регулирования химического и количественного состава наноконпозитов. В связи с этим проведение исследования, направленного на выявление новых приемов синтеза наноконпозитов серебра и меди, установление их структуры и свойств в зависимости от химической природы, дисперсности и условий синтеза, является актуальным [2].

Целью настоящего исследования является получение наноконпозитов серебра и меди, методом химического восстановления и изучение их биологической активности.

Для получения наноконпозитов серебра и меди нами использован метод совместного химического восстановления ионов серебра и меди из водных растворов солей металлов.

Для синтеза в 100 мл смеси водных растворов серебра и меди ($C_{Ag^+} = 0,05$ М и $C_{Cu^{2+}} = 0,05$ М) добавляется 0,4 % раствор желатина, а затем 10% ный раствор аммиака или насыщенного раствора гидроскид натрия до достижения рН раствора до 11. Раствор нагревается до 50-60⁰С и приливается раствор гидразина, в количестве превышающий (в молях) 10 кратный избыток ионов серебра и меди. Раствор при непрерывном перемешивании выдерживается при данной температуре в течение 30 минут. Затем продукт восстановления отделяется от жидкой фазы, промывается водой до нейтральной реакции и этиловым спиртом на центрифуге. Полученный продукт высушивается на воздухе в сушильном шкафу при 55-60⁰С.

Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV (университет Кумамото, Япония) на медном отфильтрованном излучении. Микрофотографии образцов снимали на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F (университет Кумамото, Япония).

В качестве тест - объекта для испытания биологической активности наноконпозитов серебра и меди, были использованы грамм - отрицательные бактерии *Pseudomonas syringae* и *Erwinia amylovora* как возбудители болезней плодовых деревьев [3]. Штаммы бактерии были взяты из лабораторной коллекции бактерий лаборатории фитопатологии Кыргызско-Турецкого университета «Манас».

Дифрактограммы продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии желатина представлены на рис. 1.

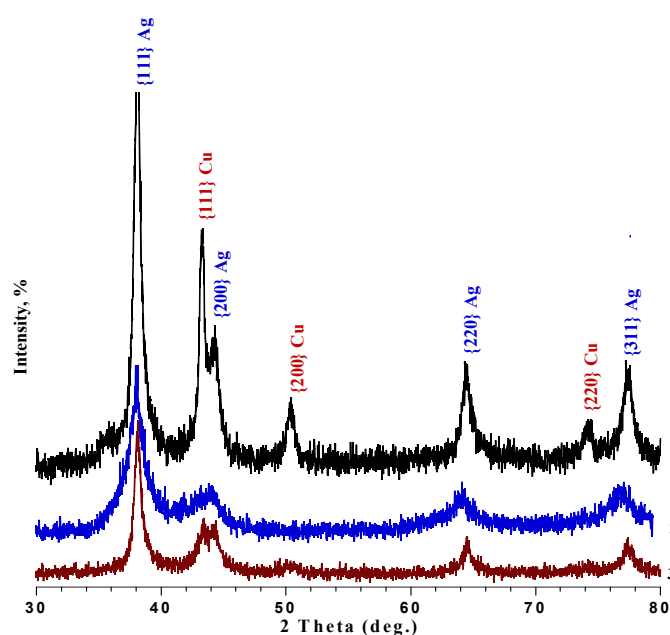


Рис.1. Дифрактограммы продуктов совместного восстановления ионов серебра и меди в присутствии желатина в нейтральной (1), щелочной (2) и аммиачной (3) средах

Анализ дифрактограмм показывает, что продукты трех образцов состоят из двух фаз, которые представляют собой металлические серебро и медь.

Среднее значение параметра решетки серебра и меди, полученные во всех трех образцах, составляет соответственно 0,40 нм и 0,35 нм. Расчеты показывают, что значение параметра кристаллической решетки металлов соответствует для массивных металлов (JCPD № 04-0783 и № 04-0836). Это указывает на то, что при восстановлении ионов в присутствии стабилизаторов формируются наноконпозиты серебра и меди.

На рис. 2 приведены зоны подавления роста культуры *Pseudomonas syringae* и *Erwinia amylovora* при воздействии наноконпозитов серебра и меди и наночастиц серебра.

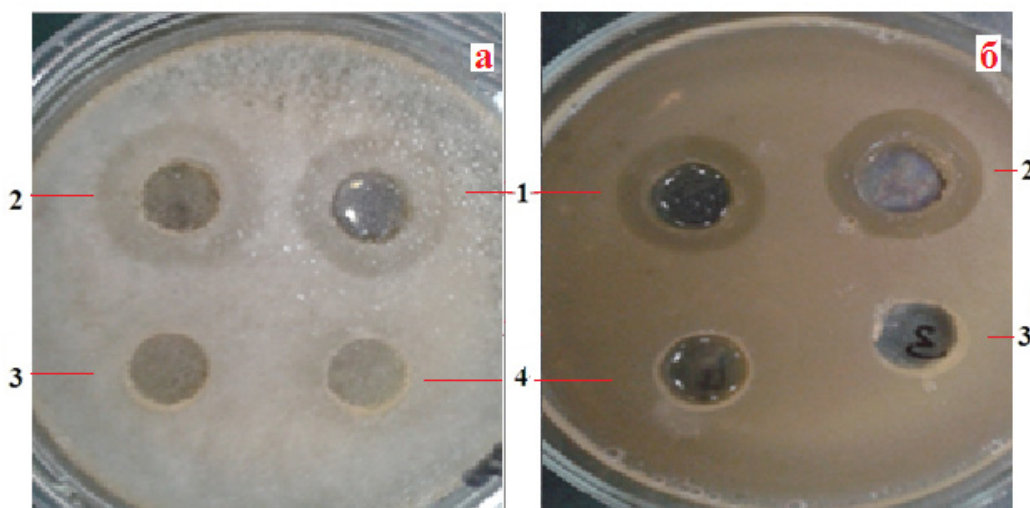


Рис.2. Зона подавления роста культуры *Pseudomonas syringae* (а) и *Erwinia amylovora* (б) при воздействии наноконпозитов серебра и меди, полученных в аммиачной (1), щелочной (2) и нейтральной (3) средах в присутствии желатина и наночастиц серебра, полученных в щелочной среде в присутствии желатина (4).

Измерение зоны лизиса показывает, что испытанные наноконпозиты серебра и меди обладают достаточно высокой биологической активностью для возбудителей *Erwinia amylovora* и *Pseudomonas syringae* (Таблица).

Из таблицы видно, что из изученных нанопорошков наилучшие результаты в отношении возбудителей *Erwinia amylovora* и *Pseudomonas syringae* показывают наноконпозиты серебра и меди, синтезированные в щелочной среде. Зона подавления роста возбудителя достигает максимального значения и составляет 8 мм для *Pseudomonas syringae*, а для *Erwinia amylovora* данный показатель составляет 7 мм. Антибактериальная активность наноконпозитов серебра и меди в 3-4 раза выше чем антибактериальная активность наночастиц серебра.

Таблица. Зоны подавления роста (мм) бактерий *Erwinia amylovora* и *Pseudomonas syringae* наноконпозитов серебра и меди и наночастиц серебра

№	Образцы	Стабилизатор	Реакционная среда	Возбудители болезней растений	
				<i>Pseudomonas syringae</i>	<i>Erwinia amylovora</i>
				Лизисная зона, мм	
1	Ag-Cu	желатин	NH ₄ OH	7	7
2	Ag-Cu	желатин	NaOH	8	7
3	Ag-Cu	желатин	Нейтральная	2	3
4	Ag	желатин	NaOH	2	3

Таким образом, при совместном химическом восстановлении ионов серебра и меди в присутствии желатина формируются наноконпозиты серебра и меди. Наиболее мелкие агрегаты наночастиц образуются в щелочной среде и обладают наибольшей антибактериальной активностью в отношении штаммов *Erwinia amylovora* и *Pseudomonas syringae*.

Список литературы

1. Taner M., Sayar N., Yulug I. G., and Suzer S. Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver-copper nanoalloys. //Journal of Materials Chemistry 2011. no. 21 P. 13150.
2. Grouchko M., Kamyshny A., Ben-Ami K. and Magdassi S. Synthesis of copper nanoparticles catalyzed by
3. Renick L.J., Cogal A.G., Sundin G.W., 2008. Phenotypic and genetic analysis of epiphytic *Pseudomonas syringae* populations from sweet cherry in Michigan. Plant Disease 92: 372-378.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ TiNb₂O₇ - АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Цыдыпылов Д.З., Косова Н.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
Новосибирский государственный университет
tsydypylovdima@gmail.com*

В качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов широко применяется графит с удельной емкостью 372 мАч/г. Поскольку рабочий потенциал графита ниже 1 В, то в ходе циклирования он взаимодействует с электролитом, образуя слой интерфазы (solid electrolyte interphase, SEI), которая в случае высокого сопротивления приводит к ухудшению циклируемости анода. Чтобы избежать образования SEI и повысить мощностные характеристики, было предложено использовать Li₄Ti₅O₁₂ с рабочим потенциалом 1,5 В. Существенным недостатком Li₄Ti₅O₁₂ является низкая теоретическая удельная емкость (175 мАч/г). В 2011 году начались работы над TiNb₂O₇ (TNO) в качестве замены

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, который обладает рабочим потенциалом 1,64 В и теоретической удельной емкостью 387,6 мАч/г [1]. Однако TNO обладает чрезвычайно низкой электронной проводимостью. Повысить электронную проводимость TNO можно путем нанесения электропроводящего покрытия, созданием вакансий или допированием катионными добавками [2].

TNO может быть получен разными методами. Растворные методы, такие как гидротермальный и золь-гель, позволяют регулировать морфологию и размер частиц и получать наноразмерный TiNb_2O_7 с равномерным распределением частиц по размерам. Однако эти методы требуют использования дорогих органических реагентов, что ограничивает их применение в промышленности. Твердофазный синтез TNO проводится при высоких температурах (1000-1400°C) в течение длительного времени (12-24 ч.). Полученный материал, как правило, обладает неудовлетворительными электрохимическими свойствами (низкая обратимая емкость, плохая циклируемость и др.).

В данной работе предложен механически стимулированный твердофазный синтез TNO с непродолжительным временем отжига. Для увеличения электронной проводимости использовано два подхода: нанесение углеродного покрытия и допирование ионами V^{5+} . Цель работы состояла в исследовании оптимальных условий синтеза, кристаллической структуры и электрохимических свойств TNO и его композитов с углеродом, а также образцов, допированных ионами V^{5+} .

Синтез TNO проводился с использованием TiO_2 и Nb_2O_5 путем предварительной механической обработки стехиометрической смеси реагентов в планетарной мельнице АГО-2 в течение 5 мин при ускорении 40g и последующего отжига на воздухе при 1000°C в течение 4 час. Для получения композита с углеродом (TNO/C), смесь TNO с сажей П277 в соотношении 95:5 подвергали обработке в мельнице в течение 1 мин при ускорении 20g. Синтез $\text{Ti}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$ (TNO-V) проводили с использованием TiO_2 , V_2O_5 и Nb_2O_5 по аналогии с получением TNO.

Фазовый состав и структуру продуктов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (рис. 1). Установлено, что TNO кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. C2/m. Уточнение параметров элементарной ячейки проводили по методу Ритвельда с помощью программы GSAS (табл. 1).

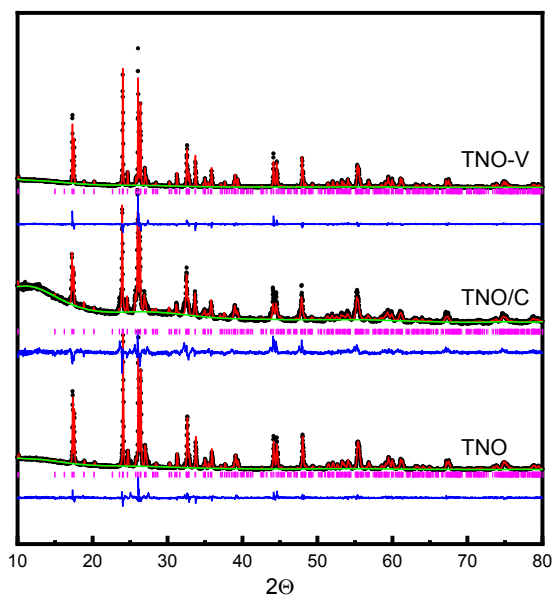


Рис. 1. Дифрактограммы образцов TNO, TNO/C и TNO-V

Таблица 1. Уточненные параметры элементарной ячейки

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
TNO	20,3488(5)	3,7926(8)	11,8823(3)	120,235(2)	792,25(4)
TNO/C	20,3596(15)	3,7975(3)	11,8859(10)	120,211(5)	794,16(13)
TNO-V	20,34493(26)	3,79375(5)	11,87845(18)	120,217(1)	792,246(21)

Электрохимические свойства изучали в электрохимических ячейках с противоэлектродом из металлического лития. Электроды состояли из активного компонента, проводящей сажи и поливинилиденфторида в соотношении 75:20:5 по массе. Сборку ячеек типа Swagelok проводили в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Стекловолоконный сепаратор, разделяющий электроды (Whatman, Grade GF/C), был смочен раствором соли LiPF_6 в смеси этиленкарбоната с диметилкарбонатом в соотношении 1:1 по массе в качестве электролита.

Циклирование ячеек в гальваностатическом режиме в пределах напряжений 3,0–1,0 В, при скорости 0,1С, соответствующей полному разряду/заряду ячейки за 10 часов. На кривых циклирования наблюдалось 3 участка. В области плато при 1,6 В интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по механизму сосуществования двух фаз. На начальном и конечном участках циклирования интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по механизму твердых растворов (рис. 2а). На кривых дифференциальной емкости присутствует три пика, которым соответствуют реакции восстановления/окисления с участием пар $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$, $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ (рис. 2б).

На первом цикле разрядные емкости составили 373, 370 и 296 мАч/г, зарядная (обратимая) емкость – 274, 271 и 268 мАч/г, для TNO, TNO/C и TNO-V соответственно. Кулоновская эффективность для TNO и TNO/C составили 73%, а для TNO-V – 91%. Далее кулоновская эффективность для всех образцов равнялась 100%. В ходе дальнейшего циклирования наблюдалось постепенное снижение емкости. После 18 циклов она составляла 185, 247 и 235 мАч/г для TNO, TNO/C и TNO-V соответственно (рис. 2в).

С увеличением плотности тока наилучшие характеристики наблюдались для TNO-V. При скорости 5С, соответствующей полному разряду/заряду ячейки за 12 минут, обратимая емкость составила 143, 161 и 200 мАч/г для TNO, TNO/C и TNO-V соответственно (рис. 2г). Улучшение электрохимических свойств TNO-V можно объяснить сокращением ширины запрещенной зоны в TNO за счет примесных уровней V^{5+} , а для TNO/C – формированием электропроводящей углеродной матрицы.

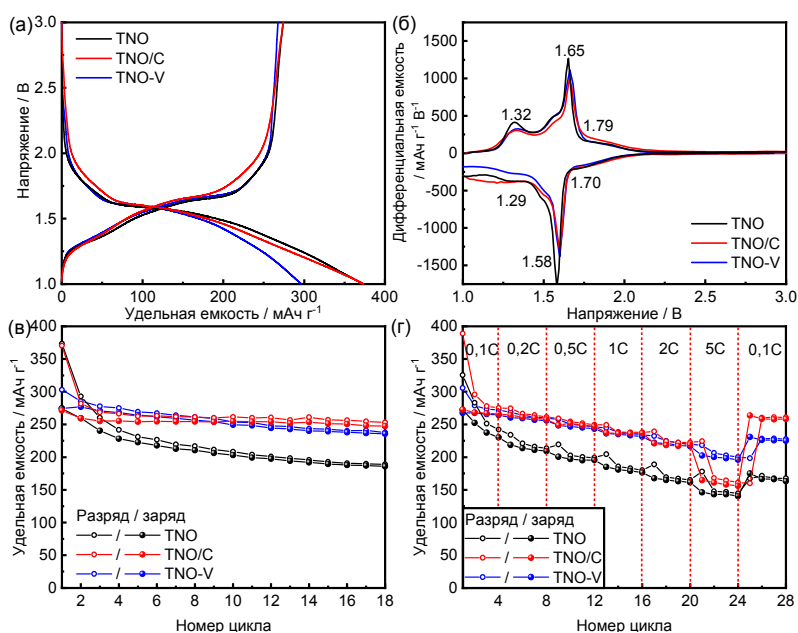


Рис. 2. Кривые циклирования (а), кривые дифференциальной емкости (б), зависимости удельной емкости от номера цикла (в) и от скорости циклирования (г) для TNO, TNO/C и TNO-V

Таким образом, в работе предложен механохимический твердофазный синтез соединения TiNb_2O_7 при 1000 °С с непродолжительным временем отжига. Показано, что допирование TiNb_2O_7 ионами V^{5+} и создание композитов с углеродом улучшают его электрохимические свойства.

Список литературы

1. Han J.-T., Huang Y.-H., Goodenough J. B. New Anode Framework for Rechargeable Lithium Batteries

// Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 2027–2029.

2. Wang H., Qian R., Cheng Y., Wu H.-H., Wu X., Pand K., Zhang Q. Micro/nanostructured TiNb₂O₇-related electrode materials for high-performance electrochemical energy storage: recent advances and future prospects // J. Mater. Chem. A. – 2020. – V. 8. – P. 18425.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА С ДВУХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Сманова З.А., Янгиева С.Б.

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Полифенолы являются природными соединениями с биологической активностью и многие из них являются основной составной частью растений. Во время роста и развития растений ряд важных функций проводятся во многих процессах окислительно-восстановительных процессов - функциям метаболических и безопасности [1]. Такие вещества являются основным инструментом при создании широкого спектра лекарственных средств, обладающих разнообразной биологической активностью, относительно малой токсичностью. Из них разработаны препараты против вирусных заболеваний, простуды, язв и опухолей желудочно-кишечного тракта различного действия. Одним из таких веществ является госсипол, отличающийся уникальной химической структурой и биологической активностью. Чаще встречается у растений, принадлежащих в основном к семейству госсипиумов. В связи с тем, что сам госсипол и его производные обладают широким спектром физиологической активности, в медицинской практике широко применяются 3% линименты на основе госсипола, в частности 3% мегосиновая мазь против герпеса и другие препараты на его основе.

Получены основания Шиффа с ароматическими аминами (м-нитроанилин, о-анизидин) госсипола и их металлокомплексы на основе ионов Cu, Co, Mn. Синтезированы и математически рассчитаны некоторые их физико-химические константы и смоделированы их структуры с использованием программы ChemOffice, которые затем изучены и исследованы методами спектрофотометрии и ИК-спектроскопии [2].

Изучение приближенных структур с помощью программы ChemOffice показало, что м-нитроанилиновые и о-анизидиновые основания Шиффа (согласно расчетной энергетической ценности) находятся в бензоидном и хиноидном таутомерном состоянии соответственно.

При анализе производных госсипола проводили тонкослойную хроматографию. Для этого использовали пластины Silufol-UV-254 (KAVALER Чехословакия). После завершения реакции полученное вещество выдерживают некоторое время до полного осаждения, затем фильтруют и промывают 2-3 раза этиловым спиртом. Полученное соединение сушат в защищенном от прямых солнечных лучей месте. Изучены физико-химические константы полученных металлокомплексов.

При анализе ИК спектра госсипола, полученного из экспериментальных данных видно, что при длине волны 1578,28 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания связи C=C группы, при 1710,81 см⁻¹ - за счет валентных колебаний связи C=O; При 2874,09-2929,88 см⁻¹ за счет валентных колебаний асимметричной и симметричной группы NH₂; За счет деформационных колебаний асимметричной группы -CH₃ при 1440,49 см⁻¹; 1360,02-1379,50 см⁻¹ за счет деформационного колебания симметричной группы -CH₃; 3513,39-3421,65 см⁻¹ дали максимумы поглощения, обусловленные валентными колебаниями внутренних и внешних молекулярных водородных связей в группе -OH.

При исследовании ИК спектров оснований Шиффа, образованных из госсипола с о-анизидином, были получены следующие результаты. Соответственно за счет валентных колебаний асимметричной и симметричной группы -CH₃ в областях 2836,95-2873,98 и 2962,08 см⁻¹ за счет валентных колебаний связи C=C в области 1521,98-1594,54 см⁻¹; из-за деформационных колебаний асимметричной группы -CH₃ при 1453,80 см⁻¹; за счет деформационного колебания симметричной группы -CH₃ при 1397,87-1344,89 см⁻¹; В областях 3328,34-3485,34 см⁻¹ видны максимумы поглощения, относящиеся к группе -OH, тот факт, что интенсивность этих пиков ниже, чем у спектра госсипола, указывает на то, что N-связь в азометиновой связи образует внутримолекулярную водородную связь с -O в первой углеродной -OH

группе в кольце госсипола. В спектре госсипола было замечено, что пик поглощения, относящийся к альдегидной группе в области 1710,81 см⁻¹, смещен в область 1615,08 см⁻¹, невидимую на спектрах снятых для оснований Шиффа [3]. Это указывает на то, что вместо альдегидной группы образовалась новая азометиновая связь.

При анализе ИК спектра металлокомплекса госсипола с о-анизидином основания Шиффа Mn(CH₃COO)₂ · 4N₂O, в отличие от спектра основания Шиффа, 3331, 3331, видно, что 72 -3109 и 2960,29 см⁻¹ втапливаются в сферы.

Можно сказать, что эти соединения были образованы за счет донорно-акцепторной связи между гидроксильной группой (-ОН) и ионом металла. Кроме того, образовался новый пик в области 454,82 см⁻¹, обусловленный валентными колебаниями связи NO, и новый пик в области 613,77 см⁻¹, обусловленный валентными колебаниями связи NO и можно увидеть новую Me-O-связь. Из этих изменений можно сделать вывод, что основание Шиффа состоит из атома металла [4].

При рассмотрении ИК-спектров металлокомплекса госсипола с м-нитроанилином (комплекс меди с основаниями Шиффа), видно, что пики в областях 3439,77-3334,36 и 3109,24 см⁻¹, характерные для оснований Шиффа сдвинулись в области 3482,21-3355,74 и 3114,84 см⁻¹, свидетельствующий о комплексообразовании [5]. Изменения в этой области указывают на образование связи между -ОН группами и ионами металлов.

Получены металлокомплексы синтезированных оснований Шиффа с ионами Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺. Из полученных данных установлено, что высокий выход металлокомплекса образован м-нитроанилиновым основанием Шиффа с ионами меди.

С некоторыми синтезированными основаниями Шиффа (Cu, Cd, Co, Mn) можно получать металлокомплексы солей и изучать их биологическую активность, на основе которых создавать новые высокоэффективные препараты против различных вирусов, бактерий и грибов.

ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ноздрюхина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. - М.: Наука, 1977. - 184 с.;
2. Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchikov A.V. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination//Russian Journal of General chemistry. 2011. Vol.81.- №4.-P.739-742.
3. Тарутина Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова Л.: Химия, 1986.-246 с.
4. Казичина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш.школа, 1971.-С.214-234.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.-318 с.

INVESTIGATION OF METHODS FOR IMPROVING ENHANCED OIL RECOVERY WITH THE USE OF SURFACTANTS IN THE DEVELOPMENT OF OIL FIELDS

Shynkenov A. Zh., Azilkhanov N. D., Igembayev I. B.

Al-Farabi Kazakh National University

e-mail: shynkenov.aisultan@gmail.com, ibndones@gmail.com

Currently, to secure our country's mineral resources, ways must be found to the following five key issues: first find a source of raw materials; the second is to come up with effective technology; third is to save the environment; fourth is to increase the output of labor; fifth, the economic effect. it should be noted here that the economic efficiency of production lies in the quality of products in production and the demand for the products produced. In addition, the country is currently paying great attention to the economy of high-quality chemical and fuel and energy resources, such as oil and petroleum products. In connection with the development of the scientific and technical sphere of industry, in order to increase oil recovery in recent years, methods and techniques have been used, the effectiveness of which is versatile. This is the main goal of scientists, commercial

and leading specialists. Achieving significant economic development in the oil industry, with the introduction of new technological processes, scientific research, with the achievement of the goal. [1].

The purpose of surfactant-flooding is decreasing the interfacial tension between oil phase and water phase, then oil can easily displace in porous media. Surfactant-flooding is a multicomponent-multiphase system, and can improve oil recovery by injecting a solution of surfactant. This method of EOR, recovers the residual oil saturation by reducing interfacial tension between oil and water phases. Surfactants in low concentration make better the desired oil recovery by decreasing the interfacial tension, alteration of wettability from oil-wet to water-wet, and increasing Capillary number.

The mechanism of surfactant flooding relates to structures of surfactants molecules which they typically composed of a strong hydrophilic water loving group, and a strong hydrophobic water fearing group. After injections, it goes to the interface of oil phase and water phase and by accumulating in the form of micelles reduces the interfacial tension between the phases. After the formation of micro-emulsion of oil and water, the trapped oil is mobilized and the oil recovery increases. Also, surfactant is adsorbed on the surface of the reservoir, and alters the wettability of the reservoir from oil wet to water wet. Surfactant flooding can also recover a very high fraction of trapped oil at tertiary oil recovery, so the process should be designed in a cost effective way. Experimental researches revealed loads of parameters which affect the recovery process.

One of the difficulties in chemical flooding modeling is the complexity of the parameters. Physical properties presented in the process are: interfacial tension between phases, relative permeability, phase saturations, partition coefficients, salinity, surfactant concentration, adsorption, phase viscosities and retention of surfactants. Many researchers have been trying to apply different assumptions in order to simplify the complexity and relations among existing variables. Many authors studied the mechanism of chemical flooding with different methods [2].

Formation of a separate micro emulsion phase which solubilizes both oil and water creates a three-phase region of micro emulsion, oil and water. Salinity has a strong effect on the phase behavior of surfactant/oil/brine system. In type I phase behavior, surfactant is partitioned predominantly into the aqueous phase at low salinities, whereas, surfactant is partitioned predominantly into the oleic phase in type II at high salinities. At the moderate salinities, the system can have up to three phases and is called type III, and the salinity at which the middle phase has a WOR of unity is called optimal salinity. The three-phase region is very important in surfactant EOR since micro-emulsion has ultra-low IFT with both water and oil. Reed and Healy (1977) found that micro-emulsion phase transitions may occur due to changes in the salinity, temperature, surfactant and co-solvent alcohol molecular structures, and the compositions of oil and dissolved solids in the aqueous phase. [3].

The important factors in ASP flooding that have been reported in the literature can be summarized as:

- Surfactant helps to reduce IFT between oil and water, leading to the reduction of residual oil saturation.
- Addition of polymer improves sweep efficiency.
- Micro-emulsion has ultra-low IFT against both water and oil.
- Surfactant is expensive and the addition of relatively cheap alkaline injection reduces surfactant adsorption on the rock surface.
- There is a competition of adsorption sites between polymer and surfactant. Therefore, addition of polymer reduces surfactant adsorption, or vice versa.
- Micro-emulsion phase behavior transitions from water to micro-emulsion to oil phase as the salinity of the system is increased.
- For a particular surfactant, the optimal salinity was found to increase with temperature

The injection of surfactant also leads to wettability alteration of core sample to preferentially water-wet condition, leading to increase in the mobility of trapped crude oil. The increase in ease of mobility of crude oil and reduction of IFT also causes the emulsification of trapped crude oil droplets into micro-emulsion, which forms oil bank at the flood front. The production of oil bank leads to the increase in oil recovery and can be seen as the sharp increase in the cumulative oil recovery shown in the figure. The injection of surfactant slug is followed by the injection of chase water that pushes the injected surfactant slug through the core. During the chase water flooding, the cumulative oil production again forms a plateau with the production of 100% water as produced fluid. After the chase water flooding, the additional oil recovery by the injection of surfactant slug was found to be 20% and the residual oil saturation had reduced to 21%. Thus, the application of zwitterionic surfactant for the production of crude oil can be regarded as an efficient EOR technique.[4].

We investigated the potential of hybrid low salinity ASP flooding in which Low Salinity Water flooding (LSW) was implemented in secondary production and followed by ASP flooding. This approach can provide a superior performance compared to the conventional chemical flooding because it provides better oil recovery in the secondary stage and promotes the synergy between a low salinity environment and ASP slugs. Finally, the proposed robust optimization workflow helps to increase a project NPV and significantly reduces the uncertainty range associated with geology.

List of references

1. X. Xie, W. Weiss, Z. Tong, N. Morrow, Improved oil recovery from carbonate reservoirs by chemical stimulation, SPE J. 10 (2005) 276e285.
2. M. Delshad, N. Fathi Najafabadi, G. Anderson, G. Pope, K. Sepehrnoori, Modeling wettability alteration in naturally fractured reservoirs, in: SPE/ DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 2006
3. Lu, J., et al. Surfactant enhanced oil recovery from naturally fractured reservoirs. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition; 2012. Society of Petroleum Engineers.
4. A. Kamari, M. Sattari, A.H. Mohammadi, D. Ramjugernath, Reliable method for the determination of surfactant retention in porous media during chemical flooding oil recovery, Fuel 158 (2015) 122e128.

СОДЕРЖАНИЕ

Приветственное слово.....	5
<i>Александрова Н.С., Эмурлаева Ю.Ю.</i> Исследование отоженных композиционных материалов на основе Al и Zr, полученных сваркой взрывом.....	6
<i>Тарасова А.К., Зима Т.М.</i> Исследование процесса образования полиниобатов титана при гидро- и сольвотермальной обработке реагентов.....	8
<i>Симоненко Е.В., Зима Т.М.</i> Морфология и микроструктура $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ композитов, образующихся при гидротермальной обработке одномерных слоистых наноструктур $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	10
<i>Швыдко А.В., Лукоянов И.А., Калашикова Г.О., Шефер К.И., Панченко В.Н., Герасимов Е.Ю., Мельгунов М.С., Тимофеева М.Н.</i> Синтез композитов на основе слоистого титаносиликата AM-4 и ZIF-8 для получения глицеринкарбоната.....	11
<i>Креницына А.А., Слободюк А.Б., Курсанова М.А., Косова Н.В.</i> Синтез и электрохимические свойства оксифторидов лития и D-металлов с разупорядоченной структурой каменной соли.....	14
<i>Удалова Т.А., Григорьева Т.Ф., Восмериков С.В., Герасимов К.Б., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.</i> Высоконаполненные полимерные механокомпозиты – материалы радиационно–защитного назначения.....	16
<i>Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Восмериков С.В., Петрова С.А., Талако Т.Л., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Ляхов Н.З.</i> Механохимическое формирование композитов алюминидов железа с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	19
<i>Овчинникова С.Н., Александрова Т.П.</i> Десорбционное поведение самоорганизованных на золотом электроде нанопленок алкантриолов в различных электролитах.....	20
<i>Борисенко Т.А., Тутков А.И., Логутенко О.А.</i> Получение наночастиц и нанопластин серебра восстановлением полиолами его солей с оксиэтилированной карбоновой кислотой.....	21
<i>Dekteryuk Y.A., Chuvashova E.O., Serikbayeva A.S., Supiyeva Zh.A., Pavlenko V.V.</i> Electrochemical investigation of obtained carbon materials for hybrid supercapacitors.....	22
<i>Османжан Г.О., Сейлханова Г.А., Рахым А.Б.</i> Исследование сорбционных свойств шамотной глины по отношению к метаболиту анальгина.....	25
<i>Кунгурцев Ю.Е., Багрянцева И.Н., Пономарева В.Г.</i> Исследование протонпроводящих мембран на основе дигидрофосфата цезия и сополимера тетрафторэтилена с винилдифторидом.....	28
<i>Уваров Н.Ф., Улихин А.С., Матейшина Ю.Г.</i> Влияние строения катиона на транспортные свойства солей замещенного аммония.....	29
<i>Шиндров А.А., Мищенко К.В., Семькина Д.О., Подгорнова О.А., Косова Н.В.</i> Проводящие и электрохимические свойства твердого электролита $\text{NA}_{3,2}\text{ZR}_2\text{SI}_{2,2}\text{P}_{0,8}\text{O}_{12}$, полученного с использованием механически стимулированного твердофазного синтеза.....	31
<i>Seidulayeva A.A., Ospanova A.K., Rakhmatullayeva D.T.</i> Study of the antibacterial properties of modified surgical sutures.....	33
<i>Алексеев Д.В., Матейшина Ю.Г.</i> Влияние добавки наноалмазов на ионную проводимость органической соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$	34
<i>Баронский М.Г., Зайцева Н.А., Костюков А.И., Снытников В.Н.</i> Лазерный синтез и свойства каталитически активных $\text{CRO}_x/\text{AL}_2\text{O}_3$ наночастиц для дегидрирования легких алканов.....	35
<i>Лазаренко Н.С., Головахин В.В., Баннов А.Г.</i> Синтез карбонизированных материалов из дробленных кукурузных стержней, с целью их дальнейшего применения в суперконденсаторах.....	37
<i>Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В., Матейшина Ю.Г.</i> Кверцетин-импринтированные фенол-амино-формальдегидные смолы.....	39
<i>Нашивочников А.А., Костюков А.И., Альбрехт Я.Н., Снытников В.Н.</i> Синтез наночастиц	

ZrO ₂ :Eu ³⁺ методом лазерного испарения и исследование их люминесцентных свойств.....	40
<i>Михайленко М.А., Антонов И.М., Шахтинейдер Т.П., Брызгин А.А., Ельцов И.В.</i> Радиационно-химический способ получения рН-чувствительного материала на основе хитозана.....	43
<i>Петрова Ю.Ю., Булатова Е.В., Зеленцов Д.О., Матейшина Ю.Г.</i> Молекулярный импринтинг перилендиимидных красителей на поверхности наночастиц диоксида титана....	45
<i>Юхин Ю.М., Коледова Е.С., Тимакова Е.В., Мищенко К.В.</i> Получение оксида висмута для функциональных материалов.....	46
<i>Семькина Д.О., Шиндров А.А., Косова Н.В.</i> Твердофазный синтез фосфатных катодных материалов для твердотельных литий- и натрий-ионных аккумуляторов.....	48
<i>Мищенко К.В., Криницына А.А., Косова Н.В.</i> Сравнение электрохимических свойств оксидов и оксифторидов с разупорядоченной структурой каменной соли	51
<i>Костюков А.И., Нашивочников А.А., Панченко В.Н.</i> Лазерный синтез еи-содержащих нанопорошков на основе моноклинной фазы Y ₂ O ₃ с улучшенными люминесцентными характеристиками.....	53
<i>Коренева О.А., Зима Т.М.</i> Сольвотермальный синтез и кристаллизация наночастиц LiFePO ₄	55
<i>Вентлянд Е.П., Горбунов Ф.К., Фадина А.А., Михайленко М.А.</i> Исследование влияния ионизирующего и ультрафиолетового излучений на свойства полимерных композитов на основе литьевого полиуретана.....	57
<i>Рейх Э.А., Макаров А.Ю.</i> Синтез производных 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазола замещением фтора с-нуклеофилами.....	59
<i>Макарова С.В., Шацкая С.С., Голубева Ю.А., Ключова Л.С., Булина Н.В.</i> Исследование свойств механохимически синтезированного гидроксиапатита с одновременным замещением на ионы цинка и кремния.....	62
<i>Telkhozhayeva M., Konar R., Nessim G.D.</i> Phase-dependent photocatalytic activity of bulk and exfoliated defect-controlled flakes of layered copper sulfides under simulated solar light.....	64
<i>Загоруйко А.Н., Лопатин С.А.</i> Микроволокнистые катализаторы: история и перспективы....	67
<i>Sailau A.G., Rakhmatullayeva D.T., Ospanova A.K.</i> Obtaining antibacterial coatings on textile products for medical purpose by the method of multilayer assembly.....	68
<i>Ермекбаева Г.Т., Ақан А.</i> Получение кокса из фракции гидрообработанной коксохимической смолы.....	69
<i>Цимбулова Е.А., Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С.</i> Катализаторы гидроизомеризации на основе цеолита ZSM-23 и сульфидов переходных металлов.....	71
<i>Белобаба А.Г.</i> Анализ возможных способов извлечения меди из отработанных растворов производства печатных плат.....	74
<i>Голяшова К.Е., Загоруйко А.Н.</i> Активность стекловолоконистых катализаторов в реакциях окисления СО, С ₃ Н ₈ и восстановления NO.....	76
<i>Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н.</i> Математическое моделирование окисления летучих органических соединений в реакторе с боковой подачей смеси в реверс-процессе.....	79
<i>Баранов Д.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н.</i> Глубокое окисление толуола в каталитических картриджах на стекловолоконистых катализаторах с различной геометрией и структурой носителя.....	82
<i>Жанбырбаева Л.Д., Акан А., Смагулова Н.Т.</i> Химический состав дистиллятных фракций коксохимической смолы шубаркольского угля.....	84
<i>Шивцов Д.М., Ильина Е.В., Коскин А.П., Бедило А.Ф.</i> Синтез аэрогельных катализаторов Pd/MgO-Al ₂ O ₃ для реакции дегидрирования пергидрофеназина.....	85
<i>Скрипкина Т.С., Бычков А.Л.</i> Энергоэффективность механохимических процессов обработки природных полифенолов.....	87
<i>Кутлимуротова Н.Х., Турсункулов Ж.Б., Рахимов С.Б., Ахмедова У.Р., Колядин В.Г.</i> Экстракционно-спектрофотометрическое определение циркония раствором 1-(2- гидрокси-1-нафтойazo)-2-нафтол-4-сульфоукислоты.....	89

<i>Шулев В.В., Гурин Н.А., Турло Е.М.</i> Исследование оптических клеев для продукции двойного назначения.....	91
<i>Кучумова И.Д., Квашин В.И., Ухина А.В., Батраев И.С.</i> Влияние термической обработки на твердость и износостойкость покрытий из многокомпонентного сплава на основе железа.....	94
<i>Сафарова Д.Э., Иванов И.В.</i> Влияние параметров отжига на структуру и свойства высокоэнтропийного сплава $Al_{0.3}CoCrFeNi$	96
<i>Худайназаров Ф.С., Нурманов С.Э., Файзуллаева М.Ф., Калядин В.Г.</i> Анализ ацетиленовой сажи методом оптической эмиссионной спектроскопии.....	98
<i>Лаврентьев Д.Д., Новгородцева О.Н.</i> Влияние различных факторов на качество покрытия, получаемого методом химического никелирования стали.....	99
<i>Бушуева Е.Г., Турло Е.М., Кладиева Е.В.</i> Влияние легирования (Cr, Fe, Ni) на коррозионную стойкость слоев, сформированных электронно-лучевой обработкой.....	100
<i>Zhumadilova Y.S., Alimbek A.E., Osipanova A.A., Bekisanova Zh.B.</i> Study of the conditions for obtaining a composite material based on the kaolin compound of the alekseevsk deposit.....	103
<i>Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н.</i> Электротранспортные и морфологические особенности нанокпозиционных систем CsH_2PO_4 -наноалмаз.....	104
<i>Шутилов А.А., Зенковец Г.А.</i> Физико-химические аспекты введения оксида железа в состав Pt/TiO_2 и его влияние на каталитические свойства полученного функционального материала в реакции окисления CO.....	104
<i>Тулетьбеков Е.Д., Дәуренбек М.Ә.</i> О новых материалах на основе сложных сульфидов и их применении.....	107
<i>Глазов Н.А., Дик П.П., Загоруйко А.Н.</i> Усовершенствованный алгоритм молекулярной реконструкции для тяжёлых нефтяных фракций.....	111
<i>Сманова З.А., Янгиева С.Б.</i> Исследование комплексов некоторых производных госсипола с двухвалентными ионами металлов.....	113
<i>Непочатов Ю.К., Плетнев П.М., Гудыма Т.С., Крутская Т.М.</i> Разработка технологии металлизации керамики из нитрида алюминия.....	114
<i>Пухова Е.А., Бушуева Е.Г., Плотникова Н.В.</i> Оценка уровня жаростойкости стали 12X18H9T, модифицированной методом вневакуумной электронно-лучевой обработки.....	118
<i>Непочатов Ю.К., Плетнев П.М., Косарев В.Ф., Гудыма Т.С.</i> Разработка технологии нанесения толстых слоев меди на керамические подложки для силовой электроники.....	121
<i>Жданок А.А., Коротаева З.А., Бердникова Л.К., Самуэль Д.С., Булгаков В.В.</i> Получение высокопрочной керамики на основе алюмината бария.....	123
<i>Ануфриева Т.В., Лапкин Н.И., Баннов А.Г.</i> Влияние растворителя на сенсорные свойства многостенных углеродных нанотрубок.....	126
<i>Коледова Е.С., Юхин Ю.М.</i> Получение цитрата висмута.....	128
<i>Shakirzyanova G.S., Izotova L.U., Babaev B.N.</i> Synthesis of condensed derivatives of 5-mercaptop-3-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-thione.....	130
<i>Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Подзорова В.П., Черкасова Н.Ю.</i> Синтез и консолидация композиционных материалов W_4C-ZrV_2	132
<i>Белюсова В.Д., Зима Т.М., Уваров Н.Ф.</i> Гидротермальный синтез наноструктурированных композитов на основе литий-титановой шпинели.....	133
<i>Шевченко Н.С., Гусев А.А.</i> Синтез $Pb_3Fe_2WO_9$ с использованием высокоэнергетической механохимической активации.....	135
<i>Подгорнова О.А., Мищенко К.В., Семькина Д.О., Шиндров А.А., Косова Н.В.</i> Взаимосвязь состава, структуры и электрохимических свойств катодных материалов на основе $Li_{1.2+y}Nb_{3y}Ti_{0.44y}Mn_{0.4}O_2$	137
<i>Трегубова К.В., Гуровский В.В., Мищенко Т.И., Громов Н.В.</i> Синтез нанокпозиционного материала (катализатора) на основе целлюлозы и оксидов для утилизации экотоксикантов в сточных водах.....	140
<i>Kainaubek T.</i> Selective hydrogenation of vegetable oils on platinum supported catalysts.....	141
<i>Estmaeili A., Aubakirov Y., Kanapiyeva F.</i> Production optimization of an oil reservoir.....	143

<i>Ussenov N.K., Smagulova N.T.</i> Catalytic processing of distillate fractions of resin of semi-coking coal of the shubarkul deposit.....	149
<i>Maksotova K.S., Bakirova B.S., Smagulova I.A., Tatykhanova G., Shakhvorostov A., Akbayeva D.N., Kudaibergenov S.E.</i> Study of alcohols oxidation by catalase encapsulated within macroporous polyampholyte cryogel matrix.....	150
<i>Нуртазина Н.Д., Ажигулова Р.Н., Уваров Н.Ф.</i> Аминокислотное выщелачивание халькопирита в присутствии перекиси водорода в щелочной среде.....	153
<i>Марчук А.С., Зенковец Г.А., Шутилов А.А., Бондарева В.М., Соболев В.И., Цыбуля С.В., Просвирина И.П.</i> Свойства многокомпонентного оксидного катализатора $MoVNbSbCeO_x/SiO_2$ в реакции окислительного дегидрирования этана.....	155
<i>Тряхов Д.Е., Политов А.А.</i> Получение 3 D структур нанокрахмала методами хемомеханической обработки.....	157
<i>Тряхов Д.Е., Политов А.А., Масленников Д.В.</i> Получение хрупко-разрушенного крахмала и его использование для синтеза нанокристаллического крахмала.....	158
<i>Kadirova H.B., Abdurikhimov A.A., Salikhanova D.C.</i> Efficient use of secondary resources in the oil industry.....	160
<i>Esmaeili A., Aubakirov Y., Kanapiyeva F.</i> Treating produced water from an oil reservoir for re-injection and enhanced oil recovery.....	164
<i>Tashmukhambetova Zh.Kh., Kalamgali T.O., Aubakirov Y.A., Sassykova L.R., Akhmetova F.Zh., Alpyysbay A.</i> Investigation of the activity of catalysts for thermocatalytic hydrogenation processing of polymer waste.....	171
<i>Esmaeili A., Aubakirov Y., Kanapiyeva F.</i> Proposing new technological solutions for produced water management in an oil field.....	174
<i>Parmanov A., Nurmonov S., Ziyadullaev O., Fayzullaeva M., Tursunov Sh.</i> Synthesis of vinyl esters of some aromatic carboxylic acids.....	179
<i>Zhamantay N., Toshtay K., Aubakirov Y.A.</i> Influence of magnetic field on the processes of structural formation in oil dispersion systems.....	182
<i>Manabayeva A., Kaumenova G.N., Murzin D.Yu., Tungatarova S.A., Zhumabek M., Talasbayeva N.S.</i> Dry reforming of methane on Ni-Al and Ni-Fe-Al catalysts.....	183
<i>Shalmagambetov K.M., Vavasori A., Zhaksylykova G.Zh., Kanapiyeva F.M., Kudaibergenov N.Zh., Bulybayev M.Y., Almatkыzy P.</i> Hydroalcoxycarbonylation of linear olefins in the presence of various alcohols and $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ system.....	186
<i>Esmaeili A., Aubakirov Y., Kanapiyeva F.</i> Minimum miscibility pressure prediction for an oil reservoir.....	189
<i>Стебницкий И.А., Матейшина Ю.Г.</i> Транспортные свойства твердых электролитов $(1-X)BU_4NBF_4-XBU_3MENBF_4$	193
<i>Брестер А.Е., Швецов Д.А., Павленко А.Н., Жуков В.И.</i> Фликкер шум при взрывном вскипании жидкости в условиях пониженного давления.....	194
<i>Коротаева З.А., Булгаков В.В., Бердникова Л.К., Жданок А.А., Самуэль Д.С.</i> Корундовая керамика на основе вяжущего материала, полученного механохимическим способом.....	196
<i>Толочко Б.П., Жданок А.А., Кузнецов В.А., Коротаева З.А., Бердникова Л.К., Михайленко М.А., Степанова Н.В.</i> Влияние углеродных нанотрубок на свойства литейных образцов меди.....	198
<i>Булина Н. В., Винокурова О. Б., Еремина Н. В., Чайкина М. В.</i> Механохимический синтез и исследование термостабильности гидроксипатита допированного ионами CU	201
<i>Рыбкина А.С., Воробьёва А. Е., Головахин В.В., Брестер А.Е., Баннов А.Г.</i> Исследование процесса электрохимического модифицирования многослойных углеродных нанотрубок....	204
<i>Воробьёва А.Е., Рыбкина А.С., Головахин В.В., Брестер А.Е., Баннов А.Г.</i> Исследование процесса электрохимической обработки нановолокнистого углерода.....	205
<i>Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н., Уваров Н.Ф.</i> Электротранспортные и термические свойства гидросульфата тетрабутиламмония.....	207
<i>Мызь С.А., Политов А.А., Кузнецова С.А., Шахтинейдер Т.П.</i> Морфологический контроль синтеза смешанных кристаллов бетулина с дикарбоновыми кислотами при нагревании.....	208

<i>Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н., Уваров Н.Ф.</i> Протонная проводимость, термодинамические и структурные свойства гидросульфата тетраэтиламония и композитов на его основе.....	211
<i>Каурбеков Ж.К., Джелдыбаева И.М., Каурбеков А.Ж., Суймбаева С.М., Молдабаев А.</i> Применение предварительного озонлиза и γ -радиации для повышения реакционной способности угля месторождения талдыколь при гидрогенизации.....	211
<i>Каурбеков Ж.К., Джелдыбаева И.М., Каурбеков А.Ж., Суймбаева С.М.</i> Селективное гидрирование изопрена и пиперилена на многокомпонентных скелетных катализаторах.....	213
<i>Altundag Busem; Erarslan Ziya Gunduzalp; Kılıc Ebru; Tansu Sercan; Tufekci Sevgi; Dogan Mert Yekta; Akansu Hale; Arbag Huseyin</i> Investigation of resistances of nickel-cobalt catalysts to sulfur in the dry reforming reaction of methane.....	216
<i>Родригес Л.А., Шивцов Д.М., Матейшина Ю.Г.</i> Транспортные свойства твердых композитных электролитов $(1-x) \text{NaNO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$	217
<i>Сапаев Ф.А., Исломов А.Х., Холиков Т.С., Таджимухамедов Х.С.</i> Синтез эфиров бензойных кислот.....	218
<i>Кутлимуротова Р.Х., Пулатова Л.Т., Шакирова Д.Н.</i> Исследование компонентов растительных экстрактов из <i>asaikum eugoraeum</i> L.....	220
<i>Ухина А.В., Дудина Д.В., Бохонов Б.Б., Самошкин Д.А., Станкус С.В., Савинцева Д.В.</i> Влияние модификации поверхности синтетического алмаза на теплопроводность композитов «медь+алмаз».....	222
<i>Тимакова Е. В., Тимакова Т.Е., Афонина Л.И., Герасимов К.Б.</i> Термические превращения некоторых тартратов висмута (III).....	223
<i>Григорьева Т.Ф., Восмериков С.В., Дудина Д.В., Ковалева С.А., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.</i> Механохимический синтез и консолидация методом электроискрового спекания композитов $\text{Al}/\text{Cu}_9\text{Al}_4$	226
<i>Корешкова Д.А., Симакова И.Л.</i> Исследование реакции гидрирования цитраля в ментол в присутствии никелевых катализаторов.....	228
<i>Lomtadze O. G N. Zhorzholiani N. B. Shalvashvili N.I.</i> Environmentally friendly and low-hazard plant protection products.....	229
<i>Подолько И.А., Ильин И.Ю.</i> Изучение влияния фторированных заместителей в бета-дикетонатных лигандах на термические свойства и энергию связи IR-лиганд в комплексах $[\text{IrCodL}]$	230
<i>Дузелбаева С.Д., Ахатова З.С., Касенова Б.А., Конуспаев С.Р.</i> Состав продуктов щелочного гидролиза шерстного жира и их применение в народном хозяйстве.....	232
<i>Головахин В.В., Новгородцева О.Н., Баннов А.Г.</i> Влияние химической обработки на удельную электрическую емкость многостенных углеродных нанотрубок для суперконденсаторов.....	234
<i>Умрихин М.В., Ятыгин В.А., Апарнев А.И., Логинов А.В.</i> Получение нанокомпозитов на основе станнатов цинка.....	235
<i>Колбин В.А., Новгородцева О.Н.</i> Химическое никелирование алюминия с применением активации поверхности.....	237
<i>Ковалев Е.П., Шалыгин А.С., Мартьянов О.Н.</i> Сорбция этилена модифицированными ионными жидкостями $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{NAL}]$, изученная методом <i>in situ</i> нпво-ик спектроскопии.....	238
<i>Тимакова Е.В., Тимакова Т.Е., Афонина Л.И.</i> Мелкокристаллические порошки оксалатов висмута (III) как прекурсоры для получения $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	240
<i>Курмашов П.Б., Баннов А.Г., Головахин В.В., Гудыма Т.С., Попов М.В.</i> Гексаметилтетрамин и глицин в технологии приготовления катализатора методом горения раствора.....	242
<i>Ордабаева А.Т., Мулдахметов З.М., Газалиев А.М., Мейрамов М.Г., Шайкенова Ж.С.</i> Каталитический пиролиз каменноугольной смолы тоо «сары-арка спецкокс».....	244
<i>Ауезхан С.А., Смагулова Н.Т.</i> Оптимизация процесса гидрогенизации каменноугольной смолы.....	247
<i>Руденко П.В., Попов А.А., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Турло Е.М., Шубин Ю.В., Ведягин А.А.</i> Механохимический синтез кобальт-медных оксидных катализаторов для разложения	

углеводородов.....	248
<i>Шестаков А.А., Лазаренко Н.С., Лапекин Н.И., Баннов А.Г.</i> Микротвердость полиэфирных композиций, наполненных многостенными углеродными нанотрубками.....	251
<i>Shakiyeva T.V., Sassykova L.R., Khamlenko A.A., Dzhatkambayeva U.N., Sassykova A.R., Batyrbayeva A.A., Zhaxibayeva Zh.M., Ismailova A.G., Sendilvelan S.</i> Influence of process parameters on the patterns of catalytic cracking of fuel oil M-100.....	253
<i>Бессонова Н.В., Решетников С.И.</i> Моделирование процесса гидрообессеривания дизельного топлива с учетом дезактивации катализатора.....	255
<i>Хамидов Б.Н., Исмоилов М.Ю., Абдужалилов А.С.</i> Получения светлых нафтенных кислот с дизельных щелочных отходов.....	258
<i>Хамтдов Б.Н., Исмоилов М.Ю., Собиров Д.А.</i> Анализ химического состава и структуры нафтенных кислот в нефтях узбекистана.	260
<i>Хамтдов Б.Н., Исмоилов М.Ю., Алиев Б.М.</i> Адсорбенты для смол и нафтенных кислот.....	264
<i>Каурбеков Ж., Кишибаев К.О., Ермолдина Э.Т., Джелдыбаева И.М., Суймбаева С.М.</i> Модифицированные гуматом калия нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования нитро – и ацетиленовых соединений.....	267
<i>Каурбеков Ж.К., Джелдыбаева И.М., Каурбеков А.Ж., Абильмажинова Д.З., Суймбаева С.М.</i> Изучение антиоксидантных свойств гуминовых кислот лечебных грязей (пелоидов) амперометрическим методом.....	269
<i>Тянах С., Мусина Г., Булаш Ж., Абдрахманов Н.Н., Сейтжан Р.С.</i> Кинетика термической деструкции низкотемпературной смолы каталитической добавкой с нанесенными металлами.....	272
<i>Nurlan A., Konuspaev S.R., Shaimardan M., Abildin T.S.</i> Hydrogenation of benzene in gasoline on RH/SIRAL-40 catalyst.....	273
<i>Baizhunussov K.M., Makhambetov A.Y., Nasibullin B.M.</i> Use of oil-in-water emulsions of reservoir oils to isolate water inflow to production wells.....	275
<i>Жылқыбек М., Байжуманова Т.С.</i> Получение водорода каталитической конверсией муравьиной кислоты.....	277
<i>Избастенова Д.С. Садуакасова Г.К. Аубакиров Е.А.</i> Каталитическая добавка NiO/SiO ₂ и Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ отдельно нанесенная на ферросферу для переработки тяжелого углеводородного сырья.....	280
<i>Дик Д.В., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л.</i> Исследование процессов синтеза композиционных порошковых материалов В ₄ С-СгВ ₂ с использованием нановолокнистого углерода.....	282
<i>Исаев Д.Д., Кривенцов В.В., Булина Н.В.</i> Исследование структуры гидроксипатита, допированного ионами железа.....	284
<i>Massalimova B.K., Darhanbek A., Kaltakhanova M.S.</i> Application of natural and pillared clays in water treatment by adsorption and catalytic wet peroxide oxidation.....	287
<i>Низовский А.И., Шмаков А.Н., Куликов А.В., Бухтияров В.И.</i> Материал для водородных картриджей на основе алюминия.....	292
<i>Litvinova Y.D., Skurikhina K. A., Bezrukov A.N., Galyametdinov Y. G.</i> Polymer fractionation by microfluidic H-sensor serpentine chips.....	293
<i>Таласбаева Н.С., Байжуманова Т.С.</i> Парциальное окисление метана в синтез-газ на марганцевых катализаторах.....	295
<i>Лопатин С.А., Баранов Д.В., Загоруйко А.Н.</i> Стекловолоконистые катализаторы в процессорах безопасного отопления с функцией очистки воздуха от вредных примесей.....	298
<i>Жаснакунов Ж.К., Сатывалдиев А.С., Омурзак Эмил</i> Биологическая активность нанокмозитов на основе серебра.....	300
<i>Цыдытылов Д.З., Косова Н.В.</i> Оптимизация электрохимических свойств TiNb ₂ O ₇ -анодного материала нового поколения для литий-ионных аккумуляторов.....	302
<i>Сманова З.А., Янгиева С.Б.</i> Исследование комплексов некоторых производных госсипола с двухвалентными ионами металлов.....	305
<i>Shynkenov A. Zh., Azilkhanov N. D., Igembayev I. B.</i> Investigation of methods for improving enhanced oil recovery with the use of surfactants in the development of oil fields.....	306

Научное издание

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Материалы VIII Международной Российско-Казахстанской
научно-практической конференции**

г. Алматы, 28-29 апреля 2022 г.

Ответственный редактор *Б.С.Бәкірова*

Дизайн обложки Айша Калиева

ИБ № 15515

Электронное издание. Формат 60 × 84 1/8.

Объем 19,75 п.л. Заказ № 16168.

Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета им. аль-Фараби
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.