

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
– ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФИЦ КНЦ СО РАН**

**КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ
УЧЕНЫХ ФИЦ КНЦ СО РАН – 2021
Секция «Химия»**

Материалы конференции

15 апреля 2021 г.

Красноярск - 2021

Сборник трудов конференции молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН. – Красноярск, 2021. – 71 с.

Настоящий сборник содержит труды молодых ученых и специалистов ИХХТ СО РАН, отражающие их достижения в области химико-металлургических процессов, химии цветных редких и благородных металлов, химии и каталитической переработки природного органического сырья, материаловедении, создании новых материалов, медицины и др.

Оргкомитет конференции:

Председатель: Таран О.П. – директор ИХХТ СО РАН, д.х.н., профессор РАН

**Члены Ученого Совета ИХХТ СО РАН,
Члены Совета молодых ученых ИХХТ СО РАН**

Ответственные за выпуск Ю.Н. Маляр, В.С. Боровкова

© Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 2021

Содержание

1	<u>Акименко А.А.</u> Растворение металлических родия и иридия в автоклавных условиях	5
2	<u>Белаш М.Ю.</u> Разработка и физико-химические свойства биокондитивного удобрения на основе коры сосны, содержащего аммиачную селитру	9
3	<u>Вигуль Д.О.</u> Влияние массопереноса и кислотного предгидролиза на процесс каталитического окисления костры льна в ванилин и целлюлозу	13
4	<u>Воробьев С.А.</u> Синтез, особенности и применение высококонцентрированных гидрозолей серебра	18
5	<u>Голубков В.А.</u> О влиянии адсорбции электронейтральных реагентов на образование двойного электрического слоя твёрдых кислотных катализаторов	21
6	<u>Зосько Н.А.</u> Методы получения и свойства 2,4,6-тринитрорезорцина	25
7	<u>Ионин В.А.</u> Испытание Ru-содержащих катализаторов в процессе экстракционно-каталитической обработки коры сосны	28
8	<u>Казакевич Д.А.</u> Исследование процесса цементации благородных металлов из солянокислых сред в присутствии нитрат и сульфат ионов	32
9	<u>Карачаров А.А.</u> Изучение динамики взаимодействия пузырька воздуха с поверхностями сульфидных минералов и модельных субстратов с применением сверхскоростной съёмки	35
10	<u>Капаева С.Н.</u> Получения и свойства тринитрорезорцината свинца	39
11	<u>Киришева Е.А.</u> Получение феррит-граната эрбия с использованием анионообменного осаждения и изучение его свойств	41
12	<u>Куулар А.А.</u> Механические свойства композитного материала на основе СВМПЭ и наполнителя из нановолокон оксида алюминия	45
13	<u>Мирошникова А.В.</u> Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в присутствии катализатора NiCuMo/SiO ₂	48
14	<u>Михлина-Утебаева А.В.</u> Моделирование превращений глюкозы в водной среде	51
15	<u>Неделина Т.С.</u> Редокс-свойства моноядерных комплексов родия (I) с O,O- и O,N-бидентатными лигандами	55
16	<u>Патрушева А.А.</u> Синтез и изучение карбонил(β-дикетонат)изоцианидных комплексов родия (I)	59

17 **Роговенко Е.С.** Исследование диффузионных свойств **63**
стеклокристаллических мембранных материалов на основе
ценосфер в отношении He и Ne

18 **Сычев В.В.** Разработка катализаторов на основе диоксида **68**
циркония для процессов межмолекулярного переноса водорода с
целью получения гамма-валеролактона из леволиновой кислоты

Растворение металлических родия и иридия в автоклавных условиях

*Акименко А.А.¹, Борисов Р.В.
(ИХХТ СО РАН)*

akim_aa@mail.ru

Родий и иридий – наиболее инертные металлы платиновой группы, поэтому методы их перевода в раствор не тривиальны. В то же время решение этой задачи крайне актуально в областях прикладной, аналитической химии и металлургии [1]. Для растворения иридия и родия обычно используют способ спекания с пероксидом бария или натрия с последующим выщелачиванием в соляной кислоте. Существует также метод твердофазного хлорирования иридия и родия [1]. Однако, данные способы растворения платиновых металлов характеризуются большим количеством стадий, трудоемкостью и не всегда обеспечивают требуемую чистоту продуктов. Методы одностадийного перевода в раствор металлов платиновой группы в гидротермальных условиях перспективны, и обладают рядом преимуществ. Они менее трудоемки, экологически безопасны, требуют меньших временных затрат и не приводят к потерям и загрязнению примесями ценных металлов. Например, существует метод растворения благородных металлов в соляной кислоте в присутствии окислителя, в запаянных ампулах под давлением [2-4]. Перечисленные преимущества позволяют разработать экономически эффективный и экологически безопасный метод растворения как для последующего аналитического определения, так и для технологической цепочки переработки сырья. К сожалению, работы по автоклавному гидрометаллургическому переводу металлов платиновой группы в раствор немногочисленны [5-8].

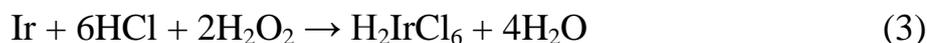
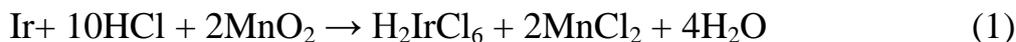
Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния температуры, времени процесса, размеров частиц, окислителей на процессы растворения металлических родия и иридия.

Для опытов по растворению металлов использовали иридий различной дисперсности в виде черни, аффинированный иридий, родиевую пластинку. Растворение металлов исследовали в среде соляной кислоты, в качестве окислителя использовали добавки диоксида марганца и пероксида водорода.

¹ Научный руководитель: к.х.н. Белоусов Олег Владиславович

Работа частично выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 121031500206-5) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

В общем виде, процесс растворения металлов можно представить уравнениями 1 – 4. Исследования проводили в диапазоне температур 170 – 210°C в лабораторных кварцевых и фторопластовых автоклавах [6, 8].



На рисунке 1 представлена зависимость глубины процесса растворения иридиевой черни от температуры проведения процесса. При 170 и 180°C, растворение иридиевой черни ($S_{\text{п}} \sim 5 \text{ м}^2/\text{г}$) не превышает 20%, а уже при 195°C, показатели растворения черни приближаются к количественным.

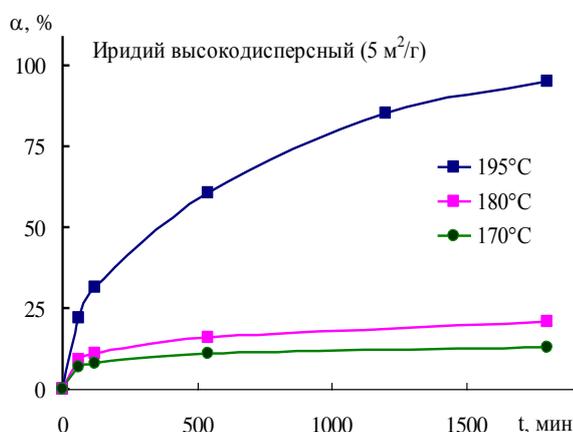


Рисунок 1. Влияние температуры на глубину растворения иридиевой черни

При изучении зависимости скорости растворения иридиевой черни в широком диапазоне размеров частиц была установлено, что скорость растворения имеет обратно пропорциональную зависимость от крупности материала (рис. 2).

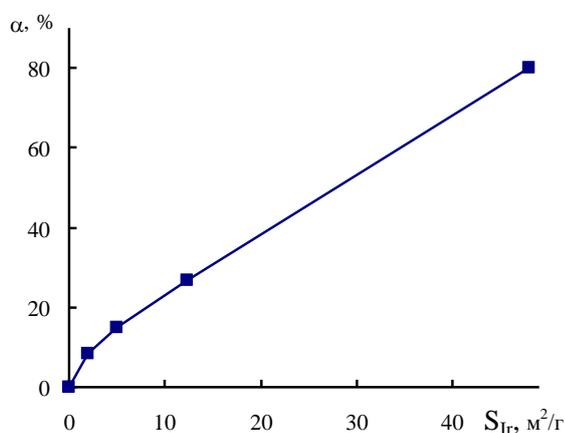


Рисунок 2. Зависимость степени растворения Ir(0) от дисперсности: 240 мин, 180°C, 6M HCl, MnO₂

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что компактный металлический иридий практически не растворим в данных условиях.

Поэтому изучение процессов растворения аффинированного иридия проводили при более высоких температурах в соляной кислоте с добавками пероксида водорода. На рис. 3. приведены кинетические зависимости по переводу аффинированного иридия в раствор. Для заметного растворения аффинированного иридия требуется значительный подъем температуры и продолжительное время вскрытия.

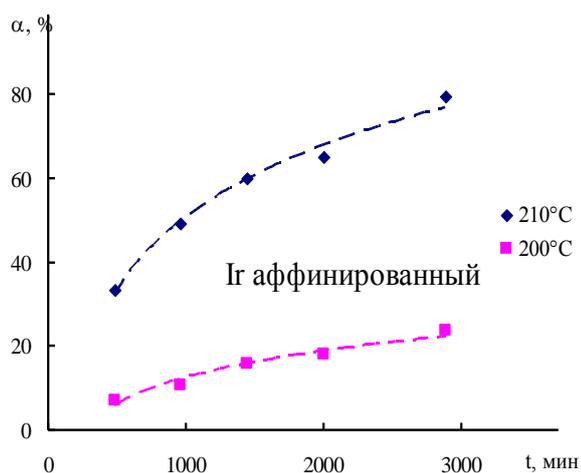


Рисунок 3. Кинетические кривые растворения иридия в 6М HCl с добавками пероксида водорода

Установлено, что растворение металлической родиевой пластинки в растворах соляной кислоты, при использовании в качестве окислителя кислорода возможно при 200°C практически не происходит, а при увеличении температуры до 210°C протекает практически количественно за времена около 10 часов (рис. 4).

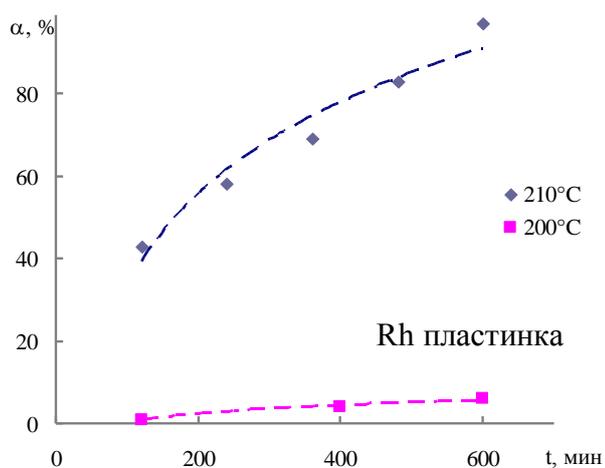


Рисунок 4. Кинетические кривые растворения родиевой пластинки в 6М HCl с добавками пероксида водорода

Полученные результаты могут быть использованы как для аналитического определения платиновых металлов, так в технологии

переработки сырья, содержащего МПГ, так и для получения комплексных соединений с высокой степенью чистоты.

Литература

1. Биммиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Часть 1. / 1969. М. Мир. 298с.
2. Гинзбург С. И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. /1972. М. Наука. 617с.
3. Wichers E., Schlecht W. G., Gordon C. L. //Journal of research of the National Bureau of Standards. 1944. V. 33. P. 363-381.
4. Карпов Ю. А., Орлова В. А. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. №1. С. 4–11.
5. Dorfling C., Akdogan G.,Bradshaw S. //Hydrometallurgy. 2013. V.138. P.21-32.
6. Belousov O.V., Belousova N.V., Ryumin A.I., Borisov R.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. №1. P. 31-34.
7. Hodgson A. P. J., Jarvis, K. E., Grimes, R. W., Marsden, O. J. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2016. V. 307. №. 3. P. 2181-2186.
8. Borisov R. V., Belousov O. V., Zhizhaev A. M. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2019. V.12. N4. P. 494-502.

Разработка и физико-химические свойства биокompозитного удобрения на основе коры сосны, содержащего аммиачную селитру

*Белаш М.Ю.¹, Чесноков Н.В., Венрикова Е.В., Соболев А.А.
(ИХХТ СО РАН)*

belash_mikhail@mail.ru

Кора различных пород деревьев является многотоннажным отходом современных деревообрабатывающих, целлюлозно-бумажных производств [1, 2], поскольку на ее долю приходится 13-21 мас.% от древесной биомассы [3]. В настоящее время более половины отходов коры утилизируется сжиганием или складировается, образуя пожароопасные отвалы. Частично такие отходы используются как дешевый источник энергии на предприятиях ЦБП. Разработка методов квалифицированной переработки древесной коры имеет важное значение с точки зрения рационального природопользования.

Традиционным направлением утилизации отходов древесной коры является получение органоминеральных удобрений для сельского хозяйства. Большой интерес представляет получение удобрений, способных к медленному выделению питательных элементов в почву и обладающих эффектом пролонгированного действия [4]. Медленное выделение питательных элементов в почву повышает их биодоступность для растений, поэтому удобрения пролонгированного действия более эффективны по сравнению с традиционными водорастворимыми удобрениями. Получение азотсодержащих удобрений подобного действия представляет практический и научный интерес, так как азот необходим для достижения высокой урожайности и качества сельскохозяйственных культур.

Отходы коры сосны по своему масштабу и распространенности на территории России являются наиболее доступным сырьем для получения новых видов удобрений. Поскольку древесная кора разной природы различается по физико-химическим свойствам и капиллярно-пористой структуре, изучение возможности создания на их основе новых азотсодержащих удобрений является актуальной задачей.

Цель работы состояла в разработке способа получения биокompозитного удобрения на основе коры сосны, содержащего аммиачную селитру, и изучении его физико-химических свойств.

¹ Научный руководитель: д.х.н. Чесноков Николай Васильевич

Работа выполнена в рамках государственного проекта с КрасНИИСХ № 0287-2019-009 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

Сырьем для получения удобрения служила воздушно-сухая кора сосны фракции 1-3 мм. Процесс получения удобрения включал две основные стадии: 1) приготовление пористой подложки из коры сосны; 2) нанесение на подложку аммиачной селитры.

Для получения подложки кору сосны обрабатывали 1,0 % водным раствором NaOH при следующих условиях: температура 93 ± 3 °С; продолжительность 1 ч; значение гидромодуля равно 10; перемешивание. Потом реакционный раствор подвергали фильтрованию. Далее проводили промывку подложки водой и нейтрализацию остатков щелочи раствором 0,1 N HNO₃ (значения гидромодулей равны 9 и 7, соответственно). Подложку сушили до воздушно-сухого состояния при 50 ± 5 °С.

Нанесение аммиачной селитры (марка «ч») проводили пропиткой подложки ее водным раствором. Объем пропиточного раствора аммиачной селитры (4,1 см³ на 1 г подложки) соответствовал влагоемкости подложки, которую определяли по ГОСТ 24160-80. На 1 кг подложки наносили 800,58 г аммиачной селитры. Это количество рассчитано так, чтобы удобрение содержало 20,0 мас.% азота. Пропиточный раствор добавляли к подложке порциями при непрерывном перемешивании. Пропитанную подложку уплотняли и выдерживали в закрытой таре в течение 15-20 ч при комнатной температуре. Затем сушили до воздушно-сухого состояния при 100 - 105 °С.

Исследования морфологии азотсодержащего удобрения на основе подложки из коры сосны выявило высокую равномерность распределения частиц аммиачной селитры на его поверхности. Частицы NH₄NO₃ локализованы по краям крупных пор подложки и заполняют более мелкие поры (например, поры шириной от 3 до 12 мкм) (рис. 1 а, б).

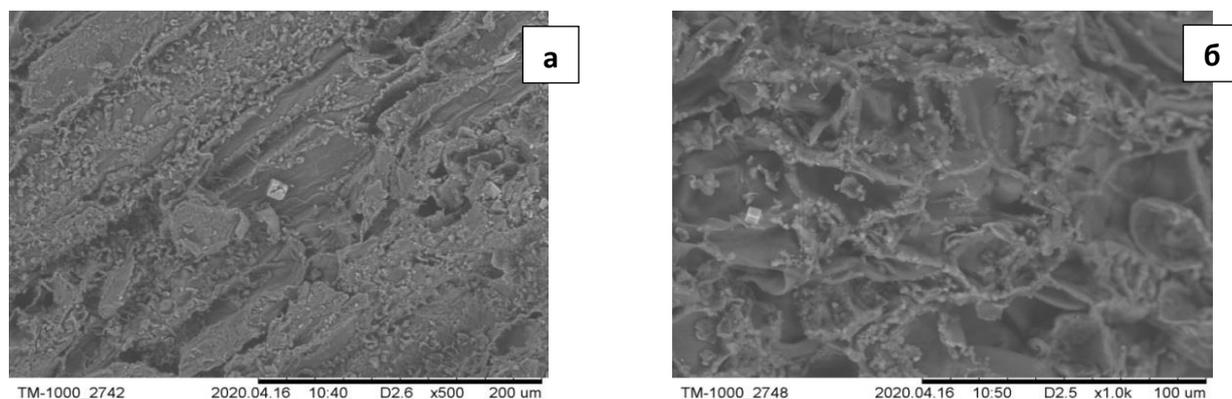


Рисунок 1. РЭМ – изображения удобрения на основе подложки из коры сосны.

а, б - увеличение в 500 и 1000 раз

Наблюдаемый характер распределения NH₄NO₃ на поверхности подложки будет влиять и на удаление азота при взаимодействии удобрения с водой. Локализация частиц аммиачной селитры в мелких порах подложки, очевидно, способна затруднять переход азота в почвенный раствор вследствие внутридиффузионных процессов. За счет этого может происходить медленное вымывание азота водой в течение длительного

времени, что определяет эффект пролонгированного действия удобрения. Удаление водой аммиачной селитры, находящейся по краям крупных пор, способно достаточно быстро обеспечить повышенное содержание азота в почвенном растворе, что необходимо для устранения дефицита этого элемента питания.

Следует отметить, что содержание азота в удобрении, равное 20 мас. %, является максимальным и ограничено особенностью капиллярно-пористой структуры подложки из коры сосны. В предварительных экспериментах было установлено, что при повышении содержания азота до 22-25 % визуально наблюдается побеление частиц удобрения за счет выноса аммиачной селитры фронтом испарения на внешнюю поверхность подложки. Очевидно, что в этом случае устойчивость удобрения к вымыванию азота водой будет снижаться.

Характер распределения вещества, нанесенного методом пропитки на пористую подложку, зависит от температуры сушки. При получении азотсодержащего удобрения температура сушки составляла 100 - 105 °С. Применение более высокой температуры нецелесообразно, поскольку выше 110 °С аммиачная селитра диссоциирует с образованием аммиака и азотной кислоты.

По данным термического анализа диссоциации аммиачной селитры в составе удобрения соответствует эндотермический пик на кривой ДСК при температуре 123,3 °С. Однако частичная диссоциация наблюдается уже при 113,3 °С (рис. 2, а).

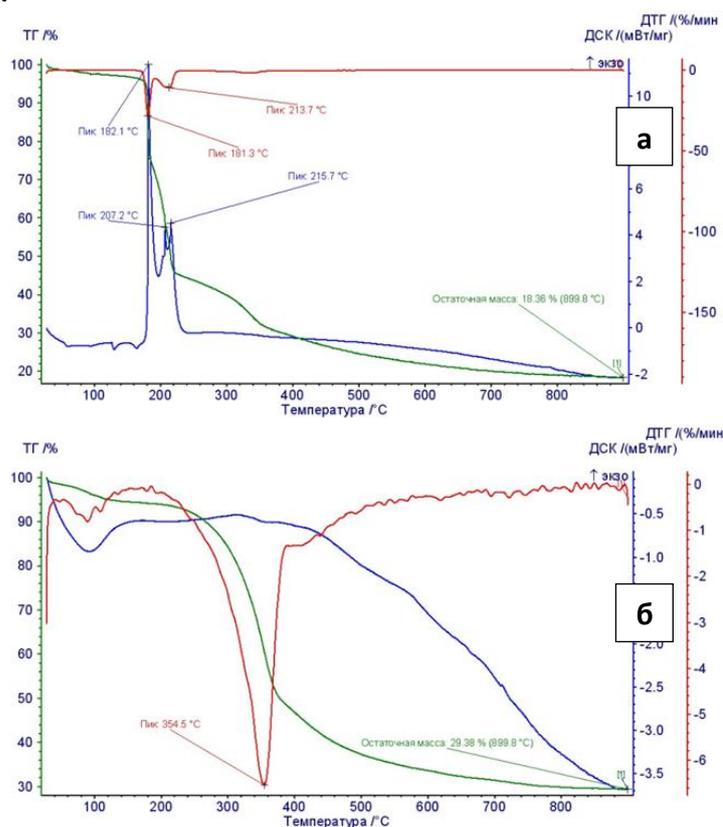


Рисунок 2. Результаты термического анализа азотсодержащего удобрения на основе подложки из коры сосны (а) и исходной подложки (б)

На кривой ДТГ удобрения, содержащего аммиачную селитру, идентифицированы два пика максимума потери массы при 181,3 и 213,7 °С (рис. 2, а), которые вызваны разложением аммиачной селитры до закиси азота и по другим известным механизмам с образованием NO, N₂, N₂O₃ и других побочных продуктов распада. Процессам разложения NH₄NO₃ по разным механизмам соответствуют экзотермические пики на кривой ДСК при 182,1, 207,2 и 215,7 °С.

Терморазложение аммиачной селитры протекает в пористой матрице подложки, что может затруднять отвод газообразных продуктов из ее объема. Взаимодействие органических компонентов подложки из коры сосны с продуктами распада селитры может приводить к смещению температуры разложения лигнина и целлюлозы в низкотемпературную область до 213,7 °С. О такой возможности свидетельствует отсутствие на кривой ДТГ удобрения максимумов потери массы при более высоких температурах. Для сравнения, на кривой ДТГ исходной подложки из коры сосны присутствует пик при 354,5 °С, обусловленный разложением лигнина и целлюлозы (рис. 2 а, б).

Было приготовлено 50 кг азотсодержащего удобрения следующего состава (мас. %): 42,83 подложка из коры сосны, 57,17 аммиачная селитра (20,0 мас.% азота). Насыпная плотность удобрения составляет 0,17 г/см³. В результате проведения полевого опыта по выращиванию пшеницы сорта «Красноярская 12» выявлено ростостимулирующее действие азотсодержащего удобрения на основе коры сосны. Данное удобрение по эффективности не уступает аммиачной селитре - повышение урожайности составило 2,7 ц/га при внесении в паровое поле аммиачной селитры и 2,9 ц/га при внесении азотсодержащего удобрения на основе коры сосны. Применение азотсодержащего удобрения на основе коры сосны приводит к увеличению натуре зерна в сравнении с аммиачной селитрой и неудобренным фоном, что характеризует более высокую пищевую ценность выращенного зерна.

Литература

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 1-2015: Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона. М: Бюро НДТ, 2015. 465 с.
2. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2015. 906 p.
3. Feng S., Cheng S., Yuan Z., Leitch M., Xu C. Valorization of bark for chemicals and materials: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. Vol. 26, P. 560-578.
4. Беловежец Л.А., Волчатова И.В., Медведева С.А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья // Химия растительного сырья. 2010. № 2, С. 5 – 16.

Влияние массопереноса и кислотного предгидролиза на процесс каталитического окисления костры льна в ванилин и целлюлозу

*Вигуль Д.О.¹, Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В.
(ИХХТ СО РАН)*

beknman@gmail.com

В рамках концепции устойчивого развития поиск путей по замещению ископаемого сырья возобновляемым растительным является важной задачей для современной цивилизации [1]. Отходы сельскохозяйственных производств являются огромным восполняемым ресурсом лигноцеллюлозных материалов, использование которых в химической промышленности имеет большую перспективу.

Костра льна - многотоннажный отход производства с высоким содержанием лигнина (18-28%) [2], по сравнению с другими травянистыми растениями и некоторыми видами древесного сырья. Лигнины представляют собой возобновляемые источники для получения ароматических оксиальдегидов, которые являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности. Наиболее перспективным методом для получения ванилина и сиреневого альдегида является каталитическое окисление молекулярным кислородом. Такой подход позволяет сохранить до 80 масс.% целлюлозы от исходного содержания, пригодную для переработки в этанол, и обеспечить комбинированную конверсию лигнинов и углеводов. Цель настоящей работы заключается в изучении возможностей каталитического окисления костры льна кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу.

В работе использовали воздушно-сухую льняную костру (состав масс. %: лигнин – 29,5, целлюлоза – 41,4, смолистых веществ – 1,45, зольность – 1,9 %). Предгидролиз сырья проводили соляной кислотой (23%) при комнатной температуре в течение 1 часа. Каталитическое окисление вели в автоклаве из нержавеющей стали объемом 1 л с перемешиванием при температуре 160 °С и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа. Концентрации альдегидов определяли методом ГЖХ.

Полученные зависимости поглощения кислорода от времени при окислении исходной костры имеют ступенчатый плохо воспроизводимый характер (рис. 1). Эти проблемы проявляются тем сильнее, чем ниже

¹ Научный руководитель: д.х.н. проф. Тарабанько Валерий Евгеньевич

интенсивность массообмена в системе, а объемы поглощенного кислорода снижаются при увеличении массы костры в реакторе.

Полученные результаты указывают на два вида диффузионного торможения процесса поглощения окислителя компонентами жидкой фазы. Первый барьер локализуется на границе раздела фаз в виде газонепроницаемых пленок углеводной природы и определяет ступенчатый характер кривых поглощения кислорода. Этот вид торможения в значительной мере преодолевается при максимальной интенсивности массообмена (рис. 1 В). Второй вид торможения обусловлен высокой вязкостью объема жидкой фазы.

Для устранения диффузионных ограничений первого вида мы использовали кислотный предгидролиз сырья. При окислении предгидролизованного сырья поглощение кислорода становится более равномерным, увеличивается скорость и количество поглощенного кислорода (рис. 1). Предгидролиз костры приводит также к росту выхода ванилина в процессе окисления (на 20-40%), хотя и менее значительному по сравнению с ростом поглощения кислорода.

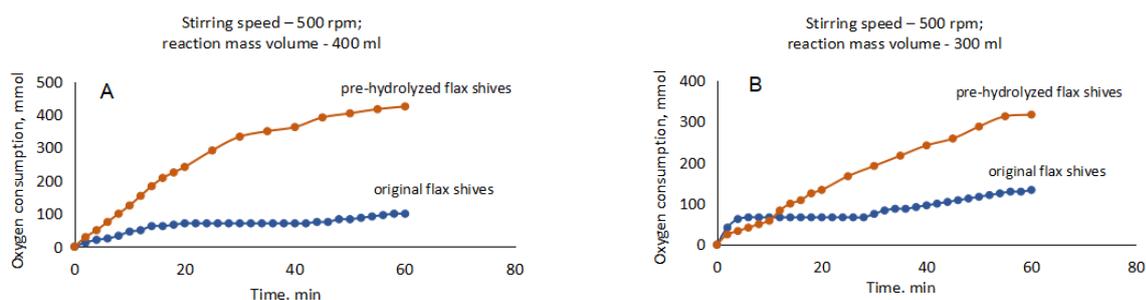


Рисунок 1. Динамика поглощения кислорода при окислении исходной и предгидролизованной костры льна при разных загрузках реакционной массы – 400 мл (А) и 300 мл (В)

Скорость поглощения кислорода возрастает при увеличении скорости перемешивания (рис. 2 А), и не зависит от объема реакционной массы в интервале 200-350 мл (рис. 2 В). Дальнейшее увеличение объема жидкой фазы до 400 мл приводит к резкому снижению скорости и объема поглощенного кислорода. Последний эффект может быть объяснен неньютоновским поведением окисляемой суспензии: при малых плотностях энергии перемешивания и скоростях сдвига вдали от мешалки формируется область с повышенной вязкостью и непропорционально низкими скоростями перемешивания и массопереноса. Таким образом, все полученные результаты показывают, что изученный процесс окисления протекает в диффузионной области.

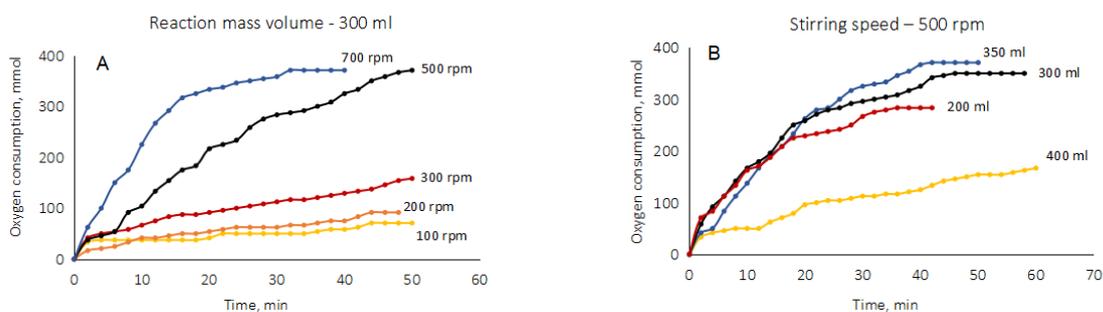


Рисунок 2. Влияние скорости перемешивания (А) и объема реакционной массы (В) на кинетику поглощения кислорода при окислении предгидролизованной костры льна

Более отчетливо связь между скоростью вращения магнитной мешалки и начальной скоростью поглощения кислорода проявляется в логарифмических координатах, в которых эта зависимость удовлетворительно описывается линейным уравнением: $\ln W_{O_2} = a_1 + a_2 \ln N$ (1) с тангенсом угла наклона $a_2 = 1,79 \pm 0,24$. Это означает, что скорость поглощения кислорода близка к пропорциональной квадрату скорости вращения мешалки. Простейшая модель влияния интенсивности перемешивания на скорость массопереноса в газо-жидкостной системе утверждает, что последняя пропорциональна плотности энергии перемешивания в объеме жидкой фазы [3]. Кинетическая энергия движущегося объема жидкой фазы пропорциональна квадрату его скорости, а последняя пропорциональна скорости вращения [4]. Таким образом, близкая к линейной зависимость скорости поглощения кислорода от квадрата скорости вращения мешалки соответствует модели массопереноса, определяемого плотностью энергии перемешивания в объеме жидкой фазы: $W_{O_2} = a_3 P_0 = a_4 N^2$ (2), где W_{O_2} – скорость поглощения кислорода, a_i – коэффициенты пропорциональности, P_0 и N – мощность и скорость вращения мешалки соответственно.

Передача энергии вращения в газо-жидкостной системе протекает менее эффективно по сравнению с жидкой фазой [4]: $P = a_5 P_0 N^{0.15}$ (3), где P и P_0 – мощность, передаваемая мешалкой в газо-жидкостную и жидкую среды соответственно. Комбинируя уравнения (2) и (3), получаем уравнение для связи скорости поглощения кислорода со скоростью вращения мешалки в трехфазной системе $W_{O_2} = a_6 N^{1.85}$ (4), в котором показатель степени скорости вращения весьма точно совпадает с экспериментально определенным коэффициентом уравнения (1).

Массообмен оказывает незначительное влияние на выход ванилина и сильно влияет на расход кислорода в процессе. В результате формируется возрастающая (до трех раз) зависимость расхода кислорода в расчете на образовавшийся ванилин от интенсивности массообмена. Эту зависимость можно использовать для сокращения расхода реагентов в процессах окисления лигнинов в ароматические альдегиды в диапазоне умеренной интенсивности массообмена.

На рис. 3 представлены данные по влиянию скорости перемешивания на динамику накопления ванилина в процессе окисления предгидролизованной костры. Кривые накопления ванилина имеют экстремальный характер, и значение максимального выхода ванилина мало зависит от скорости перемешивания и меняется в пределах 8-12 мас. % в расчете на лигнин костры. Положение экстремума смещается по времени от 20 до 90-200 и более мин при снижении скорости перемешивания от 700 до 200 мин.⁻¹.

В табл. 1 представлены выходы альдегидов в процессах окисления костры льна нитробензолом (НБО) и молекулярным кислородом. Снижение выхода ванилина при переходе от НБО к процессу окисления кислородом в диффузионном режиме находится на уровне 17 отн. %. Такое малое различие показывает, что отношение скоростей образования и окисления ванилина весьма велико. Более существенный вывод из этих результатов состоит в том, что, несмотря на отчетливо диффузионный режим окисления костры кислородом, выход ванилина в таких условиях незначительно снижается по сравнению с теоретическим максимумом выхода ванилина в процессах окисления костры льна.

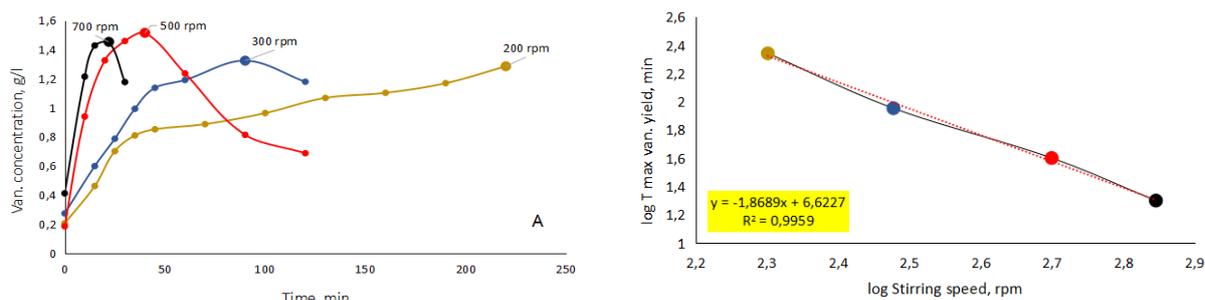


Рисунок 3. Влияние скорости вращения мешалки на динамику накопления ванилина при окислении предгидролизованного сырья в линейных (А) и логарифмических (В) координатах

Таблица 1. Сравнение результатов окисления костры льна нитробензолом и молекулярным кислородом

	Выход продуктов, масс. % на лигнин	
	Ванилин	Сиреневый альдегид
НБО	15,05	4,2
Окисление кислородом	12,47	3,3

Каталитическое окисление кислородом позволяет переработать костру льна в ванилин, сиреневый альдегид и целлюлозу. При окислении предгидролизованной костры интенсификация массообмена увеличивает скорость поглощения кислорода до 25 раз, изменяя не максимальный выход ванилина, а время достижения максимума. Эти закономерности открывают возможности сокращения расхода реагентов путем проведения окисления лигноцеллюлозных материалов при умеренных интенсивностях массообмена.

Полученные результаты по кинетике поглощения кислорода и накопления ванилина весьма точно описываются моделью интенсивности

массопереноса в системе жидкость-газ, определяемой плотностью энергии перемешивания в объеме жидкой фазы. При больших загрузках реакционной массы в реактор следует учитывать неньютоновское поведение окисляемой суспензии.

Впервые показано, что, несмотря на отчетливо диффузионный режим окисления костры кислородом, выход ванилина в таких условиях по сравнению с теоретическим максимумом выхода ванилина в процессах окисления лигнинов снижается незначительно, менее чем на 20 %.

Литература

1. Варфоломеев С.Д., Мусеев И.И., Мясоедов Б.Ф. // Вестник РАН. 2009. 79, 7, 334-342. С. 595-604.
2. Линь А.А., Михайлов В.М. Поляков А.В. Аграрная Россия. 2016. №12. С. 32-35.
3. Perry J.H. //Chemical Engineers` Handbook. V2. 4 ed. P. 93.
4. Joshi J.B., Pandit A.B., Sharma M.M. // Chemical Engineering Science. 2012. 37(6), P. 813–844.

Синтез, особенности и применение высококонцентрированных гидрозолей серебра

С.А. Воробьев, М.Н. Лихацкий, А.С. Казаченко, Ю.Л. Михлин¹
(ИХХТ СО РАН)

yekspatz@ya.ru

Наночастицы (НЧ) серебра используются в таких областях, как катализ, биомедицина, 2D и 3D-печать, оптоэлектроника, нанофлюидика, аналитика и др. Области и масштабы применения НЧ непрерывно расширяются. Это требует крупномасштабного производства наночастиц с контролируемым размером, формой, составом и другими характеристиками путем использования недорогих и экологически чистых реагентов и технологий. Химический синтез металлических наночастиц в водных растворах получил наибольшее распространение, где используются восстановитель и органические лиганды, предотвращающие агрегацию и окисление коллоидных частиц. Данный подход обычно позволяет приготовить разбавленные коллоиды с концентрацией металлов порядка 0.1 г/л, что влечет за собой обработку и переработку или утилизацию больших объемов отработанных растворов. Кроме того, в синтезе могут быть использованы дорогие и токсичные реагенты или стабилизаторы с высокой молекулярной массой, которые необратимо блокируют поверхность частиц.

Уникальным исключением является простой метод синтеза гидрозолей серебра с концентрацией до 60 г/л, предложенный ученым Кэри Ли, где нитрат серебра восстанавливают водным раствором цитратного комплекса железа (II). Образующиеся наночастицы серебра с размером 6-15 нм показывают высокую коллоидную стабильность и могут быть многократно диспергированы после коагуляции электролитом. Несмотря на продолжительную историю и уникальность, эта система осталась практически неизученной. В литературе отсутствуют исчерпывающие данные о влиянии условий реакции на размер наночастиц и их стабильность. Методика синтеза Кэри Ли оставалась неизменной с момента ее разработки и практически не изучалось влияние условий реакции и постреакционных манипуляций на размер частиц.

Целью настоящего исследования была разработка методов синтеза однородных НЧ Ag, улучшающих чистоту и резко повышающих концентрацию коллоидов серебра, раскрывая роль различных параметров реакции и постсинтетических процедур.

¹ Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-73-00142 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН

Нами была собрана установка (рис. 1) для воспроизводимых условий синтеза (температура, скорость перемешивания, скорость и объем инъекции). С использованием установки было изучено взаимное влияние различных реакционных условий (около 1500 экспериментов). Полученные результаты обработаны с использованием регрессионного анализа и найдена относительная «сила» и направление влияния каждого параметра на систему. В результате были найдены условия для масштабного синтеза высокостабильных наночастиц с заданными параметрами и настраиваемым размером от 5 до 80 нм. Кроме того, оптимизация системы позволила почти в два раза снизить молярное отношение $\text{AgNO}_3 : \text{FeSO}_4 : \text{Na}_3\text{Cit}$ с 1,0 : 1,6 : 3,2 (в классическом подходе) до 1,0 : 1,0 : 1,5. Полученные в таких условиях гидрозоли заведомо были гораздо чище и содержали мономодальные частицы серебра с размером $4,99 \pm 0,06$ нм.

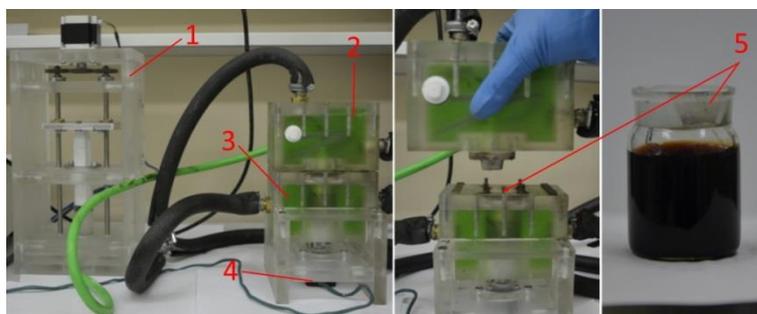


Рисунок 1. Внешний вид установки для синтеза наночастиц серебра при контролируемых условиях, содержащий: дозирующий блок – 1, термостатированный инъекционный – 2 и реакционный блоки – 3, магнитную мешалку – 4 и реакционную ячейку – 5

Было установлено, что присутствующие в гидрозоле загрязнения имеют самое сильное влияние на агрегативную стабильность и «растворимость» частиц Кери Ли. Поэтому нами было изучено влияние различных методов и условий очистки на степень очистки и процессы протекающие при этом. Полученные данные были также обработаны с использованием регрессионного анализа. В результате были предложены условия и методы, позволяющие максимально «глубоко» очистить золи, не вызывая деструкции и агрегации частиц. Методика заключалась в осаждении гидрозолей растворами Na_3Cit (0.3 M), фильтровании осадка через фильтр PTFE и далее редиспергировании частиц в деионизованной воде (операцию повторяли 3-4 раза). При использовании данного подхода удавалось получить в 8-10 раз более чистые образцы и избежать агрегации частиц в процессе очистки по сравнению с использованием других методов.

На основе полученных монодисперсных и «глубоко» очищенных частиц путем их пептизации в минимальном объеме деионизованной воды были получены гидрозоли серебра с рекордной концентрацией до 1000 г/л (рис. 2). По данным UV-VIS, DLS, XPS и TEM агрегация частиц в столь концентрированных растворах не наблюдалась, по крайней мере, на протяжении 3 недель. Все попытки разделения полученных монодисперсных

золей на фракции с использованием центрифугирования, электролитической коагуляции и электрофореза приводили к агрегации и деградации однородных по своим свойствам частиц.

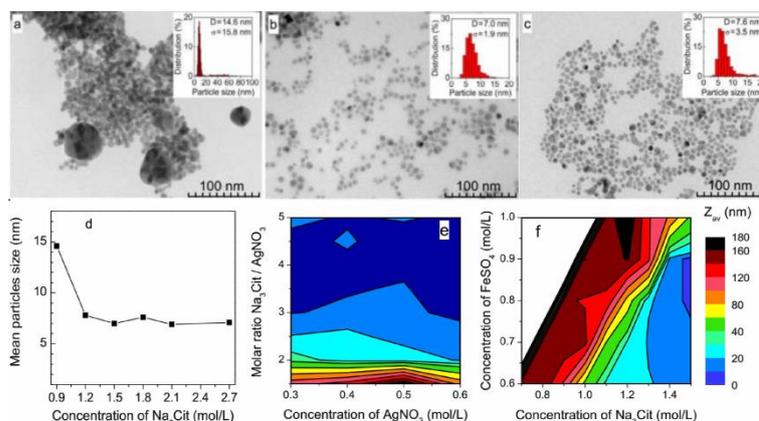


Рисунок 2. Микрофотографии ПЭМ, гистограммы распределения частиц по размерам (a-c) и (d) зависимость среднего диаметра от начальной концентрации тринатрийцитрата: (a) 0,9 М, (b) 1,5 М и (c) 1,8 М. Влияние (e) концентрации $AgNO_3$ и мольного отношения Na_3Cit к $AgNO_3$ и (f) концентраций Na_3Cit и $FeSO_4$ на средний гидродинамический диаметр Z_{av} частиц в гидрозолях

Анализ полученных гидрозолей и образцов на их основе методами DLS, измерения дзета-потенциала, NMR, UV-VIS-NIR, XPS, AES, TEM, FTIR и Raman показал, что на поверхности частиц адсорбирован не цитрат-ион, как было принято считать ранее, а продукт его частичного декарбоксилирования.

Очень высокая концентрация и стабильность полученных гидрозолей, вероятно, связана с низкой остаточной концентрацией ионов электролита. Следует отметить, что плотные гидрозоли SiO_2 , производились с 1950-х годов на основании работ P.G. Bird, который предложил удалять ионы щелочных металлов и других электролитов ионным обменом или сорбцией «насколько это возможно». Мы полагаем, что стабильность данных коллоидов может заключаться в отталкивающем эффекте гидрофильных сил, возникающих между слоями воды на поверхности наночастиц, которые все еще плохо изучены.

На основе полученных нами высококонцентрированных (до 1000 г/л) гидрозолей серебра были получены:

- субмикронные малиноподобные частицы состава Ag-Pt и другие структуры с содержанием благородных металлов
- композитные препараты с антибиотиками цефалоспоринового ряда, показавшие синергетическое усиление антибактериальной активности против *S. aureus* 25923 и *E. coli* 25922
- композиты СВМП с однородным распределением наночастиц по объему и содержанием серебра до 40% по массе.

О влиянии адсорбции электронейтральных реагентов на образование двойного электрического слоя твёрдых кислотных катализаторов

Голубков В.А.¹ (ИХХТ СО РАН)

golva322@gmail.com

В науке и промышленности известно множество химических реакций, протекающих в жидкой среде под воздействием кислотного катализа. В науке наблюдается интерес к замене гомогенных кислотных катализаторов на легко отделяемые от продуктов гетерогенные – твёрдые вещества, обладающие кислотными функциональными группами на своей поверхности [1].

Диссоциация поверхностных кислотных групп в водной среде с образованием двойного электрического слоя (ДЭС) является хорошо известным явлением (ионообменные мембраны), но роль ДЭС в катализе твёрдыми кислотами редко рассматривается в научной литературе. Тем не менее известно, что при гидратации сульфокислотной мембраны типа Nafion происходит полная диссоциация сульфогрупп [2]. Таким образом, ролью ДЭС в катализе твёрдыми кислотами в водной среде не следует пренебрегать, и изучение особенностей образования ДЭС в различных каталитических процессах является актуальной научной проблемой.

Адсорбция различных веществ на поверхности твёрдых электролитов часто приводит к изменениям в структуре ДЭС, в частности выражающиеся в изменении электрокинетического потенциала (ζ). Вполне очевидным является влияние потенциалообразующих ионов, в частности ионогенных ПАВ. Однако адсорбция электронейтральных веществ тоже часто влияет на ζ -потенциал. Хорошо известно, что адсорбция нейтральных полимеров и ПАВ способна как усилить (увеличить по абсолютной величине), так и ослабить ζ -потенциал, возможные причины этих явлений описаны в литературе [3–5].

Цель данной работы заключается в установлении взаимосвязи между адсорбцией реагентов на поверхности твёрдых кислот, вызванным за счёт этого изменением конфигурации ДЭС и особенностями кинетики нескольких каталитических реакций. Для этого измерен ζ -потенциал коллоидных форм $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и сульфоугля в воде в присутствии таких адсорбатов, как этилацетат и лактоза. Также проведён анализ литературных данных о гидролизе сложных эфиров и углеводов на этих твёрдых катализаторах.

¹ Научный руководитель: к.х.н. Тарабанько Николай Валерьевич

Фосфовольфрамат цезия получен смешением водных растворов CsCl и $H_3PW_{12}O_{40}$ в соответствующих соотношениях; в качестве коллоида отобран визуально прозрачный верхний слой жидкости после трёх суток отстаивания осадка. Сульфуголь (ГОСТ 5696-74) подготовлен последовательной промывкой в горячих водной щёлочи, соляной кислоте и в кипящей воде до нейтральной реакции; коллоидный раствор получен воздействием ультразвука на взвесь частиц угля в воде (90 кДж на 30 мл). ζ -потенциал измерялся с помощью прибора Malvern Zetasizer ZS.

В Табл. 1 приведены данные о ζ -потенциале коллоидных твёрдых кислот. Фосфовольфрамат демонстрирует резкое усиление потенциала в присутствии этилацетата, но добавка лактозы на потенциал влияет слабо. Это согласуется с литературными данными о том, что фосфовольфрамат обладает гидрофобной поверхностью и не склонен к адсорбции полярных веществ [1]. Усиление ζ -потенциала, вероятно, связано со снижением диэлектрической проницаемости приповерхностного слоя из-за замены воды на менее полярный этилацетат. Следует отметить, что это усиление потенциала свидетельствует о повышении концентрации протонов в диффузном слое, а это является благоприятным фактором для химических реакций, имеющих кинетический порядок по протону выше единицы.

Таблица 1. Экспериментальные данные о ζ -потенциале коллоидных твёрдых кислот в воде в присутствии электронейтральных органических веществ. Фоновый электролит: 1 мМ HCl

Твёрдая кислота	Адсорбат (концентрация в растворе)	ζ -потенциал, мВ
$Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$	нет	-59,3
	этилацетат (100 мМ)	-83,9
	лактоза (100 мМ)	-52,4
сульфуголь	нет	-40,8
	этилацетат (100 мМ)	-21,2
	лактоза (40 мМ)	-25,0
	лактоза (100 мМ)	-14,8

Напротив, адсорбция любого из испытанных веществ на сульфугле ослабляет его ζ -потенциал. Этот эффект проявляется даже при низкой концентрации адсорбата, т.е. его невозможно связать с механическим отдалением плоскости скольжения из-за наличия крупной адсорбционной оболочки (данный эффект обычно проявляется при толщине адсорбционного слоя порядка десяти нанометров [5]). Наиболее правдоподобным представляется снижение степени диссоциации сульфогрупп из-за усиления электростатического притяжения сульфонат-аниона и протона при замене воды в приповерхностном слое на менее полярные вещества. Отличие от

поведения фосфовольфрамата заключается в том, что последний является весьма сильной кислотой по сравнению с сульфоновой [6] в соответствии с сильной делокализацией отрицательного заряда аниона по крупному гетерополианиону.

В Табл. 2 даётся сравнение литературных данных [7] о каталитической активности двух родственных кислотных катализаторов в водной среде – гомогенной $H_3PW_{12}O_{40}$ и твёрдого $CS_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ в отношении гидролиза сложных эфиров. Во всех случаях твёрдая кислота проявляет более высокую активность в расчёте на один протон, но преимущество твёрдой кислоты особенно заметно в случае более крупных и гидрофобных молекул циклогексилацетата и *o*-толилацетата. В рамках полученных данных о ζ -потенциале твёрдого фосфовольфрамата такое преимущество можно объяснить более высокой способностью более гидрофобного эфира к адсорбции; а поскольку адсорбция вызывает концентрирование диффузного слоя (см. выше), соответственно возрастает и каталитическая активность.

Таблица 2. Литературные данные по гидролизу сложных эфиров в воде с кислотными катализаторами [7]. Температура 353 К, объём воды 60 мл, масса катализаторов 0,5 г

Эфир (его количество в реакторе)	Скорость реакции (на один протон), ммоль _{эфир} · моль _{протон} ⁻¹ · мин ⁻¹	
	$H_3PW_{12}O_{40}$ (раствор)	$CS_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ (твёрдый)
Этилацетат (16 ммоль)	70,4	200,1
Циклогексилацетат (4 ммоль)	5,7	35,3
<i>Орто</i> -толилацетат (4 ммоль)	5,6	71,3

Таблица 3. Литературные данные по гидролизу целлюлозы в воде с кислотными катализаторами [8]. Температура 453 К, продолжительность 7 часов, количества катализатора и механоактивированной микрокристаллической целлюлозы 10 г/л, перемешивание 1500 об/мин.

Наименование катализатора	Общее количество кислых групп, ммоль/г	Доля сульфогрупп от общей кислотности, %	ТОФ в расчёте на общее количество кислых групп, ч ⁻¹
C-O	0,28	0	7,60
C-O-S200	0,49	12	5,42
C-S200	0,40	30	5,00
C-S150	0,32	56	4,82
C-S80	0,14	71	3,67

В табл. 3 приведены литературные данные о каталитической активности окисленных и сульфированных углей в отношении гидролиза

целлюлозы. Заметно, что наибольшей активностью в расчёте на одну кислую группу (TOF) обладает окисленный уголь, а модификация угля сульфогруппами не приводит к пропорциональному увеличению активности. Тем не менее, сравнение кинетических параметров гидролиза целлобиозы гомогенной серной кислотой и модельным соединением окисленных углей (фталевой кислоты) показывает преимущество серной кислоты перед фталевой (псевдоконстанты скоростей первого порядка при 443 К равны 0,54 с⁻¹ [9] и 0,18 с⁻¹ [10], соответственно). Такое расхождение активностей сульфогрупп в растворе и на твёрдой поверхности можно объяснить описанным выше подавлением диссоциации сульфогрупп при адсорбции целлоолигосахаридов, образующихся на начальном этапе гидролиза целлюлозы. Таким образом, сульфогруппы оказываются неспособны оказать каталитическую активность, соответствующую свободному протону в растворе.

Описанные результаты показывают, что адсорбция электронейтральных реагентов на поверхности твёрдых кислотных катализаторов способна по-разному влиять на их ДЭС в водной среде в зависимости от природы кислоты и адсорбата. Имеющиеся данные позволяют считать, что эти изменения в концентрации диффузного слоя протонов могут непосредственно влиять на каталитическую активность твёрдой кислоты.

Литература.

1. Okuhara T. // Chemical Reviews. 2002. Vol. 102, № 10. P. 3641–3666.
2. Iwamoto R. et al. // The Journal of Physical Chemistry B. 2002. Vol. 106, № 28. P. 6973–6979.
3. Brooks D.E., Seaman G.V.F. // Journal of Colloid and Interface Science. 1973. Vol. 43, № 3. P. 670–686.
4. Brooks D.E. // Journal of Colloid and Interface Science. 1973. Vol. 43, № 3. P. 687–699.
5. Tadros T.H. F. // Theory and Practice of Emulsion Technology. 1976. P. 281–299.
6. Alsalme A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. // Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 349, № 1–2. P. 170–176.
7. Kimura M., Nakato T., Okuhara T. // Applied Catalysis A: General. Elsevier BV, 1997. Vol. 165, № 1–2. P. 227–240.
8. Gromov N.V. et al. // Topics in Catalysis. 2018. Vol. 61, № 18. P. 1912–1927.
9. Timell T.E. // Canadian Journal of Chemistry. 1964. Vol. 42, № 6. P. 1456–1472.
10. Kobayashi H. et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. Vol. 119, № 36. P. 20993–20999.

Методы получения и свойства 2,4,6-тринитрорезорцина

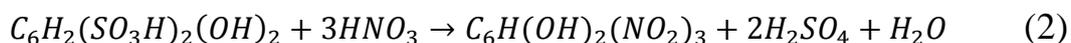
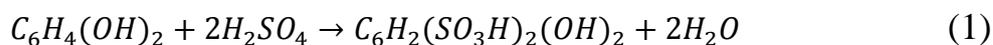
Зосько Н.А.¹ (ИХХТ СО РАН)

rtkm.1@mail.ru

2,4,6 – тринитрорезорцин (стифниновая кислота) представляет собой однородный кристаллический порошок с окраской от розового, жёлтого до коричневого цвета. Является мощным бризантным веществом, мощность которого сравнима с тротилом или превосходит его за счёт химического строения. Проявляет сильные кислотные свойства, сравнимые с тринитрофенолом, способен образовывать соли с тяжёлыми металлами с образованием высокочувствительных взрывчатых веществ. Является важнейшим сырьём для получения тринитрорезорцината свинца, который в свою очередь применяется во многих воспламенительных составах и средствах детонирования [1].

В России нашли применение два промышленных способа получения стифниновой кислоты.

Первый способ состоит в предварительном сульфировании резорцина с последующим нитрованием его кислотной смесью (87% HNO₃ и 7,5% H₂SO₄). Метод получения может быть описан следующими уравнениями реакции (1 и 2) [2].



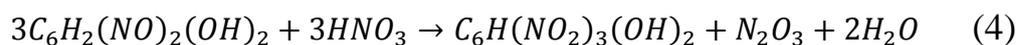
Получение стифниновой кислоты по данному методу характеризуется следующими недостатками:

- Большая длительность одной технологической операции
- Высокие затраты на энергию
- Серная кислота в отходах и большой объём отходов
- Высокая опасность протекающих процессов.

Второй метод получения состоит в нитрозировании резорцина с последующим окислительным нитрованием [3]. Второй метод получения стифниновой кислоты описывается уравнениями 3 и 4:



¹ Научный руководитель: к.х.н. Пехотин Константин Владимирович



Способ имеет один, но крупный, основной недостаток – высокая опасность отходящих нитрозных газов производства и промежуточного нитрозосоединения.

Наиболее выгодным вариантом промышленного получения стифниновой кислоты является метод получения через динитрозосоединение с последующим окислительным нитрованием. Он наиболее выгоден в экономическом плане и более безопасен в плане протекающих процессов, однако, следует уделять большое внимание защите персонала от вредного воздействия нитрозных газов и полупродуктов реакции.

Получение стифниновой кислоты по второму способу представлено на рисунке 1.

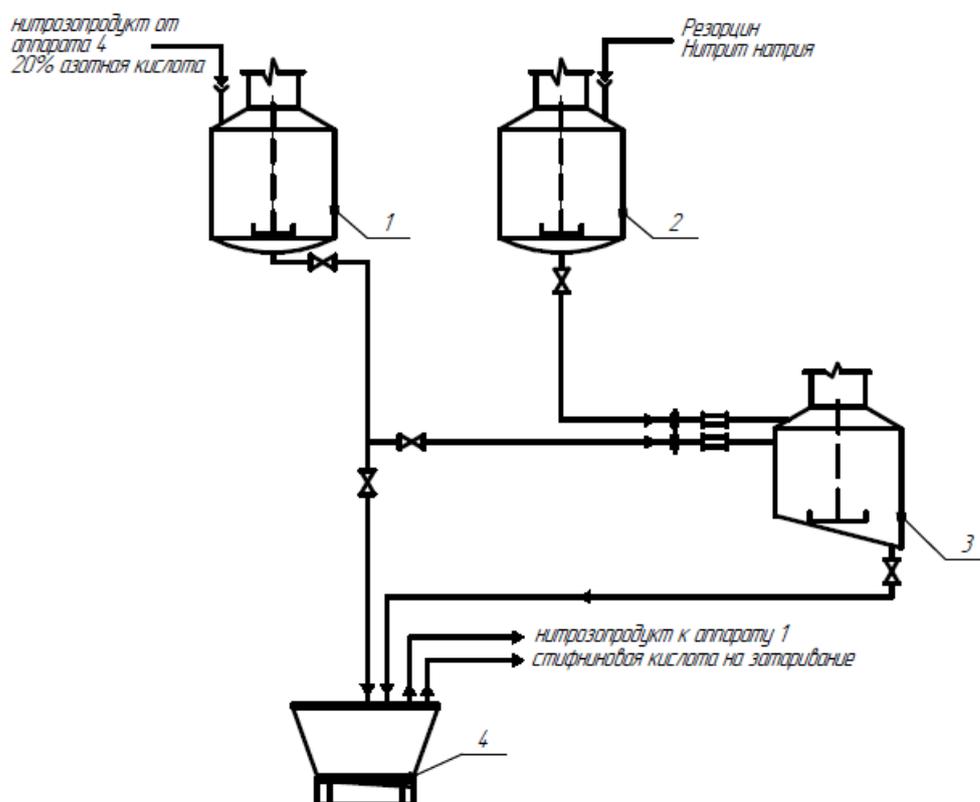


Рисунок 1. Принципиальная схема получения стифниновой кислоты

Процесс получения стифниновой кислоты состоит из двух стадий: на первой стадии готовятся два раствора. Первый представляет собой раствор резорцина и нитрита натрия и готовится в разбавителе (аппарат 2), второй – 20% азотная кислота в натраторе (аппарат 1). Первая стадия процесса заканчивается в буферном аппарате (аппарат 3), куда одновременно дозируются растворы №1 и №2. После окончания дозировки нитрозопродукт отфильтровывается на вакуум-воронке (аппарат 4) и поступает на вторую стадию к нитратору (аппарат 1). На второй стадии нитратор (аппарат 1) предварительно заполняется 20% азотной кислотой, в которую дозируется нитрозопродукт. По окончанию второй стадии готовая стифниновая кислота

отфильтровывается на вакуум-воронке (аппарат 4) до влажности 20% и затаривается в мешкотару для передачи на дальнейшую переработку.

Дальнейшее развитие этого метода предусматривает разработку технологии и оборудования, полностью исключающих присутствие человека при ведении технологического процесса.

Литература.

1. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е. Ю. Орлова. – Ленинград: «Химия». - 1973. – 688с. – Текст: непосредственный.
2. Багал Л. И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ / Л. И. Багал. – Москва: «Машиностроение». – 1975. – 456с. – Текст: непосредственный.
3. Регламент технических процессов получения стифниновой кислоты: (ТР 07511608-106-2018): официальное издание: введён в действие 24.05.2018. - Бийск: ФКП «Бийский олеумный завод», 2018. - 193с. – Текст: непосредственный.

Испытание Ru-содержащих катализаторов в процессе экстракционно-каталитической обработки коры сосны

*Ионин В.А.¹, Веприкова Е.В., Скрипников А.М., Казаченко А.С., Таран О.П.
(ИХХТ СО РАН)*

ionin.va@icct.krasn.ru

Проблема утилизации кородревесных отходов относится к числу наиболее актуальных для Сибири, так как существующие методы переработки древесины приводят к потерям до половины биомассы, что говорит о низком технологическом уровне процессов деревообработки, вследствие чего сложилась тенденция накопления кородревесных отходов на предприятиях лесоперерабатывающих комплексов. В последние десятилетия выполнен большой объем исследований, направленных на разработку методов получения из коры продуктов с высокой добавленной стоимостью [1 - 6].

Цель данной работы – разработка фундаментальных научных основ экологически чистой интегрированной экстракционно-каталитической технологии переработки кородревесных отходов деревообрабатывающих производств Красноярского края в продукты с высокой добавленной стоимостью с применением принципов механической активации растительного сырья.

Из литературных источников известно [5,6], что активация растительной биомассы часто приводит к гидролитическому расщеплению сырья, а, следовательно, и переводу части веществ из связанного состояния в свободное. Однако нам не удалось найти достоверных сведений о влиянии использованных нами методов активации на химический состав коры сосны. Для исследования влияния методов активации на выходы и состав экстрактивных веществ были выбраны образцы коры после механической обработки в барабанной мельнице 1 час (МХА) и образец, активированный методом взрывного автогидролиза при давлении 1,0 МПа (ВАГ). Для сравнения использован образец исходной измельченной коры.

Для выделения экстрактивных смолистых веществ из исходной и механически активированной коры сосны в качестве растворителя использовали гексан. Проведено изучение влияния времени экстракции в интервале 4-16 ч на выходы экстрактов, а также оптимизация этого параметра. Результаты экстракции в гексане с последующим выделением β -ситостерина с помощью процессов омыления и количественно

¹ Научный руководитель: д.х.н., проф. РАН Таран Оксана Павловна

определенного с использованием методов ГЖХ для всех использованных в работе образцов коры суммированы в таблице 1. Для полученных веществ также была проведена регистрация ИК-спектров (рисунок 1).

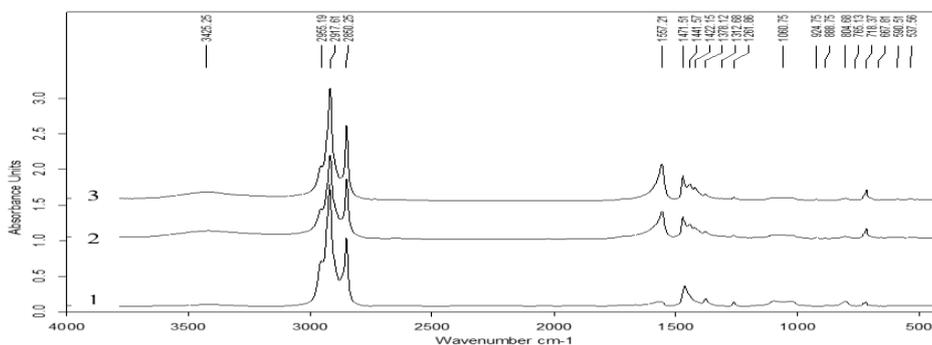


Рисунок 1. ИК-спектр β -ситостерина, выделенного из исходной коры сосны (1) и продуктов ее активации (2, 3): 2 – активация взрывным автогидролизом при следующих условиях: 120 °С, время 30 с, давление водяного пара 1,0 МПа; 3 – активация в барабанной мельнице в течение 1ч.

Таблица 1. Выход β -ситостерина в результате омыления с использованием спиртовых растворов едкого натрия для образцов коры сосны

Образец	Навеска	Время экстракции в гексане, ч	Концентрация спиртового раствора едкого натрия, н	Выход β -ситостерина, мг	Выход β -ситостерина, %*
ИСХ	12,96	4	0,5	1,137	0,009
ИСХ	12,96	4	1,0	1,036	0,008
ИСХ	12,96	8	0,5	4,377	0,034
ИСХ	12,96	8	1,0	1,384	0,011
ИСХ	12,96	16	0,5	3,264	0,025
ИСХ	12,96	16	1,0	2,316	0,018
ВАГ	12,97	4	0,5	3,037	0,023
ВАГ	12,97	4	1,0	0,842	0,006
ВАГ	12,97	8	0,5	10,068	0,078
ВАГ	12,97	8	1,0	4,938	0,038
ВАГ	12,97	16	0,5	2,319	0,018
ВАГ	12,97	16	1,0	4,689	0,036
МХА	11,02	4	0,5	1,462	0,013
МХА	11,02	4	1,0	1,352	0,012
МХА	11,02	8	0,5	3,924	0,036
МХА	11,02	8	1,0	2,364	0,021
МХА	11,02	16	0,5	2,124	0,019
МХА	11,02	16	1,0	0,542	0,004

*- от массы навески

Как следует, активация заметно увеличивает как скорость экстракции, так и выходы смолистых веществ. Особенно существенно увеличиваются выходы в случае активации ВАГ (более чем в 2 раза), что, очевидно, вызвано уменьшением размера частиц образцов, появлением макропор и, как следствие, увеличением поверхности контакта образца с растворителем. Выход экстрактивных смолистых веществ достиг максимальных значений в случае использования в качестве сырья образца коры, обработанного

методом взрывного автогидролиза, и составил 3,63, 8,28% и 9,23 мас. % для 4, 8 и 16 часов обработки гексаном, соответственно.

Параллельно, на основе УМ Сибунит-4 приготовлена серия катализаторов, различающихся по кислотности, размерам гранул и содержанию активного компонента (1 и 3 % Ru). Катализаторы исследованы методами ПЭМ, адсорбции N₂, РФЭС и рН_{ТНЗ}. Установлено, что по мере повышения температуры окислительной обработки носителя, происходит образование поверхностных кислородсодержащих функциональных групп, ответственных за улучшенное распределение Ru. Наличие кислородсодержащих поверхностных групп подтверждается методами РФЭС, рН_{ТНЗ}.

Изучено влияние бифункциональных катализаторов, содержащих нанодисперсные частицы рутения (1 и 3 мас.%) на окисленном при 450 °С мезопористом графитоподобном углеродном носителе Сибунит, на выход и состав продуктов в процессах гидрирования коры сосны в среде субкритического этанола при температуре 225 °С.

В процессе некаталитического гидрирования коры сосны степень превращения коры составляет 34.8 мас.%, выход жидких продуктов – 17.8 мас.%, твердого продукта – 65.2 мас.%. Степень превращения коры в присутствии лучшего катализаторов 1 мас.% Ru/C возрастает до 56,6 мас.%, выход жидких продуктов – до 29,0 мас.%, а выход твердого продукта снижается до 44.2 мас.%. При этом выход газообразных продуктов возрастает более чем в 2 раза вследствие интенсификации на кислотных и металлических центрах катализатора реакций декарбоксилирования, декарбонилирования и гидрокрекинга с выделением CO₂, CO и CH₄.

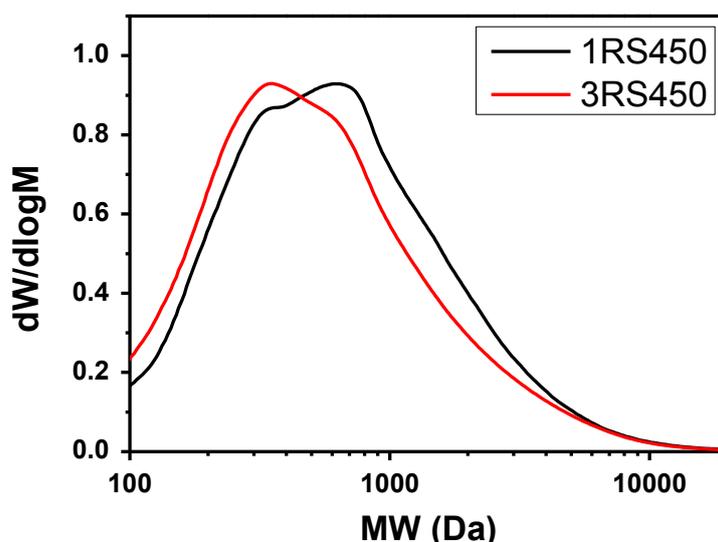


Рисунок 2. Кривые молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных при гидрировании коры сосны в присутствии 1% и 3% Ru/C

Присутствие катализатора в реакционной среде интенсифицирует процесс гидрогенолиза лигнина входящего в состав коры. Анализ

молекулярно-массового распределения (рисунок 2) показал, что в процессе некаталитического гидрирования образуются олигомерные соединения. В присутствии катализатора наблюдается снижение средней молекулярной массы в сторону преимущественного образования мономеров и димеров. Анализ жидких продуктов методом ГХ-МС показал, что основными продуктам являются пропилгваякол и этилгваякол с максимальными выходами 36,0 и 14,7 мас. %, соответственно.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ККФН (проект No 19-43-240011). Авторы выражают признательность сотрудникам ИХХТ СО РАН, задействованным в данной работе. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Литература.

1. *Krasutsky, P.*, Birch Bark Research and Development. Natural product reports, 2007. 23: p. 919-42.
2. *Li, B.*, et al., Preparation and Characterization of Bark-derived Phenol Formaldehyde Foams. RSC Adv., 2016. 6.
3. *Tai, K.*, et al., Effect of β -sitosterol on the curcumin-loaded liposomes: Vesicle characteristics, physicochemical stability, in vitro release and bioavailability. Food Chemistry, 2019. 293: p. 92-102.
4. *Wusigale, L. Liang, and Y. Luo*, Casein and pectin: Structures, interactions, and applications. Trends in Food Science & Technology, 2020.
5. *Дейнеко И.П., Д.И.В., Белов Л.П.*, Исследование химического состава коры сосны Химия растительного сырья, 2007. 1: p. 19-24.
6. *Кузнецов Б.Н., Л.В.А., Кузнецова С.А.*, Химические продукты из древесной коры. 2012.

Исследование процесса цементации благородных металлов из солянокислых сред в присутствии нитрат и сульфат ионов

Казакевич Д.А.¹ (ИХХТ СО РАН)

Dimkakazakevich1996@gmail.com

Вопрос извлечения благородных металлов из промпродуктов основных технологических цепочек аффинажных предприятий будет актуален всегда. Наиболее простым, дешевым и эффективным способом извлечения небольших количеств благородных металлов из растворов от выщелачивания рассматриваемых промпродуктов является способ цементации железным порошком.[1]

Известно, что в водных растворах минеральных кислот аквазированные ионы металлов платиновой группы могут образовывать устойчивые комплексные соединения с анионной составляющей раствора, но эти факторы не учитываются при выделении металлов платиновой группы из этих растворов. Однако образование этих комплексных соединений усложняет задачу извлечения металлов из раствора, так как образуемые комплексы обладают высокой кинетической устойчивостью, а при добавлении в систему восстановителя, например железного порошка, степени окисления центральных атомов оксианионных лигандов снижаются, тем самым кинетическая устойчивость комплекса возрастает еще больше, и восстановитель расходуется не на выделение металлов платиновой группы, а например на восстановление азота (в присутствии нитрат ионов) и серы (в присутствии сульфат ионов). Так же образующаяся в процессе цементации чернь металлов платиновой группы может катализировать процессы восстановления азота и серы.[2]

Целью настоящего исследования является изучение процессов цементации благородных металлов из водных растворов минеральных кислот с различным анионным составом. Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- изучение влияния анионного состава растворов на процесс цементации
- изучение воздействия температуры, рН, восстановителя на процесс цементации
- изучение влияния кислорода в атмосфере на процесс цементации

На рисунках 1-3 представлены графики с коэффициенты распределения при цементации благородных металлов из солянокислого раствора железным порошком в присутствии нитрат (0.23 Моль/л) и сульфат (0.14 Моль/л) ионов

¹ Научный руководитель: к.х.н. Калякин Сергей Николаевич

в сравнении с цементацией из чистого солянокислого раствора с благородными металлами.

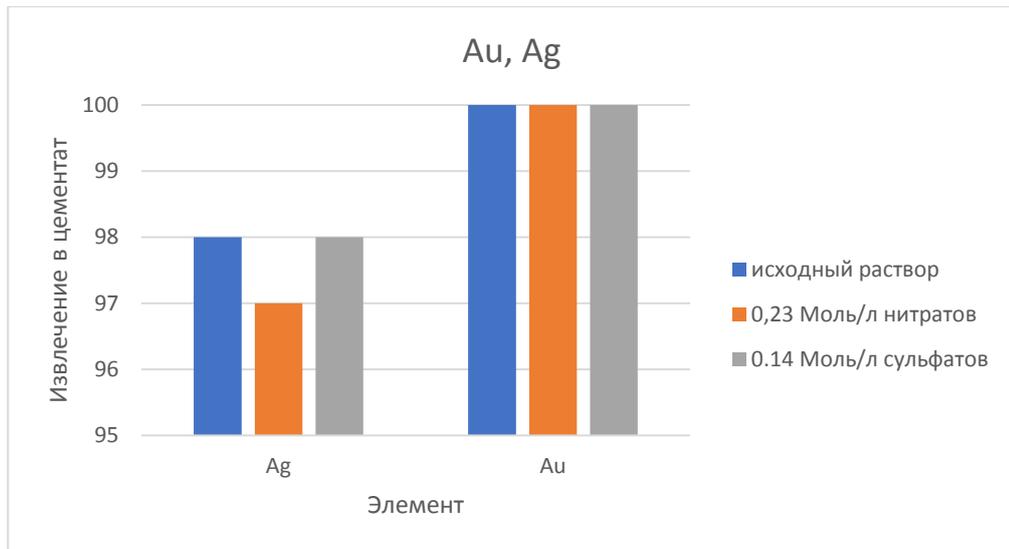


Рисунок 1. Извлечение Au, Ag в цементат

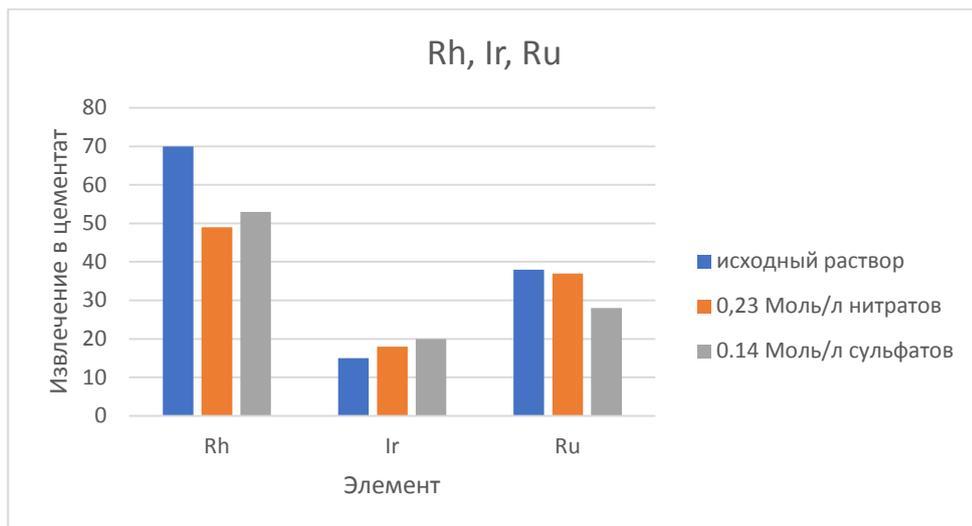


Рисунок 2. Извлечение Rh, Ir, Ru в цементат

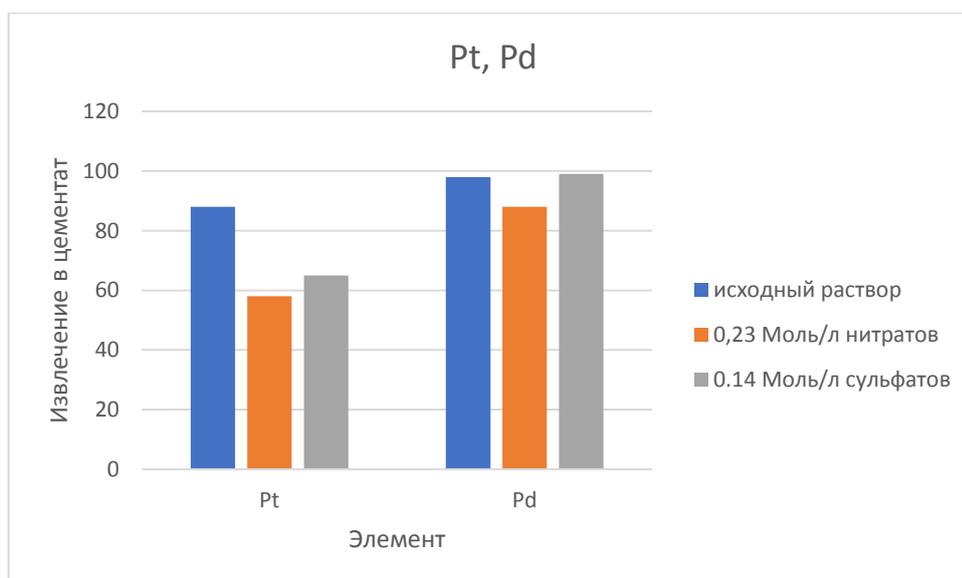


Рисунок 3. Извлечение Pt, Pd в цементат

Из представленных графиков видно, что присутствующий в системе нитрат и сульфат ион не оказывает никакого влияния на цементацию Au и Ag из раствора. На цементацию Pt и Pd в большей степени оказывает влияние нитрат ион нежели сульфат, однако на цементацию Pd сульфат ион не оказал никакого влияния в отличие от Pt. Rh хуже всего зацементировался при избытке нитрат иона, но сульфат ион так же оказал влияние на коэффициент извлечения в цементат. Ir показал стабильно низкое извлечение в цементат независимо от анионного состава раствора. Ru хуже всего перешел в цементат при избытке сульфат иона.

Представленные данные показывают присутствие вышеописанных проблем способных возникнуть при извлечении металлов платиновой группы. Анионный состав растворов оказывает влияние на процесс выделения их из раствора.

Литература

1. Пат. 2204620С2 РФ. Способ переработки осадков на основе оксидов железа, содержащих благородные металлы / Ю.А. Сидоренко, Л.К. Герасимова, Э.В. Мальцев, А.В. Москалев, Опубл. 20.05.2003.
2. *Никольский Б.П., Рабинович В.А* // Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы, Химия, Москва – Ленинград, 1965г.

Изучение динамики взаимодействия пузырька воздуха с поверхностями сульфидных минералов и модельных субстратов с применением сверхскоростной съёмки

Карачаров А.А. (ИХХТ СО РАН)

karacharov@icct.ru

Флотационное обогащение является одним из наиболее крупнотоннажных промышленных процессов, основанным на контрастности свойств поверхности минералов. Для увеличения флотуемости сульфидных минералов используют различные собиратели, чаще всего ксантогенаты и дитиофосфаты [1]. Ключевым процессом в пенной флотации является взаимодействие пузырька воздуха с частицей минерала. Между тем, остаётся не выясненным вопрос, каким образом адсорбция коллекторов влияет на данный процесс; не ясна также роль в этом процессе наноразмерных поверхностных газовых структур (нанопузырьков), которые могут играть ключевую роль в процессах разрыва плёнки воды и прикрепления макропузырька к твёрдой поверхности, а также его отрыва от неё [2].

В наших работах было показано, что обработка поверхности сульфидных минералов растворами собирателей сама по себе способна вызвать образование нанопузырьков [3]. Наиболее подходящим методом изучения быстротекущих процессов является метод сверхскоростной съёмки. Однако большинство работ с использованием данного метода были выполнены с использованием в качестве субстратов модельных объектов (высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), SiO_2 , тефлон, слюда и др.).

Цель настоящей работы - изучение с помощью сверхскоростной съёмки особенностей взаимодействия всплывающего пузырька воздуха с природными (галенит, сфалерит, пирит) и модельными (ВОПГ, SiO_2 , золотая фольга) субстратами до и после их модификации растворами н-бутилксантогената калия и эмульсией дибутилксантогена.

В работе использовали природный галенит (PbS) одного из малых месторождений Таймыра, сфалерит (ZnS) Жайремского месторождения, (Казахстан) и пирит (FeS_2) Озёрного месторождения. Для обновления поверхности пластинки минералов перед каждым экспериментом шлифовали на мелкозернистой наждачной бумаге с последующим промывом деионизованной водой и протиранием безворсовой салфеткой.

В качестве модельных субстратов использовали: ВОПГ (НТ-МДТ, Москва), пластины кремния, покрытые слоем SiO_2 и золотая фольга.

Раствор н-бутилксантогената калия (КВuX) готовили с использованием коммерческого реагента (95% чистоты), очищенного перекристаллизацией в

ацетоне. Синтез водных эмульсий дибутилдиксантогената (Bu_2X_2) проводили, путем окисления $KBuX$ элементарным йодом в водном растворе.

Для модификации поверхности, очищенные пластины погружали либо в 0,1 ммоль/л водный раствор $KBuX$ на 10 мин, либо в эмульсию Bu_2X_2 на 1 мин, затем ополаскивали водой. Для активации пластинку сфалерита, перед её контактом с растворами собирателей, помещали на 10 мин в 0,1 мМ раствор $CuSO_4$.

Взаимодействие погруженной поверхности с пузырьком воздуха было изучено с использованием высокоскоростной видеокамеры CP70-1-M-1000 (Optronis, Германия) со скоростью 4087 кадров/с и измерений (статических и динамических) краевых углов на оптическом анализаторе ОСА 15ЕС (DataPhysics, Германия). В экспериментах определяли время закрепления пузырька к поверхностям субстратов, скорость роста диаметра границы раздела газ (воздух)-твёрдое тело (г.-т.), а также анализировали роль предварительной сорбции ПАВ на динамику данных процессов.

Процесс прикреплению пузырька воздуха к поверхности субстрата включает несколько стадий: 1) приближение пузырька к твёрдой поверхности без разрыва плёнки воды (Рис. 1.а), 2) разрыв плёнки воды и образование т.н. шейки (закрепление пузырька) (Рис.1б), 3) рост области контакта пузырёк-субстрат (Рис.1 б-г)).

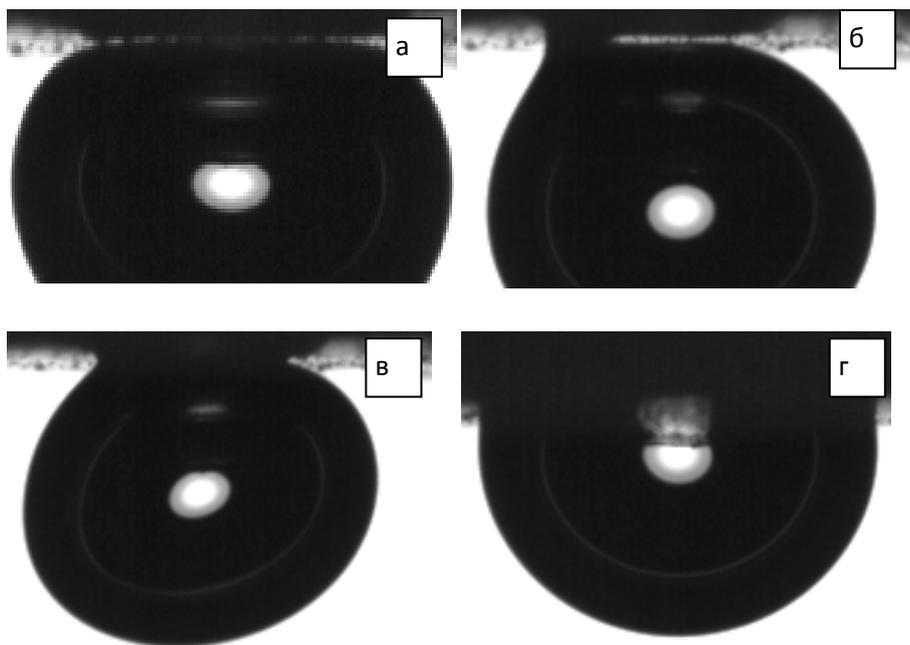


Рисунок 1. Типичные стадии взаимодействия всплывающего пузырька с поверхностью пластины галенита после её контакта с 10 мМ р-ром бутилксантогената калия

Согласно данным по кинетике прилипания пузырька воздуха к пластинам минералов (Табл.1), включающей разрыв смачивающей пленки и последующее «осушение» поверхности, время прилипания миллиметрового пузырька воздуха к немодифицированным поверхностям составляло 20-

150 мс для гидрофобных ВОПГ, пирита, золота, а на галените и сфалерите прилипания не происходило.

Таблица 1. Времена прилипания всплывающего пузырька воздуха к исследуемым поверхностям

Образец	Время прорыва плёнки воды, мс						
	SiO ₂	НОПГ	PbS	ZnS	ZnS_Cu	Пирит	Au
Исходный	198,8	53,5	по	по	по	235,7	99,8
КВuX 0,1mM	84,3	1,4	1,5	по	53,3	118,3	20,8
КВuX 10mM	165,7	94,7	106	по	84,6	22,3	<1
Bu ₂ X ₂	14,3	21,3	<1	25,7	117,8	<1	<1

После обработки раствором 0.1 mM КВuX время сокращалось до 2-3 мс на ВОПГ и галените, 20 мс на золоте. Время неожиданно опять увеличивалось почти на порядок при повышении концентрации собирателя до 10 mM КВuX для более гидрофобных ВОПГ, пирита, галенита, но продолжало уменьшаться для золота (<1 мс). Действие 1 mM эмульсии Bu₂X₂ вызывало практически мгновенное, менее 1мс, прилипание пузырька к поверхности пирита, галенита и золота, и сокращало время прилипания пузырька к SiO₂ до 14 мс, и даже вызывало закрепление пузырька на неактивированной поверхности сфалерита.

Поведение ZnS отличается от других сульфидов. Разрыв плёнки воды не наблюдали, например, для исходного, после шлифовки, а также после действия ксантогената, или активированного ZnS, не обработанного ксантогенатом. Только после обработки активированного минерала растворами ксантогената или эмульсией диксантогена происходит разрыв плёнки воды за 40-150 мс. Отметим, что аналогично ведет себя пленка ZnS, то есть примесь железа или иные особенности состава и строения минерала не являются причиной гидрофильности. Предполагаем, что такое поведение объясняется особенностями электронной структуры поверхностного слоя ZnS, возможно, отрицательным зарядом металлдефицитной поверхности, образующейся при окислении.

Для большинства гидрофобизированных собирателем минералов после разрыва пленки воды (несколько миллисекунд) происходит медленное, в течение десятков секунд, увеличение площади границы минерал – пузырек воздуха за счет удаления воды (Рис.2). Существование медленного «дренажа», вероятно, связано с диффузией газов в пузырек воздуха, в том числе из соседних поверхностных газовых структур, и, видимо, является одним из признаков их присутствия.

В случае сорбции Bu₂X₂ на полученных зависимостях (Рис.2) наблюдается предпик, связанный с прорывом и закреплением пузырька в момент его первого касания поверхности, когда он обладает ещё достаточной кинетической энергией для последующего отдаления от поверхности с уменьшением площади контакта г.-т., но уже без отрыва от неё.

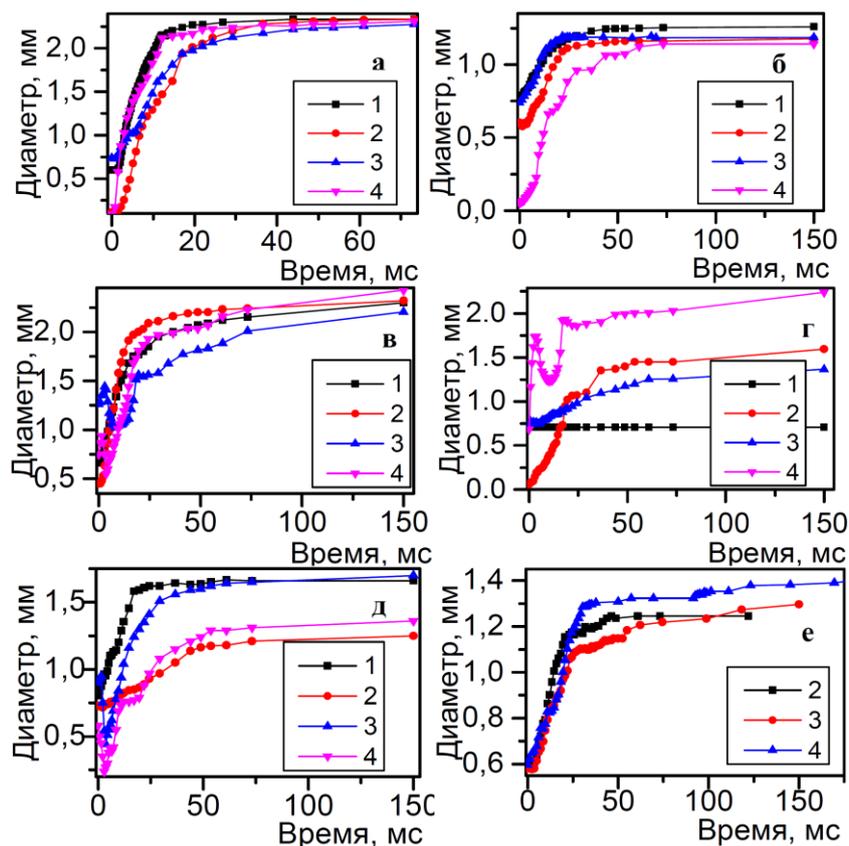


Рисунок 2. Динамика изменения диаметра границы раздела пузырёк воздуха - поверхность субстрата от времени: ВОПГ (а), SiO₂ (б), золотая фольга (в), галенит (г), пирит (д), сфалерит после активации медью (е). 1 – исходная поверхность субстратов без обработки; 2 – после 10 мин контакта с раствором КВиХ концентрацией 0,1мМ; 3 – после 10 мин контакта с раствором КВиХ концентрацией 10мМ; 4 – после 60 с. контакта с эмульсией бутилдиксантогената концентрацией 1мМ

Литература

1. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. // М.: Руда и металлы. 2008. 272 с.
2. Xinga Y., GuibX., Pand L., Pinchasik B.-P. et al // Advances in Colloid and Interface Science. 2017, V. 246, P. 105–132.
3. Mikhlín Y.L., Karacharov A.A., Likhatskii M.N. // Int. J. Miner. Proc. 2015. V. 144, P. 81–89.

Получения и свойства тринитрорезорцината свинца

Канаева С.Н.¹ (ИХХТ СО РАН)

Sveta0480@inbox.ru

Тринитрорезорцинат свинца (ТНРС) ($C_6H(NO_2)_3O_2Pb \cdot H_2O$)—это средняя свинцовая соль стифниновой кислоты, содержащая кристаллизационную воду. Безводный ТНРС крайне чувствителен к искре, поэтому практически не применяется [1].

Чистый ТНРС представляет собой кристаллическое вещество от золотисто-желтого до темно-красного цвета. При обычных условиях хранения не претерпевает изменений. Не гигроскопичен, малорастворим в воде и органических растворителях, минеральные кислоты и растворы едких щелочей разлагают ТНРС до стифниновой кислоты и соответствующих соединений свинца. С металлами не взаимодействует. Углекислота на ТНРС не действует. ТНРС в обычных условиях снаряжения не способен вызвать детонацию бризантных взрывчатых веществ (ВВ), т.е. является псевдоинициирующим ВВ. Он чувствителен ко всем видам простого начального импульса. ТНРС способен электризоваться, т.е. чувствителен к статическому электричеству, что определяет некоторые особенности его получения.

Способ получения ТНРС описан следующим уравнением реакции (1):



Получение ТНРС имеет свои особенности. Непосредственное получение ТНРС из стифниновой кислоты и нитрата свинца практически невозможно по двум причинам:

1. плохая растворимость стифниновой кислоты в воде;
2. разложение ТНРС, выделяющейся в результате реакции HNO_3 .

В связи с этим проводится предварительный перевод стифниновой кислоты в хорошо растворимую магниевую соль. Затем образующаяся соль взаимодействует с нитратом свинца с образованием ТНРС и нитрата магния. Принципиальная технологическая схема получения ТНРС представлена на рисунке 1.

¹ Научный руководитель: к.х.н. Остапович Алексей Михайлович

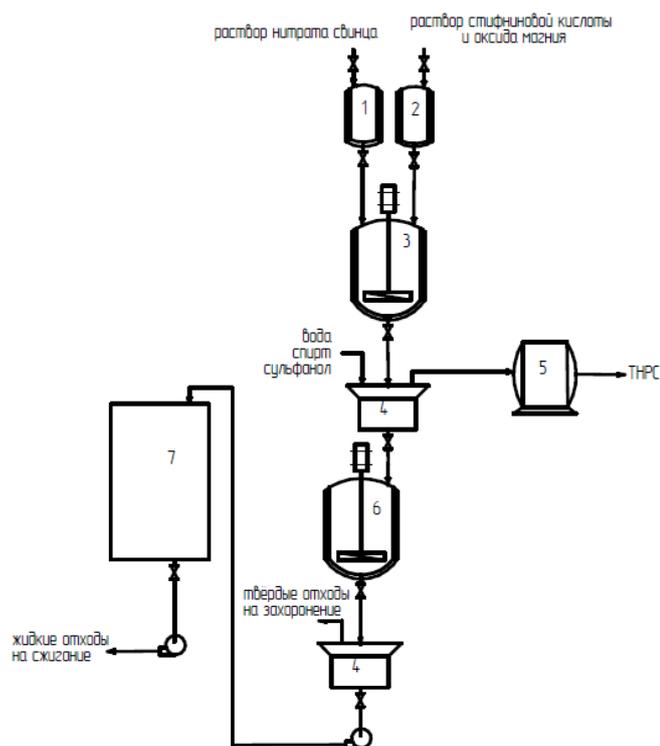


Рисунок 1. Принципиальная схема

Технологический процесс состоит из четырех основных стадий [2] – осаждение продукта, фильтрация, промывка и сушка. Получают по следующей технологической схеме: Из двух растворов нитрата свинца и стифната магния. Растворы насосом поставляются в мерники (аппараты 1 и 2), подогреваемые до температуры 70°C. Далее растворы сливаются в реактор осаждения (аппарат 3), где происходит химическая реакция с образованием ТНРС, который сливается на вакуум фильтр (аппарат 4), где происходит фильтрация, промывка водой, спиртом, раствором сульфанола. Фильтрат сливается в реактор разложения (аппарат 6), для разложения используют содовый раствор. Воды фильтруются и перетекают в бак хранения разложенных вод (аппарат 7). Продукт сушится (аппарат 5), формируется партия и отправляется для дальнейшего использования в технологических целях. Применяется в капсулях-детонаторах, некорродирующих ударных составах, в составах накольного действия, в капсульных составах электрозапалов.

Преимущество этого метода заключается в том, что процесс полностью автоматизирован, аппаратчики не присутствуют при ведении технологического процесса.

Получение тринитрорезорцината свинца остается актуальным в наше время т.к. в настоящее время используется в средствах инициирования.

Литература

1. Технологический регламент.- АО "НМЗ "Искра", 150с.– Текст: непосредственный.
2. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ, М., Машиностроение, 1975, 456 с.– Текст : непосредственный.

Получение феррит-граната эрбия с использованием анионообменного осаждения и изучение его свойств

Е.А. Киришнева¹ (ИХХТ СО РАН), Е.В. Григорьева (СФУ), М.В. Пантелеева (ИХХТ СО РАН), С.В. Сайкова (ИХХТ СО РАН)

eakirshneva@gmail.com

Железо–эрбиевый гранат (ЖЭГ), представленный формулой $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, образован оксидами железа и эрбия. Как и другие представители феррит-гранатов РЗМ, ЖЭГ обладает выраженными оптическими и магнитными свойствами, в связи с чем широко применяется в медицинском оборудовании, а также в качестве компонентов миниатюрных антенн, магнитных носителей записи, изоляторов, циркуляторов [1].

К наиболее распространённым методам синтеза феррит-гранатов РЗМ относят: твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель процесс и метод химического соосаждения [2-4].

В данной работе синтез феррит-гранатов проводился с использованием анионообменного осаждения. Этот метод позволяет достичь практически полного осаждения ионов, при этом полученные продукты имеют высокую дисперсность и не содержат примесей. Уравнение анионообменного осаждения для нашей системы можно представить следующим образом:



где R – матрица анионита, А – $\text{OH}/\frac{1}{2}\text{CO}_3$.

Целью работы является подбор оптимальных условий получения железо–эрбиевого граната (ЖЭГ) с использованием анионообменного осаждения, и изучение продукта синтеза физико-химическими методами.

Анионообменное осаждение осуществляли с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 гелевого типа в различных формах: карбонатной (А- CO_3), гидроксидной (А-ОН), а также в гидроксидной форме, прошедшей дополнительную очистку от примесных карбонат-ионов (А-ОН*). Для получения А-ОН* переведенный в ОН-форму ионит обрабатывали водной суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при перемешивании в течение 12 ч. После этого анионит отмывали от фазы CaCO_3 и избыточной щёлочности водой (избавленной от CO_2 кипячением) до нейтральной реакции и для предотвращения сорбции углекислого газа хранили анионит под слоем воды.

¹ Научный руководитель: д.х.н. Сайкова Светлана Васильевна

Методика проведения анионообменного осаждения подробно описана в более ранней работе [5].

Основываясь на том, что при анионообменном осаждении происходит снижение электропроводности реакционного раствора, определяли полноту и скорость осаждения гидроксидов эрбия и железа, как при совместном присутствии, так и по отдельности от времени синтеза при комнатной температуре (рис.1). Изменение электропроводности происходит вследствие перехода анионов из раствора в фазу анионита, и связывания катионов с высвобождающимися противоионами анионита.

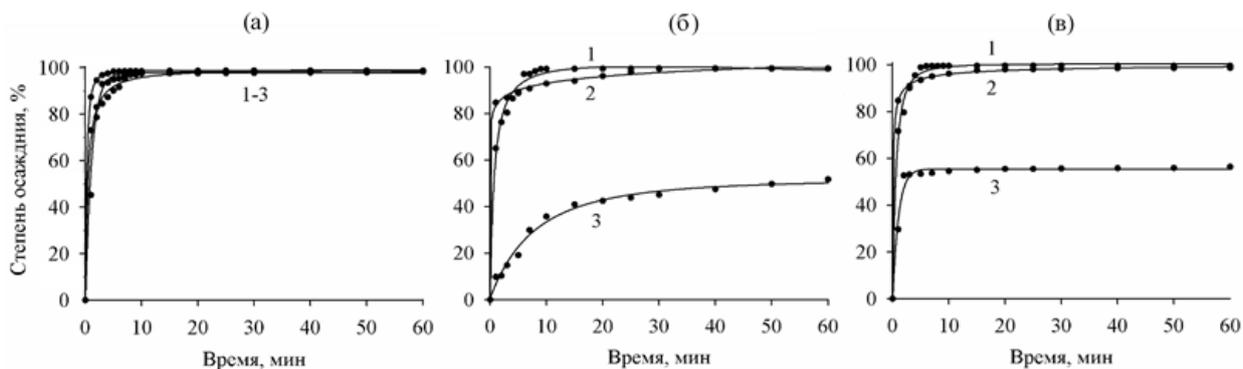


Рисунок 1. Зависимость степени анионообменного осаждения ионов металлов от времени и формы анионита АВ-17-8: а – Fe^{3+} б – Er^{3+} в – совместное осаждение ионов Fe^{3+} и Er^{3+}
(1 – А-ОН*, 2 – А-СО₃, 3 – А-ОН)

При анионообменном осаждении с использованием А-ОН (рис.1б) степень осаждения гидроксида эрбия (III) не превышает 50 % за 1ч. Однако при использовании АВ-17-8 ОН* практически полное осаждение ионов металла достигается менее чем за 15 минут. Вероятно это связано с тем, что при использовании очищенного от примеси карбонатов и гидрокарбонатов сорбента достигается наиболее высокое значение рН: 11,1 для ОН-формы очищенной от CO_3^{2-} против 5,9 и 7,2 для АВ17-8 ОН и АВ-17-8 CO_3 соответственно (табл. 1).

Исходя из данных, представленных на рисунке 1а, можно сделать вывод, что скорость и полнота осаждения железа не зависит от природы противоиона. Значение ПР гидроксида железа значительно меньше, чем у эрбия (ПР $[Er(OH)_3]= 1,63 \cdot 10^{-26}$, ПР $[Fe(OH)_3]= 3,8 \cdot 10^{-38}$), поэтому оно осаждается полнее и с большей скоростью.

При совместном осаждении ионов железа и эрбия (рис.1в) степень осаждения металлов достигает 99,5 % за 7 мин синтеза (анионит А-ОН*). Вероятнее всего, это результат того, что железо является коллектором РЗМ-содержащей фазы.

По данным, приведенным в таблице 1, установили, что при использовании АВ-17-8 в ОН-форме получается продукт с нарушенной стехиометрией, а выход осадка достигает лишь 51 %. Это можно объяснить неполным осаждением ионов эрбия. В случае использования карбонатной

формы молярная доля металлов в анионите превышает 11%. Это связано с тем, что процесс формирования фазы осадка при анионообменном осаждении начинается на зернах анионита. В дальнейшем поверхностный осадок отслаивается, формируя отдельную фазу.

Исходя из полученных данных, оптимальным вариантом является использование анионита АВ17-8 (ОН)*, поскольку, только в этом случае, возможно получить образец стехиометричного состава с наиболее высоким выходом осадка – 85 %.

Таблица 1 - Элементный состав осадков полученных анионообменным осаждением с применением различных форм анионита

Номер образца	Форма анионита	Молярная доля металлов в анионите, %	Равновесная величина pH	Выход осадка, %	n_{Me}/n_{Fe}
1	A-CO ₃	11	7,2	75	0,5
2	A-OH	9	5,9	51	0,6
3	A-OH*	5	11,1	85	0,6

Для получения Er₃Fe₅O₁₂ образцы 1 и 3 обжигали при температурах 800⁰C и 900⁰C. Обжиг образца 1 при этих температурах приводит к формированию смеси фаз Er₃Fe₅O₁₂, ErFeO₃ и Fe₂O₃, при этом с увеличением температуры доля фазы граната увеличивается до 93,7%. Авторами [6] было установлено, что при термической обработке соосажденных гидроксидов РЗМ и железа сначала формируются фазы Fe₂O₃ и MFeO₃ (где М – редкоземельный элемент), являющиеся промежуточными (уравнение 2). Дальнейший обжиг системы приведет к увеличению массовой доли фазы граната.



Образец 3, обожжённый при температуре 800⁰C, кристаллизуется в фазу граната с незначительной примесью фаз перовскита и Fe₂O₃ (рис.2а). По количественным данным рентгенофазового анализа установлено, что содержание фазы Er₃Fe₅O₁₂ составляет 95,1 %, фазы ErFeO₃ 3,2% и остаточное количество (1,6 %) приходится на фазу гематита.

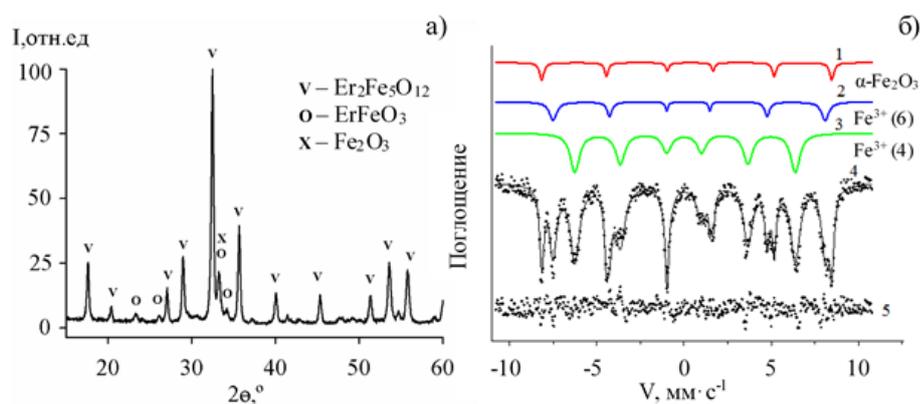


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа (а) и мессбауэровской спектроскопии (б) образца 3, обожженного при 800⁰C

Это подтверждается результатами мессбауэровской спектроскопии (рис.2б), в ходе которой было выявлено, что основную часть образца представляет железо-эрбиевый гранат. Также образец содержит небольшую часть гематита. При пересчете на молекулярный вес фазы содержание ЖЭГ составило 95,3 %. В фазе граната Fe^{3+} располагается в двух типах позиций: октаэдрических и тетраэдрических. Тетраэдрическая подрешетка распадается на две примерно равные по заселенности позиции с различной степенью искажения локального окружения.

Размер частиц, полученных обжигом образца 1 при 900°C , был рассчитан по наиболее интенсивным максимумам, с использованием формулы Шеррера, и составил 100 нм. Рассчитанный по данным РФА размер частиц, полученных при обжиге образца 3 (температура 800°C) составляет 50 нм.

Таким образом, наиболее оптимальным является проведение анионообменного осаждения при комнатной температуре в течение 1 ч с использованием анионита АВ-17-8 в ОН-форме, очищенного от примесных карбонат- и гидрокарбонат-ионов. Данный метод обеспечивает высокий выход (85%) стехиометричного продукта осаждения за 1ч, при этом молярная доля металлов в анионите не превышает 5%. Дальнейший обжиг полученных образцов стехиометричного состава при температуре 800°C приводит к образованию железо-эрбиевого граната с незначительной примесью фаз перовскита и Fe_2O_3 . Размер частиц граната, вычисленный по данным РФА, составляет 50 нм. Для формирования фазы граната из нестехиометричных образцов, полученных иными методами, обжиг необходимо проводить при более высоких температурах (900°C), вследствие чего частицы граната укрупняются до 100 нм.

Литература

- 1 Уткин Н. И. // *Металлургия цветных металлов*. М.: *Металлургия*, 1985. 216 с.
- 2 Opruchovic O., Kareiva K., Mazeika D. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. N.422. P. 425.
- 3 Maignan A., Singh K., Simon Ch., Lebedev O. I., Martin C., Tan H., Verbeeck J., Tendeloo G. V // *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 113, No. 3. P.7.
- 4 Hongtao Y., Liwen Z., Chao L., Zhang W., Xu G. // *Materials characterization*. 2011. №62. P. 378.
- 5 Сайкова С. В., Киришева Е.А., Пантелеева М.В., Пикурова Е.В., Евсевская Н.П. // *Журнал неорганической химии*. 2019. Т. 64., № 10. С. 1013.
- 6 Xu H. K., Sorensen C. M., Klabunde K. J. // *Materials Research Society*. 1992. V. 7. No. 3. P. 712.

Механические свойства композитного материала на основе СВМПЭ и наполнителя из нановолокон оксида алюминия

Куулар А.А.¹ (ИХХТ СО РАН)

ayraana.kuular@mail.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является перспективным материалом в ряде практически важных приложений таких как: трибологические материалы и покрытия [1], высокопрочные баллистические волокна и ткани [2], биомедицинские приложения [3] и т.д.

Чистый СВМПЭ характеризуется недостаточно высокой твердостью и прочностью. Композиты является оптимальным вариантом для улучшения ряда эксплуатационных свойств.

Армирующие наполнители отличаются по следующим критериям: природа (органические или неорганические наполнители); размерность (частицы (0D), волокна (1D), слоистые материалы (2D)); характер взаимодействия с матрицей (ковалентное, Ван-дер-Ваальсово) [4].

В настоящей работе рассматривается новая диэлектрическая 1D добавка нановолокна оксида алюминия, с высоким аспектным соотношением, а также её влияние на физико-механические свойства композита на основе СВМПЭ [5].

В работе использовался СВМПЭ молекулярная масса составляет $6,5 \cdot 10^6$ г/моль. В качестве добавки в нанокompозит использовались нановолокна оксида алюминия с концентрациями 0,01 мас. %, 0,1 мас. % и 1 мас. %. Совмещение коллоидного раствора в 2-пропанол нановолокон оксида алюминия с навеской порошка СВМПЭ массой 50 г проводилась, на масляной бане при температуре процесса 85 °С, и постоянном перемешивании при помощи верхнеприводной мешалки со скоростью 100 об / мин. Процесс проводился до полного испарения 2-пропанола, время испарения составляло 4 часа.

Механоактивация (МА) проводилась на планетарной мельнице AGO 2 (Россия), время обработки составляло 10 мин, скорость вращения барабана составляла 1820 об / мин. В качестве мелющих тел использовались стальные шары.

Формирование композитов проводилось методом горячего прессования при давлении 5 МПа и температуре 150 °С в течение 5 мин.

Экспериментальные исследования механических свойств проводились на универсальной разрывной машине LFM 20 kN. Скорость испытания 500 мм/мин. В работе для испытания на растяжение использовались лопатки толщиной 2 мм, ширина рабочей части составляла 7 мм, длина рабочей части

¹ Научный руководитель: к.т.н. Симунин Михаил Максимович (ФИЦ КНЦ СО РАН)

42 мм. Исследования механических свойств композитов проводились испытаниями на растяжение и изгиб, согласно ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ 4648-2014.

Морфология композитного порошка изучалась методом электронной микроскопии на Hitachi S 5500 (Япония), ускоренное напряжение составляло 3 кВ.

На рис. 1 представлена морфология композитных порошков СВМПЭ, с различной концентрацией нановолокон оксида алюминия 0,01%, 0,1% и 1% соответственно полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии.

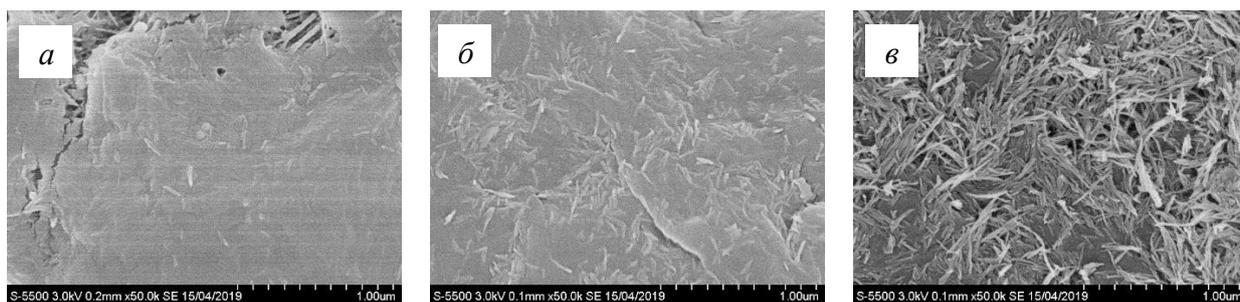


Рисунок 1. СЭМ изображение композитного порошка СВМПЭ/нановолокна оксида алюминия с различной концентрацией добавки: 0,01 мас. % (а), 0,1 мас. % (б), 1 мас. % (в).

Размер гранул СВМПЭ лежит в диапазоне 50-200 мкм. Распределение нановолокон оксида алюминия однородное. Концентрация нановолокон оксида алюминия 1 мас. % дает плотный слой нановолокон на поверхности гранул СВМПЭ.

Влияние добавки нановолокон оксида алюминия на модуль Юнга и прочность на растяжение приведены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость Модуля Юнга и предела прочности на растяжение нанокompозитов от концентрации нановолокон оксида алюминия

Концентрация нановолокон Al_2O_3 , %	Без механоактивации		Механоактивация	
	Предел прочности σ , МПа	Модуль Юнга E, ГПа	Предел прочности σ , МПа	Модуль Юнга E, ГПа
0	22	0,34	23,70	0,36
0,01	23,83	0,36	25,40	0,38
0,1	25,34	0,34	27,02	0,37
1	22,75	0,34	30,92	0,43

Чистый эффект механоактивации на механические свойства СВМПЭ наблюдается, но он достаточно мал. Модуль Юнга увеличивается на ~ 7 %, а прочность на растяжение увеличивается на ~8,6% относительно референсного образца. Который характеризуется модулем Юнга $0,34 \pm 0,02$ ГПа и прочностью на растяжение 22 ± 1 МПа.

При получении нанокompозитов СВМПЭ/нановолокна оксида алюминия с использованием процесса механоактивации демонстрирует равномерный рост модуля Юнга и прочности на растяжение. Максимальное упрочнение наблюдается при концентрации нановолокон оксида алюминия 1 мас. %, модуль Юнга увеличивается на 36,4 %, а прочность на изгиб увеличивается на ~42,5 % достигая величины $31,4 \pm 1.5$ МПа.

В работе показано позитивное влияние новой диэлектрической добавки – нановолокна оксида алюминия на физико-механические свойства СВМПЭ. Показано положительное влияние процесса механоактивации на физико-механические свойства нанокompозита СВМПЭ/нановолокна оксида алюминия. Увеличение концентрации добавки нановолокна оксида алюминия с 0,01 мас. % до 1 мас. % в сочетании с механоактивацией способствует равномерному увеличению прочности на растяжение и микротвердости нанокompозитов. Показано, что добавка нановолокон оксида алюминия в количестве 1 мас. % приводит к одновременному росту прочности на разрыв на ~ 42,5% относительно чистого СВМПЭ. Зависимость модуля Юнга нанокompозита от концентрации коррелирует с моделью наполнителя со слабой связью с матрицей.

Литература

1. *Bracco P., Bellare A., Bistolfi A., Affatato S.* // *Materials*. 2017. № 10. С. 791.
2. *Валеева М.И., Колобков А.С., Малаховский С.С.* // ТРУДЫ ВИАМ. 2020. № 3 (87). С. 49-57.
3. *Hussain M, Naqvi R A, Abbas N, Khan S M, Nawaz S, Hussain A, Zahra N and Khalid M W* // *Polymers*. 2020. Т. 12. № 2. С. 2-28
4. *Козлов Г.В.* // *Успехи физических наук*. 2015. Т. 185. № 1. С. 35-64.
5. *Kuular A.A., Voronin A.S., Markevich I.A., Bermeshev T.V., Simunin M.M.* // *Journal of Physics: Conference Series*. Т. 1679. С. 042100.

Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂

*Мирошникова А.В.¹, Барышников С.В., Казаченко А.С., Маляр Ю.Н.,
Скрипников А.М.
(ИХХТ СО РАН)*

miroshnikova35@gmail.com

Возобновляемая лигноцеллюлозная биомасса, в частности древесина, является альтернативой традиционному нефтяному сырью при получении разнообразных химических продуктов.

Лигнин является одним из основных компонентов биомассы и потенциальным источником ценных ароматических веществ. Путем обработки лигноцеллюлозного сырья алифатическими спиртами, либо их смесями с водой выделяют органосольвентные лигнины, которые не содержат серу и имеют повышенную реакционную способность [1].

Каталитическое восстановительное гидрирование является перспективным методом переработки лигноцеллюлозной биомассы, который позволяет осуществить ее фракционирование на основные компоненты (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин) с получением низкомолекулярных продуктов из лигнина [2]. Процесс деполимеризации лигнина эффективно осуществляется в присутствии твердых бифункциональных катализаторов на основе металлов платиновой группы и менее дорогих металлов (Ni, Mo), закрепленных на устойчивых оксидных (Al₂O₃, SiO₂) и углеродных подложках, в среде водорода или восстанавливающего агента.

В данной работе изучено влияние бифункционального катализатора NiCuMo/SiO₂ на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов в процессе гидрирования древесины и этаноллигнина пихты.

Показано что в присутствии катализатора, выходы жидких и газообразных продуктов увеличились и составили 42,0 мас.% и 11,8 мас.%, соответственно, а выход твердого продукта уменьшился и составил 39,5 мас.% (табл.1).

Таблица 1. Результаты гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250°C

Катализатор	Выходы продуктов, мас. %		
	жидких	твердых	газообразных
Отсутствует	36,0	48,0	4,8
NiCuMo/SiO ₂	42,0	39,5	11,8

¹ Научный руководитель: д.х.н. проф. Кузнецов Борис Николаевич

В процессе гидрирования в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ этанолигнин пихты практически полностью превращается в жидкие и газообразные продукты. По сравнению с некаталитическим экспериментом, выход жидких продуктов возрастает с 75,0 до 88,0 мас.%. Одновременно снижается выход твердого продукта с 14 до 0,4 мас.% (табл. 2).

Таблица 2. Результаты гидрирования этанолигнина пихты в сверхкритическом этаноле при 250 °С

Катализатор	Выходы продуктов, мас. %		
	жидких	твердых	газообразных
Отсутствует	75,0	14,0	4,7
NiCuMo/SiO ₂	88,0	0,4	9,4

Согласно данным химического анализа, твердый продукт некаталитического гидрирования древесины пихты содержит 66,5 мас.% целлюлозы, лигнина 30,5 мас.% и 3,0 мас. % гемицеллюлоз. В твердом продукте гидрирования древесины в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ содержание целлюлозы возрастает до 73,2 мас. %, а лигнина и гемицеллюлоз снижается до 24,4 и 2,4 мас.%, соответственно (рис.1).

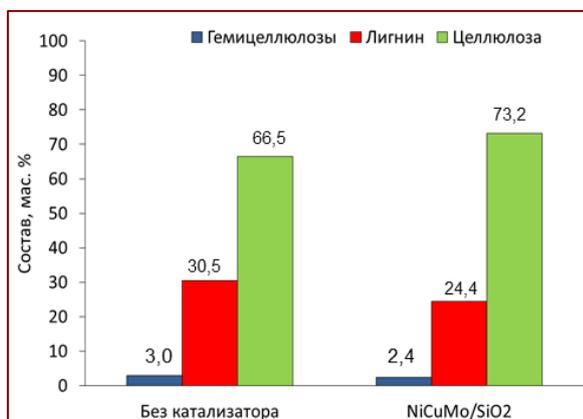


Рисунок 1. Состав твердых продуктов гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250 °С

По данным ГХ-МС основные продукты гидрирования древесины и этанолигнина представлены гваяколом и его производными. В отличие от жидких продуктов, полученных каталитическим гидрированием древесины пихты, где 4-пропанолгваякол является основным мономерным компонентом (16,4 мас.%), в составе жидких продуктов гидрирования этанолигнина в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ преобладает 4-пропилгваякол, содержание которого достигает 2,8 мас.%.

Бифункциональный катализатор NiCuMo/SiO₂ увеличивал выход алкильных производных метоксифенолов для этанолигнина пихты до 9,2 мас.%, в то время как для древесины пихты суммарный выход мономеров и димеров в присутствии катализатора увеличивался до 37,8 мас.%.

Увеличение выхода мономеров в присутствии бифункционального катализатора происходит в основном за счет разрыва β -O-4 связей в макромолекулах лигнина на кислотных центрах Льюиса и последующим восстановлением промежуточных соединений водородом на металлических центрах катализатора.

Из литературы известно, что выделение органосольвентных лигнинов сопровождается частичным разрывом β -O-4 связей и образованием менее реакционноспособных C-C связей [3, 4]. Таким образом, можно объяснить более низкий выход мономеров при конверсии этаноллигнина по сравнению с конверсией нативного лигнина древесины пихты.

С использованием метода гель-проникающей хроматографии были получены данные о молекулярно-массовом распределении жидких продуктов гидрогенолиза древесины и этаноллигнина пихты.

В условиях некаталитического гидрогенолиза большая часть соединений представлена олигомерами и продуктами частичной деполимеризации нативного лигнина и этаноллигнина. Профили кривых ГПХ сильно смещаются в сторону низкомолекулярных соединений, и существенно возрастает интенсивность сигнала фенольных мономеров, что свидетельствует о деполимеризации значительной части лигнина в стабильные мономеры и димеры.

Существенное отличие профилей кривых ГПХ этаноллигнина пихты от древесины пихты заключается в значительном возрастании сигнала в области димерных соединений и относительно небольшом увеличении сигнала в области мономеров.

В результате выполненного исследования установлено, что применение катализатора NiCuMo/SiO₂ в процессе гидрирования древесины пихты в среде сверхкритического этанола при 250°C позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесины на лигноцеллюлозный продукт с высоким содержанием целлюлозы и жидкие продукты из лигнина, содержащие димерные и мономерные соединения, которые могут применяться в различных областях химической промышленности, а также в качестве компонентов моторных топлив.

Литература

1. Kim J.-Y., Oh S., Hwang H., Cho T.-S., Choi I.-G., Choi J.W.// Chemosphere, 2013, V.93, No. 9, P. 1755-1764.
2. Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Schutyser W., Sels B. F.//Energy & Environmental Science. 2017. V.10, № 7, P. 1551-1557.
3. Ghafarnejad Parto S., Kathrine Jørgensen E., Munkholt Christensen J., Saaby Pedersen L., Bo Larsen D., Øllgaard Duus. J., Degn Jensen A.//Sustainable Energy & Fuels. 2020. V. 4, P. 1844-1854
4. Lancefield C.S., Panovic I., Deuss P.J., Barta K., Westwood N.J.//Green Chemistry, 2017, V. 19, No. 1, P. 202-214.

Моделирование превращений глюкозы в водной среде

Михлина-Утебаева А.В.¹ (ИХХТ СО РАН)

anyou-tka@mail.ru

Переработка биомассы экологичными и эффективными способами является важной проблемой. Углеводы составляют около 75% из всей культивируемой и природной растительной биомассы [1]. Глюкоза является наиболее распространенным моносахаридом и может быть получена не только из культивируемого растительного сырья пищевого назначения (сахар, крахмал), но и кислотным гидролизом наиболее распространенного в природе биополимера целлюлозы.

В основе современных методов получения ряда биологически активных соединений лежат реакции окисления моносахаридов. Так, например, каталитическое окисление глюкозы молекулярным кислородом приводит к образованию глюконовой кислоты (Рис. 1) [2]. Глюконовая кислота востребована в фармацевтической, пищевой, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности.

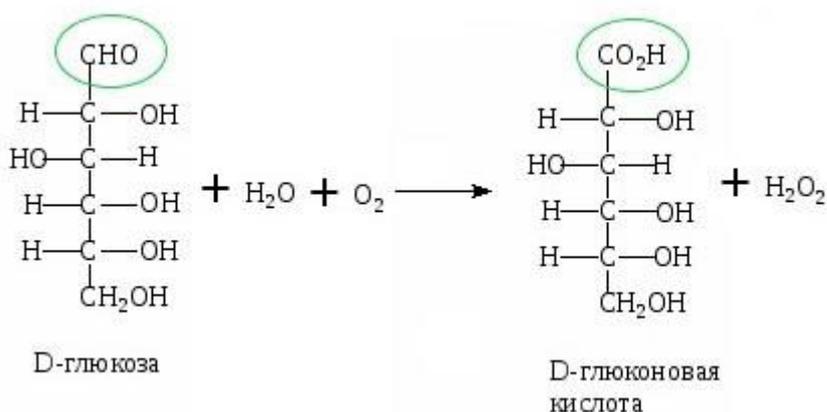


Рисунок 1. Схема окисления D-глюкозы до глюконовой кислоты

Как и другие шестиуглеродные моносахариды, глюкоза может существовать как в линейной, так и в циклической форме пиранозы или фуранозы [3] (см. Рис. 2).

В водных растворах D-глюкозы при температуре окружающей среды равновесное распределение аномеров составляет 36% α -D-глюкозапиранозы и 64 β -D-глюкозапиранозы [4].

¹ Научный руководитель: к.х.н. Шор Елена Александровна



Рисунок 2. Схема превращений D-глюкозы

В нашей работе представлено теоретическое изучение равновесной молекулярной структуры и относительной энергии молекул D-глюкозы в газовой и в водной среде: открытой формы D-глюкозы, α -D-глюкозапиранозы и β -D-глюкозапиранозы, а также её гидратных форм и продукта окисления — глюконовой кислоты. Эта работа является начальным этапом в изучении реакций окисления глюкозы на Au/Pd наночастицах. Целью нашей работы было идентифицировать наиболее стабильные структуры, а так же формы способные закрепиться на металлическом носителе.

Все расчеты проводились на стационарном компьютере с помощью программы MORAC2016 [5] полуэмпирическими методами AM1 [6] и PM6 [7]. Сольватационная модель COSMO использовалась для учета эффектов растворителя – воды ($\epsilon=78,4$) [8].

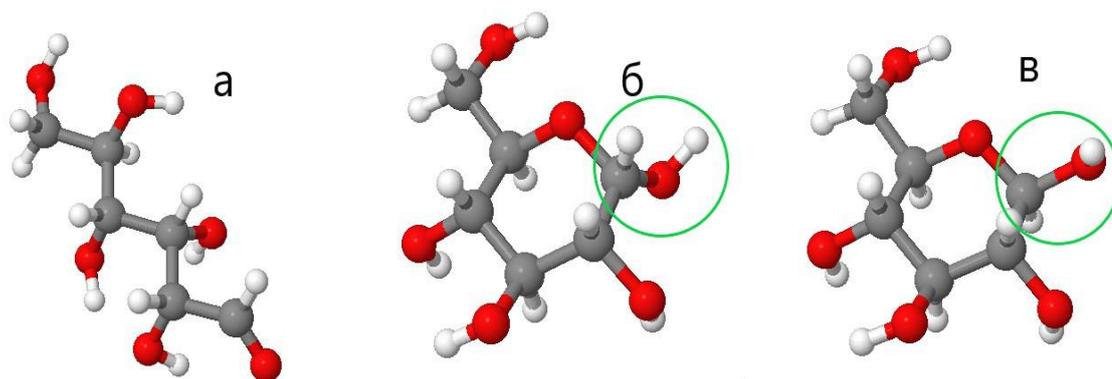


Рисунок 3. Оптимизированные структуры D-глюкозы: а — открытая форма D-глюкозы, б — α -D-глюкозапираноза, в — β -D-глюкозапираноза

Результаты расчетов энергии и молекулярных структур для каждого исследуемого изомера глюкозы (Рис. 2,3) представлены в Таблице 1 (в газовой среде) и Таблице 2 (в водной среде). Расчеты относительной энергии гидратных форм D-глюкозы (Рис. 4) представлены в Таблице 3.

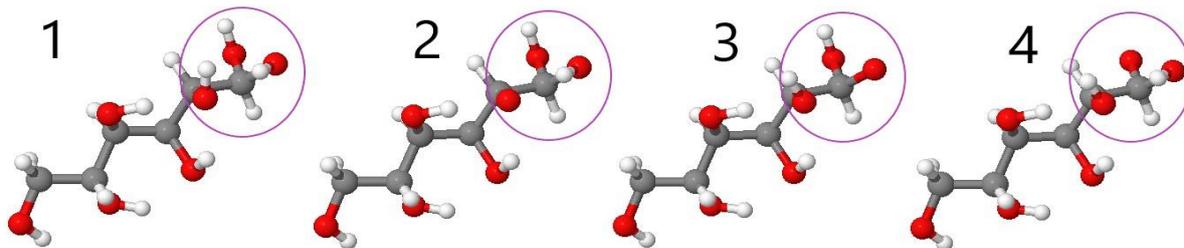


Рисунок 4. Оптимизированные структуры гидратных форм D-глюкозы: 1 – нейтральная форма, 2,3,4 – анионные формы

Таблица 1. Рассчитанные структурные параметры (длины связей в СНО группе в Å и двугранные углы в градусах) и относительные энергии E (в ккал/моль) изомеров D-глюкозы в газовой среде

Изомер	открытая-D-глюкоза		α -D-глюкозапираноза		β -D-глюкозапираноза	
	AM1	PM6	AM1	PM6	AM1	PM6
С-С	1,53	1,54	1,53	1,54	1,53	1,54
С-Н	1,12	1,11	1,12	1,11	1,12	1,11
С-О	1,41	1,43	1,41	1,43	1,41	1,43
\angle CCC	110,1	111,4	111,1	112,5	111,2	112,2
E	-10,8	-14,9	0	0	-3,4	-0,9

Таблица 2. Рассчитанные структурные параметры (длины связей СНО группе в Å и двугранные углы в градусах) и относительные энергии E (в ккал/моль) изомеров D-глюкозы в водной среде

Изомер	открытая-D-Глюкоза		α -D-глюкозапираноза		β -D-глюкозапираноза	
	AM1	PM6	AM1	PM6	AM1	PM6
С-С	1,55	1,55	1,53	1,53	1,53	1,53
С-Н	1,10	1,10	1,09	1,09	1,09	1,09
С-О	1,40	1,40	1,42	1,42	1,42	1,42
\angle CCC	109,9	109,9	111,7	111,7	111,7	111,7
E	-7,5	-11,3	-49,0	-38,0	0	0

Таблица 3. Рассчитанные относительные энергии E (в ккал/моль) гидратных форм D-глюкозы (см. Рис.4 для обозначений)

Изомер	1		2		3		4	
Метод	AM1	PM6	AM1	PM6	AM1	PM6	AM1	PM6
E	21,5	45,6	0	0	2,2	0	7,8	6,8

Как видно из результатов расчетов для молекулы D-глюкозы, в газовой фазе более стабильна α -D-глюкозапираноза, а в водной среде стабильнее становится β -D-глюкозапираноза. Открытая форма D-глюкозы стабильнее в водной среде, чем в газовой фазе.

Сравнение результатов наших расчетов длин связей полуэмпирическими методами AM1 и PM6 с методом BLYP/DZVP и экспериментальными данными [9-11], показало, что для открытой формы D-глюкозы, α -D-глюкозапиранозы и β -D-глюкозапиранозы различие не значительное и составляет не более 0,1 Å, что говорит о применимости методов AM1 и PM6 для оценки структуры глюкозных форм.

Расчет гидратных форм показывает, что в щелочной среде D-глюкоза более устойчива в анионной форме. Три рассмотренных изомера, отличающихся локализацией отрицательного заряда, близки по энергии в пределах 8 ккал/моль. Нейтральная гидратная форма менее устойчива, чем анионные формы на 20-45 ккал/моль.

Выполненные расчеты позволяют выбрать наиболее энергетически выгодные структуры для дальнейших расчетов методом функционала плотности адсорбции и окисления глюкозы на металлическом Au/Pd нанокластере.

Литература

1. Röper H. // Starch. 2002. V. 54. N 3-4. P. 89-99
2. Zhang H., Toshima N. // Catal. Sci. Tech. 2013. V. 3. P. 268-278
3. Sinnott M. L. Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. RSC Publishing. 2007.
4. Polavarapu P.L., Ewig C.S. // J. Comp. Chem. 1992. V. 13. N. 10. P. 1255-1261.
5. MOPAC2016, Version: 21.013L, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, web: <http://openmopac.net>.
6. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3902-3909
7. Stewart J.J.P. // J. Mol. Modeling. 2007. V. 13. P. 1173-1213
8. Klamt A., Schüümann G. // J. Chem. Soc. Perkin Transactions 2, 1993. P. 799-805
9. McDonald T.R.R., Beevers C.A. // Acta Cryst. 1952. V. 5. P. 654.
10. Jebber K.A., Zhang K., Cassidy C. J., Chung-Pillips A. // J. Am. Chem. Soc. 1996. P. 654-659.
11. Ibrahim I.M., Alaam I.M., El-Haes H., Jalbout A.F., de Leon A. // J. Ecl. Quimica. 2006. V. 31. N 3. P. 15-21.

Редокс-свойства моноядерных комплексов родия (I) с O,O- и O,N-бидентатными лигандами

*Неделина Т.С.¹, Верпекин В.В.
(ИХХТ СО РАН)*

tanyanedelina@mail.ru

Интерес к координационной химии соединений родия связан с широкими возможностями их применения в различных каталитических процессах, таких как полимеризация [1], активация/функционализация sp^2 и sp^3 C-H связей [2] и других [3-4]. Такое разнообразие катализируемых реакций, объясняется простотой получения комплексов родия (I) и их устойчивостью. Наиболее изучены соединения родия (I) с O,O-хелатными лигандами, например, β -дикетонатными, которые являются катализаторами гидрирования и гидроформилирования алкенов и ненасыщенных спиртов [5-6]. Менее изучены комплексы родия с N,O-бидентатными лигандами, несмотря на то, что 8-оксихинолинатные комплексы родия являются хорошими катализаторами анти-Марковниковского присоединения спиртов к терминальным ацетиленам [7-8]. Однако, практически не изученными остаются комплексы родия (I) с β -енаминонными лигандами. Настоящая работа посвящена сравнительному изучению редокс-свойств моноядерных дикарбонильных и карбонилфосфиновых комплексов родия (I) с β -дикетонатными лигандами типа $(CO)(L)Rh(RC(O)CHC(O)R')$ [$L = CO$, $R = R' = Me$ (**1**) (acac); $R = Me$, $R' = Ph$ (**2**) (ba); $R = R' = Ph$ (**3**) (dbm); $L = PPh_3$, $R = R' = Me$ (**4**) (acac); $R = Me$, $R' = Ph$ (**5**) (ba); $R = R' = Ph$ (**6**) (dbm)] и новых комплексов родия (I) с β -енаминонным лигандом типа $(CO)(L)Rh(RC(N-R'')CHC(O)R')$ [$R = Me$, $R' = R'' = Ph$; $L = CO$ (**7**), PPh_3 (**8**)] электрохимическими методами.

Комплексы родия получены по общей методике [9] при взаимодействии дикарбонилдихлорородоната $[Rh(CO)_2Cl_2]^-$ с соответствующими β -дикетонатами или с β -енаминоном (Рисунок 1). Молекулярная структура нового комплекса $Rh[ba(anil)](CO)_2$ (**7**) установлена методом рентгеноструктурного анализа.

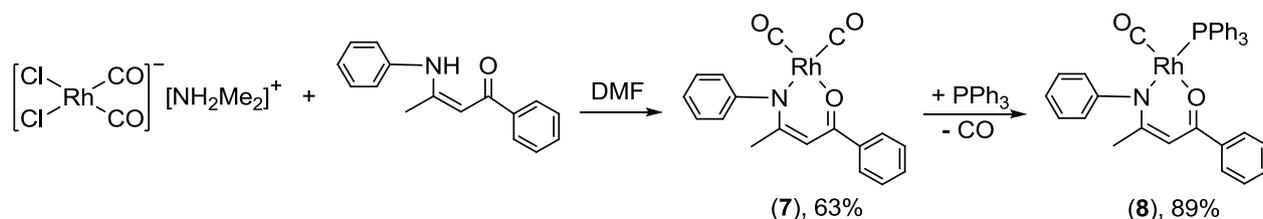
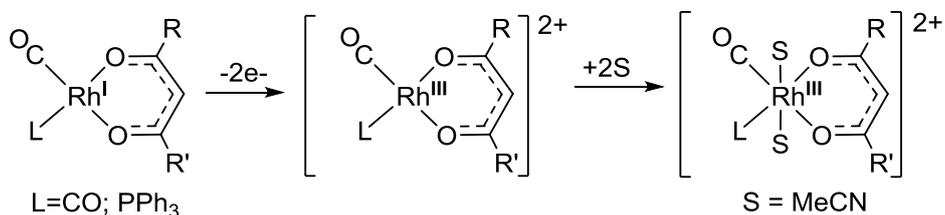


Рисунок 1. Схема синтеза $Rh[ba(anil)](CO)L$ ($L = CO$ (**7**), PPh_3 (**8**))

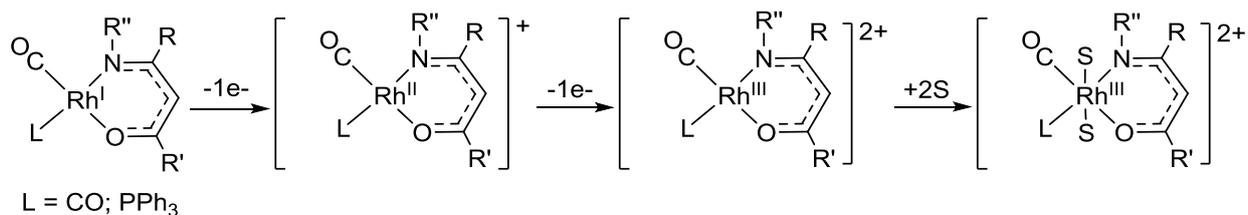
¹ Научный руководитель: д.х.н. Бурмакина Галина Вениаминовна

Электрохимическое поведение комплексов **1-8** изучали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) на Pt и стеклоуглеродном (СУ) электродах и полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.) в ацетонитриле. Показано, что комплексы родия (I) с β -дикетонатными лигандами окисляются на Pt и СУ электродах в одну двухэлектронную стадию. Значения $E_{1/2}$ окисления смещаются в катодную область потенциалов при последовательном замещении метильных групп в β -дикетонатном лиганде на фенильные в ряду: **1** < **2** < **3**, что коррелирует с увеличением величины pK_a свободных β -дикетонов ($pK_a = 8.7$ Нба, 8.95 Насас, 9.35 Нdbm) [10]. При увеличении значения pK_a соответствующего β -дикетона наблюдается менее положительное значение потенциала окисления, т.е. более легкое окисление комплекса. Замена одного из карбонильных лигандов в комплексах **1-3** на трифенилфосфиновый лиганд приводит к смещению потенциалов окисления карбонилфосфиновых соединений **4-6** в катодную область, что согласуется с большей электронодонорной способностью PPh_3 лиганда по сравнению с CO.

Установлено, что двухэлектронное окисление дикарбонильных комплексов родия (I) **1-3** с β -дикетонатными лигандами протекает по схеме, аналогичной окислению ранее изученных [10] карбонилфосфиновых комплексов **4-6**:



Окисление дикарбонильного и карбонилфосфинового комплексов **7** и **8** с β -енаминонным лигандом, в отличие от β -дикетонатных соединений **1-6**, протекает в две одноэлектронные стадии. Значения $E_{1/2}$ первой стадии окисления **7-8** смещаются в анодную область по сравнению с потенциалами окисления комплексов **1-6**. В результате двухэлектронного окисления **7-8** также образуется октаэдрический комплекс родия (III) по следующей схеме:



Восстановление комплексов, содержащих O,O-лиганды, протекает с присоединением одного электрона на первой стадии. Значения $E_{1/2}$ первых стадий восстановления дикарбонильных комплексов **1-3** смещаются в

катодную область в следующем порядке: $1 > 2 > 3$. Замена карбонильного лиганда в комплексах **1-3** на трифенилфосфиновый не приводит к изменению этой зависимости, а только к смещению потенциалов восстановления комплексов **4-6** в катодную область по сравнению с **1-3**.

Восстановление комплексов, содержащих O,N-лиганд, аналогично комплексам с β -дикетонатными лигандами, протекает с присоединением одного электрона на первой стадии (рисунок 2).

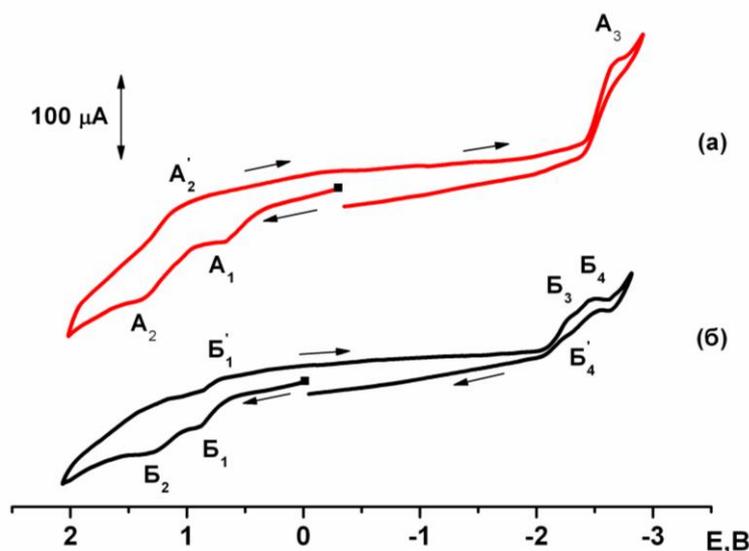
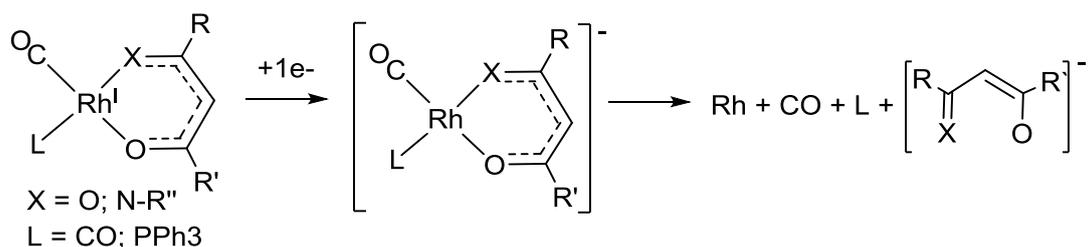


Рисунок 2. ЦВА комплексов: (а) – $Rh[ba(anil)](CO)(PPh_3)$ (**8**), (б) – $Rh[ba(anil)](CO)_2$ (**7**)
(CV, MeCN, 0.1M Et_4NBF_4 , Ag/0.1M $AgNO_3$ в MeCN, $C = 2$ mM, $v = 25$ мВ/с)

На циклических вольтамперограммах и полярограммах всех изученных комплексов **1-8** наблюдается вторая волна восстановления, значение $E_{1/2}$ которой близко к потенциалу восстановления соответствующего β -дикетона или β -енамина. Сделано предположение, что образующийся после восстановления анион-радикал комплекса распадается с образованием аниона соответствующего бидентатного лиганда. Для подтверждения этого предположения изучены редокс-реакции комплексов **1**, **2** и **4** с фенолом, используемым в качестве донора протонов. Действительно, в присутствии фенола на ЦВА комплексов наблюдается увеличение высоты второй волны их восстановления и незначительное смещение значения ее $E_{1/2}$ в анодную область по сравнению с ЦВА соединений без добавления доноров протонов, что свидетельствует об участии протона на второй стадии восстановления комплексов и образовании соответствующего β -дикетона или β -енамина. На полярограммах карбонилфосфиновых комплексов, в отличие от дикарбонильных, наблюдается третья волна восстановления, значение $E_{1/2}$ которой близко к потенциалу восстановления трифенилфосфина. Следовательно, еще одним из продуктов восстановления карбонилфосфиновых комплексов является PPh_3 . На поверхности ртутного и Pt электродов после восстановления комплексов **1-8** наблюдается образование темно-серого налета с металлическим оттенком, что свидетельствует о возможном образовании металлического родия.

На основании полученных результатов предложена следующая схема восстановления комплексов родия **1-8**:



Таким образом, электрохимическое изучение показало, что окисление комплексов **1-6**, содержащих β -дикетонатные лиганды, протекает с образованием соединений родия (III) в одну двухэлектронную стадию, а β -енамионных комплексов **7** и **8** - в две одноэлектронные стадии. Одноэлектронное восстановление всех изученных комплексов приводит к образованию неустойчивого анион-радикала, распадающегося с образованием соответствующих анионов β -дикетона или β -енаминаона.

Литература

1. Tan N. S. L., Lowe A.B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 5008-5021.
2. Rej S., Chatani N. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 8304-8329.
3. Chen C. et al., // *Org. Chem. Front.* 2016. V. 3. P. 1359-1370.
4. Li W., Zhang J. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 11931-11945.
5. Malinowski J., Zych D., Jacewicz D., Gawdzik B., Drzewdzon J. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21 P. 5443.
6. Tanaka K. // *JWS.* 2018. 254 p.
7. Kondo M., Kochi T., Kakiuchi F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 32-34.
8. Lam R.H., Walker D.B., Tucker M.H., Gatus M.R.D., Bhadbhade M., Messerle B.A. // *Organometallics.* 2015. V. 34. P. 4312-4317.
9. Serp P., Hernandez M., Kalck P., Richard B. // *Inorg. Synth.* 2004. V.34. P. 121-126.
10. Lamprecht D., Lamprecht G.J. // *Inorg. Chem. Acta.* 2000. V. 309. P. 72-76.

Синтез и изучение карбонил(β -дикетонат)изоцианидных комплексов родия (I)

Патрушева А.А.¹², Чудин О.С., Кондрасенко А.А., Верпекин В.В.
(ИХХТ СО РАН)

nastya.patrusheva9835@gmail.com

Изоцианидные комплексы переходных металлов находят широкое применение в химии. Они служат исходными реагентами для синтеза гетероциклических соединений [1], являются мономерами для получения полимеров с ценными техническими характеристиками [2, 3, 4], выступают стабилизаторами наночастиц. Более того, благодаря способности координированных атомом металла изоцианидов селективно присоединять молекулы нуклеофилов, образуя различные карбеновые лиганды, эти соединения являются важными прекурсорами гетероциклических и ациклических аминокарбеновых комплексов, представляющих особый интерес в качестве прекурсоров функциональных материалов и катализаторов [5], например, металлосупромолекулярных систем, обладающих ценными свойствами светопоглощающих и излучающих оптических материалов [5, 6, 7]. Однако, подавляющая часть исследований по координации и превращениям изоцианидов на атомах переходных металлов посвящена комплексам металлов 10-й и 11-й групп. Вместе с этим β -дикетонатные комплексы родия (I) с изоцианидными лигандами практически не исследованы и ограничены только одной публикацией по синтезу и изучению комплексов типа $Rh(acac)(CN-R)_2$ [8]. А единственный пример превращения координированных изоцианидов в гетероциклические карбены на металлическом центре атома родия(III) изучен в статье [9]. Настоящая работа посвящена разработке методики синтеза и исследованию свойств новых изоцианидных комплексов карбонил(β -дикетонатов) родия (I) и изучению возможности получения на их основе ациклических диаминокарбеновых комплексов.

Было установлено, что в случае взаимодействия $(\beta\text{-dicetonato})Rh(CO)_2$ ($\beta\text{-dicetonato}$ = ацетилацетонат $acac$, гексафторацетилацетонат $hfac$) с адамантилизоцианидом происходит замещение одного CO -лиганда и образуются новые комплексы $(Acac)Rh(CO)(CNA_d)$ (**1**) и $(Hfac)Rh(CO)(CNA_d)$ (**2**) с выходами 90 и 93 % соответственно (Схема 1).

¹ Научный руководитель СФУ: д.х.н., проф. Рубайло Анатолий Иосифович

² Соруководитель ИХХТ СО РАН: к.х.н. Чудин Олег Сергеевич

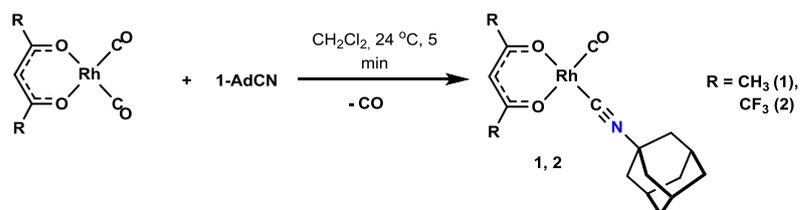


Рисунок 1. Синтез $(\beta\text{-diketonato})\text{Rh}(\text{CO})(\text{CNAd})$

В случае аналогичного взаимодействия β -дикетонатов родия с эквивалентным количеством 1-(изоцианометилсульфонил)-4-метилбензола (TosMIC) также происходит образование монозамещенных продуктов (выход $\approx 80\%$) **3** и **4**. Однако, дополнительно образуются продукты замещения обеих карбонильных групп при атоме родия (комплексы **5** и **6**) с небольшими выходами $\approx 10\%$ (Схема 2). При использовании в данной реакции двукратного количества TosMIC эти соединения были выделены как основные продукты реакции.

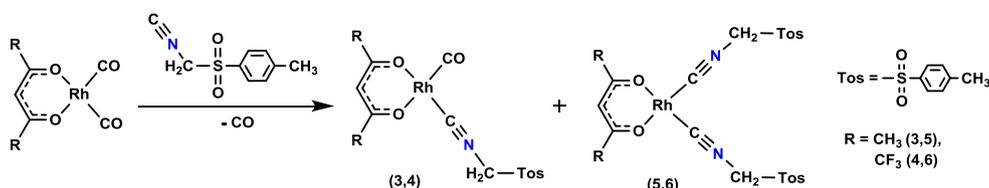


Рисунок 2. Схема реакции $(\beta\text{-diketonato})\text{Rh}(\text{CO})_2$ с CNCH_2Tos

Строение полученных новых соединений было установлено на основе данных ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии. В спектре ЯМР ^1H комплексов **1** и **2** наблюдаются характерные сигналы протона β -дикетонатного лиганда при δ 5.49 м.д. и 6.29 м.д. соответственно. Спектр ЯМР ^{13}C комплекса **1** содержит характерные сигналы при δ 186.62 и 136.60 м.д., имеющие вид дублетов с близкими КССВ (константами спин-спинового взаимодействия) ($J_{\text{RhC}}=74.91$ и Гц $J_{\text{RhC}}=67.63$ Гц соответственно), и относящиеся к углеродам карбонильной группы и изоцианидного лиганда соответственно, что указывает на координацию изоцианида с атомом родия.

Таблица 1. Основные данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (δ м.д., CDCl_3 , J Гц) комплексов **1-6**

№ соединения	^1H	^{13}C	
	$(\text{RCO})_2\text{CH}$	$[\text{Rh}]\text{-CO}$	$[\text{Rh}]\text{-CNR}'$
1	5.49 с	186.62 д, $J_{\text{RhC}}=74.91$	136.60 д, $J_{\text{RhC}}=67.63$
2	6.29 с	184.36 д, $J_{\text{RhC}}=78.06$	132.03 д, $J_{\text{RhC}}=73.16$
3	5.54 с	185.76 д, $J_{\text{RhC}}=74.91$	151.74 д, $J_{\text{RhC}}=71.78$
4	6.37 с	183.24 д, $J_{\text{RhC}}=78.06$	146.33 д, $J_{\text{RhC}}=73.87$
5	5.49 с	-	146.59 д, $J_{\text{RhC}}=81.85$
6	6.28 с	- ^a	- ^a

^a спектр ЯМР ^{13}C комплекса **6** не регистрировался по причине его низкой растворимости

Мы изучили возможность превращения полученных изоцианидных комплексов **1-4** в соответствующие диаминокарбеновые соединения при их взаимодействии с диэтиламином и пиперидином. Было установлено, что при реакции адамантилизоцианидного комплекса **1** с диэтиламином образование карбенового комплекса не происходит. При этом комплекс **2**, содержащий в составе β -дикетонатного лиганда акцепторные трифторметильные заместители, при реакции с диэтиламином при обычных условиях количественно превращается в соответствующий диаминокарбеновый комплекс **7** (Схема 3).

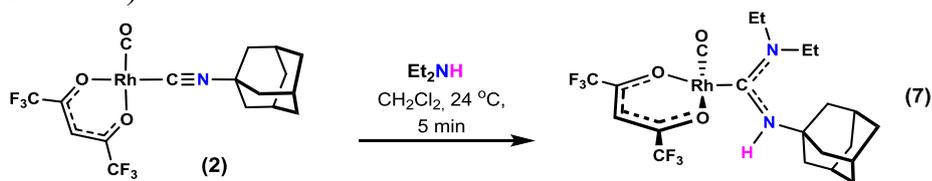


Рисунок 3. Синтез $(hfac)Rh(CO)[C(NEt_2)NHAAd]$ (**7**)

Подобное взаимодействие комплекса **3** с диэтиламином и пиперидином приводит к образованию карбеновых комплексов **8** и **9** соответственно (Схема 4). Однако при реакции комплекса **4** с диэтиламином образуется неидентифицируемая смесь нескольких продуктов.

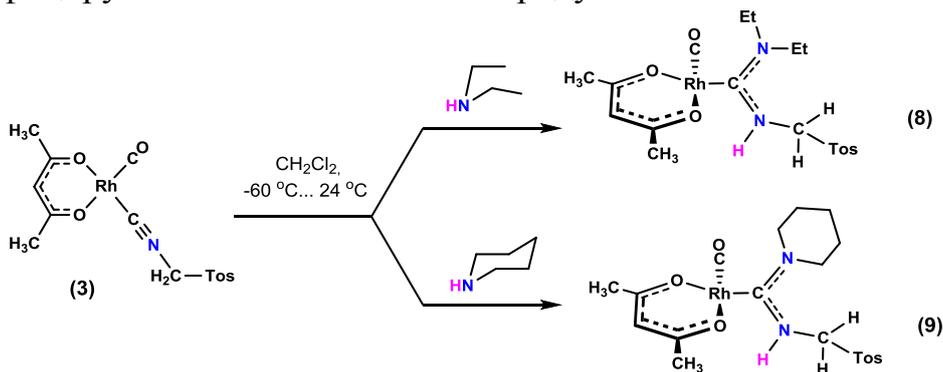


Рисунок 4. Синтез ациклических диаминокарбеновых комплексов **8** и **9**

Спектр ЯМР ^{13}C комплексов **7-9** содержит сигналы ядер углерода карбенового лиганда в характерной области δ 180 – 220 м.д. (Таблица 2). Так, в известных соединениях родия (I) $(acac)Rh(IPr)(CO)$ [10] и $[(NHC)RhI(cod)]$ [11], содержащих циклические диаминокарбеновые лиганды, сигналы ядер $C_{carbene}$ обнаружены при δ 210.75 м.д. и 182.54 м.д. соответственно.

Таблица 2. Основные данные спектров ЯМР 1H и ^{13}C ($CDCl_3$, δ м.д., J Гц) комплексов **7-8**

№ соединения	1H		^{13}C	
	$(RCO)_2CH$	$-NHR'$	$[Rh]-CO$	$[Rh]-CNHR'(NR''_2)$
7	5.68 с	5.30 с	183.24 д, $J_{RhC}=78.88$	185.95 д, $J_{RhC}=71.53$
8	5.35 с	6.31 дд, $J_{HH}=4.81$	188.78 д, $J_{RhC}=81.84$	205.13 д, $J_{RhC}=54.10$
9	5.36 с	6.34 дд, $J_{HH}=6.00$	188.63 д, $J_{RhC}=82.54$	204.53 д, $J_{RhC}=54.80$

Выводы:

1) впервые показана возможность введения изоцианидных лигандов $C\equiv N-R$ ($R = 1-Ad, CH_2Tos$) в координационное окружение атома родия (I) путем замещения карбонильных групп в известных комплексах $Rh(acac)(CO)_2$ и $Rh(hfac)(CO)_2$.

2) изучено взаимодействие координированных изоцианидных лигандов с алифатическими азот-содержащими нуклеофилами в координационной сфере атома родия(I). Установлено, что образование диаминокарбеновой группировки в результате присоединения нуклеофила к атому углерода изоцианидного лиганда определяется заместителями в β -дикетонатных лигандах при атоме родия, а также функциональными группами R в координированных изоцианидах $C\equiv N-R$.

Литература

1. Tobisu M., Fujihara H., Koh K., Chatani N. // J. Org. Chem. 2010. № 75. P. 4841–4847.
2. T. Yamada, M. Sugimoto // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 3999–4002.
3. Boyarskiy V., Bokach N., Luzyanin K., Kukushkin V. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 7. P. 2698–2779.
4. Lo L. T.-L., Ng C., Feng H., Ko C. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 3597–3600.
5. Peris E. // Chem. Rev. 2018. V. 118 (19). P. 9988-10031.
6. Paek J.H., Song K. Ho, Jung I., Kang S.O., Ko J. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 2787–2796.
7. Sinha N., Hahn F. E. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. № 9. P. 2167–2184.
8. Kaneshima, T., Kawakami, K., Tanaka, T. // Inorg. Chim. Acta. 1975. V. 15. P. 161-166.
9. Motoyama Y., Shimozono K., Aoki K., Nishiyama H. // Organometallics. 2002. V. 21. P. 1684 – 1696.
10. Datt M. S., Nair J.J., Otto S. // J. Organometallic Chem. 2005. V. 690. P. 3422–3426.
11. Savka R., Plenio H. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 891-893.

Исследование диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер в отношении He и Ne

Роговенко Е.С.¹ (ИХХТ СО РАН)

Rogovenko_elenal989@mail.ru

Гелий является ключевым компонентом современных высокотехнологичных и наукоемких отраслей промышленности, для которых получение высокочистого гелия (99,9950 об.%) базируется на его выделении из природного газа энергоемким криогенным способом. Процесс включает стадию низкотемпературной конденсации всего природного газа с получением гелиевого концентрата и несколько стадий очистки полученного концентрата от примесей (водорода, метана, азота, аргона, неона). Очистка гелиевого концентрата от неона является отдельным этапом традиционной криогенной технологии; осуществляется адсорбционным способом на активированном угле СКТ-6 при температуре -196°C с компримированием гелиевого концентрата до 15 МПа [1].

Альтернативным способом получения гелия высокой чистоты является энергосберегающая мембранная технология, для успешной реализации которой необходимы материалы с высокой гелиевой проницаемостью и селективностью. В качестве перспективных мембранных материалов, способных обеспечить эффективность процесса извлечения и очистки гелия, предлагается использовать полые стеклокристаллические алюмосиликатные микросферы – ценосферы, являющиеся одним из микросферических компонентов летучих зол от пылевидного сжигания угля. Целью работы являлось исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе узких фракций ценосфер в отношении He и Ne, оценка перспективности их использования для очистки гелиевого концентрата от неона.

Исследование проницаемости стеклокристаллической оболочки ценосфер в отношении He и Ne выполнено для узких фракций ценосфер в широком диапазоне изменения макрокомпонентного и фазового состава (мас. %): SiO_2 – 56–68, Al_2O_3 – 21–38, муллит – 1–50, кварц – 0–7, кристобалит – 0–16, анортит – 0–6, стеклофаза – 30–93. Узкие фракции характеризуются преобладающим содержанием глобул определенного морфологического типа: кольцевого строения со сплошной оболочкой до 85 % частиц,

¹ Научный руководитель: д.х.н. проф. Аншиц Александр Георгиевич

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект 121031500198-3).

кольцевого строения с пористой оболочкой до 95 % частиц, сетчатого строения до 57 % частиц.

Исследования показали, что коэффициенты проницаемости стеклофазы ценосфер прямо пропорциональны содержанию в ней оксидов-стеклообразователей (SiO_2 , мол. %) и зависят от строения стеклокристаллической оболочки. Так, для узких фракций ценосфер с глобулами кольцевого строения с ростом содержания SiO_2 в интервале 71–90 мол. % K_{He} и K_{Ne} увеличиваются на порядок, достигая при 280°C значений $6.1 \cdot 10^{-16}$ и $2.8 \cdot 10^{-18}$ (моль·м)/(м²·с·Па) соответственно (рисунок 1). Для узких фракций ценосфер, содержащих глобулы сетчатого строения, диапазон изменения содержания SiO_2 в стеклофазе составляет 80–91 мол. %, при этом K_{He} увеличивается в 3 раза, достигая $1.5 \cdot 10^{-15}$ (моль·м)/(м²·с·Па), а K_{Ne} увеличивается почти в 5 раз до значения $6.7 \cdot 10^{-17}$ (моль·м)/(м²·с·Па) (рисунок 1).

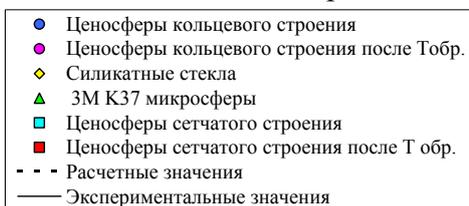
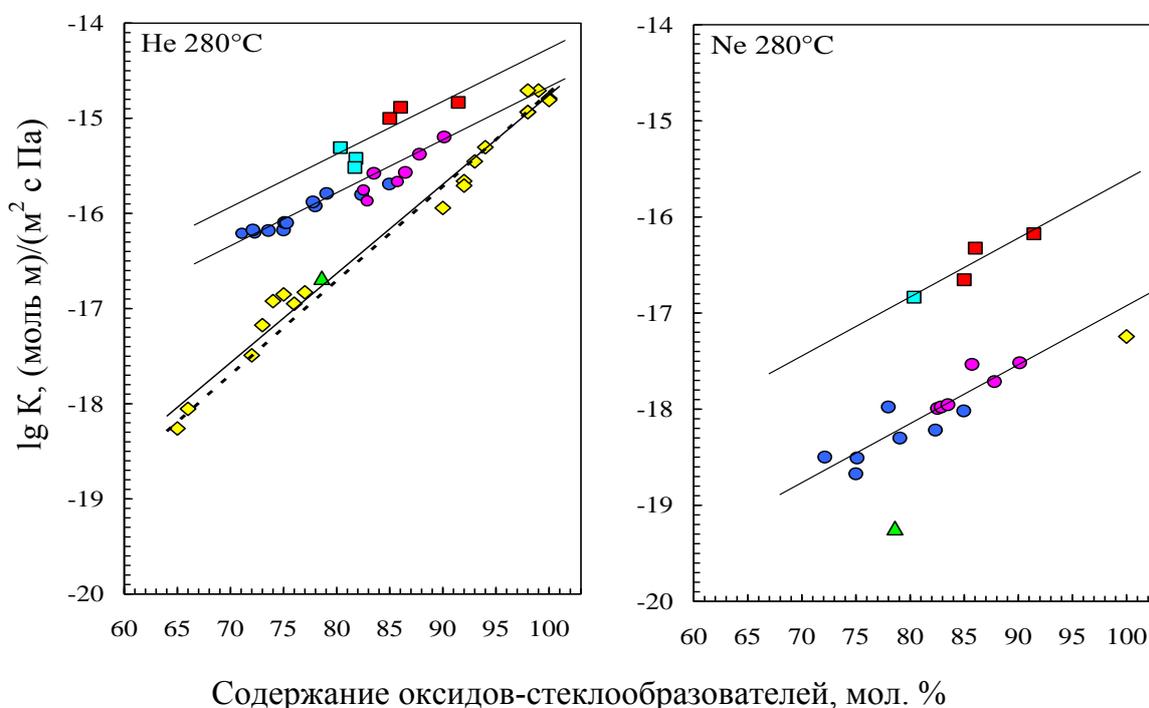


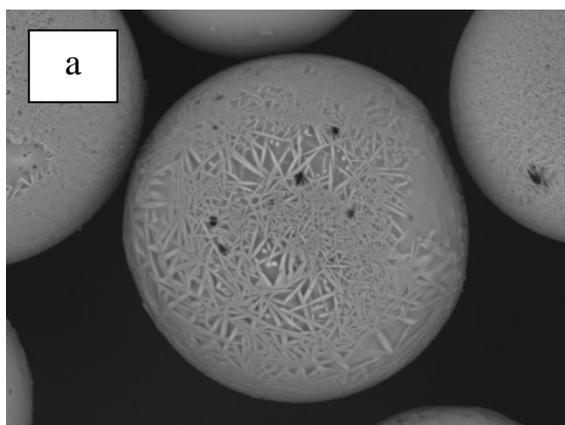
Рисунок 1. Зависимости K_{He} и K_{Ne} стеклофазы ценосфер от содержания оксидов-стеклообразователей (SiO_2 , мол. %) в сравнении с литературными данными для силикатных стекол разного состава [2, 3]

Наблюдается существенное превышение проницаемости гелия и неона для фракций ценосфер с глобулами сетчатого строения по сравнению с ценосферами кольцевого строения и силикатными стеклами. Так, для

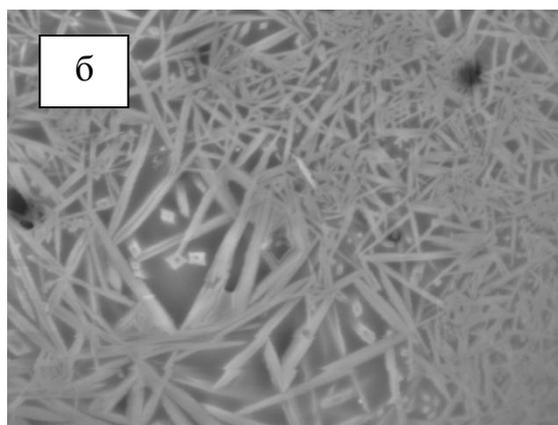
фракции ценосфер, характеризующейся максимальным содержанием глобул сетчатого строения 57% и минимальным содержанием ионов-модификаторов в стеклофазе 9 мол. % ($\text{SiO}_2 = 91$ мол. %), коэффициент проницаемости превышают аналогичные значения для фракции ценосфер с оболочкой кольцевого строения близкого состава ($\text{SiO}_2 = 90$ мол. %) в случае He в 2 раза, а Ne – 24 раза (рисунок 1). В сравнении с силикатным стеклом с близким значением $\text{SiO}_2 = 92$ мол. % наблюдаемое превышение коэффициентов проницаемости He составляет около одного порядка. В сравнении с кварцевым стеклом, в котором ионы-модификаторы отсутствуют, значения K_{He} совпадают, а K_{Ne} превышает кварцевое стекло в 12 раз (рисунок 1).

Значения энергии активации для процессов диффузии с ростом содержания оксида-стеклообразователя SiO_2 в стеклофазе уменьшаются. Для ценосфер кольцевого строения при максимальном содержании SiO_2 90 мол. % E_a для He и Ne составляет 25 и 42 кДж/моль соответственно. Для фракции ценосфер с максимальным содержанием глобул сетчатого строения при содержании SiO_2 в стеклофазе 91 мол. % процесс диффузии He и Ne характеризуется меньшими значениями E_a – 16 и 13 кДж/моль соответственно.

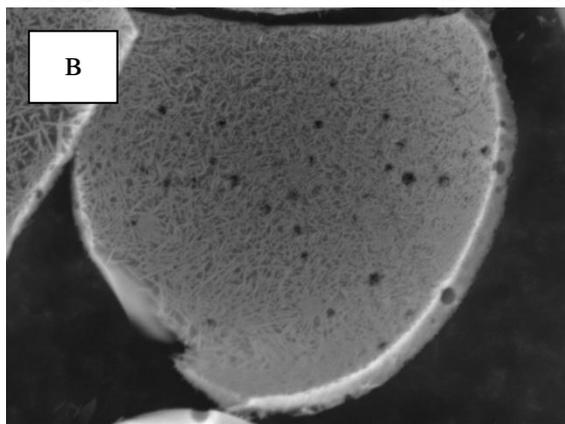
Дополнительная термообработка приводит к кристаллизации в стеклокристаллической оболочке ценосфер дефектных фаз муллита, кристобалита и анортита, сопровождающейся вытеснением ионов-модификаторов из стеклофазы и росту содержания оксида-стеклообразователя SiO_2 . В случае ценосфер кольцевого строения кристаллиты муллита формируются на внешней и внутренней поверхности глобул (рисунок 2 а-г). Для ценосфер сетчатого строения наблюдается не только поверхностная, но и объемная раскристаллизация оболочки с образованием межфазных границ «стеклофаза–кристалл» (рисунок 2 д-з), обеспечивающих процесс диффузии неона с меньшей энергией активации. Значения селективности $\alpha(\text{He}/\text{Ne})$ находятся на высоком уровне, составляя при 280°C для ценосфер кольцевого строения 74–324, сетчатого – 22–45.



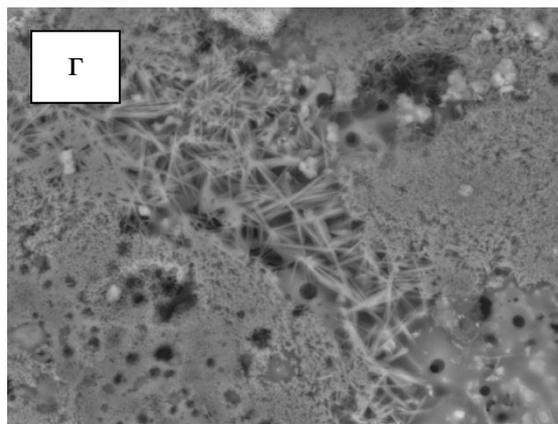
TM-1000_1554 x2.0k 30 um



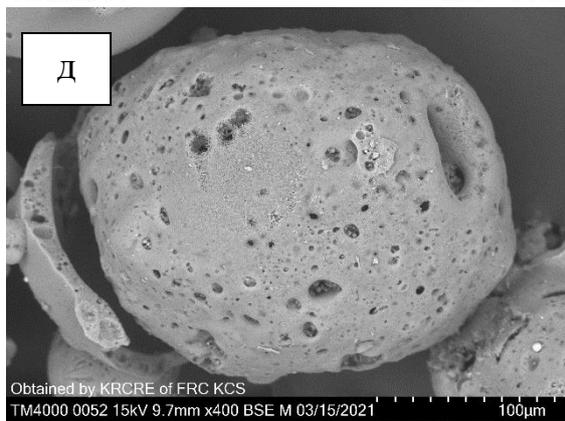
TM-1000_1555 x7.0k 10 um



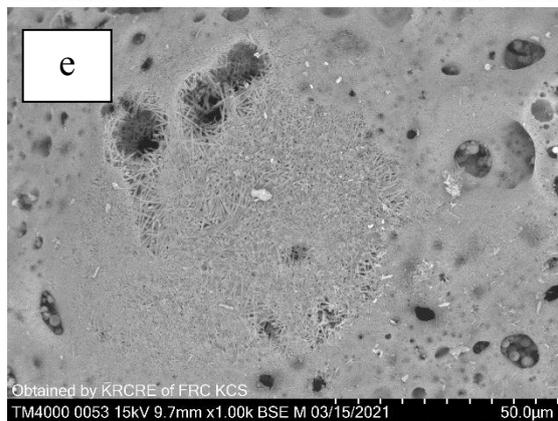
TM-1000_1460 x4.0k 20 um



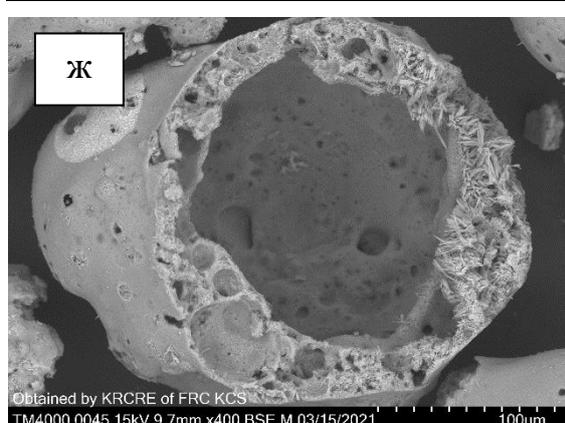
TM-1000_1563 x4.0k 20 um



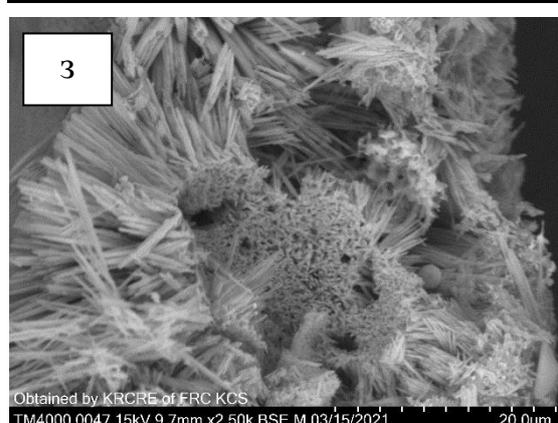
Obtained by KRCRE of FRC KCS
TM4000 0052 15kV 9.7mm x400 BSE M 03/15/2021 100um



Obtained by KRCRE of FRC KCS
TM4000 0053 15kV 9.7mm x1.00k BSE M 03/15/2021 50.0um



Obtained by KRCRE of FRC KCS
TM4000 0045 15kV 9.7mm x400 BSE M 03/15/2021 100um



Obtained by KRCRE of FRC KCS
TM4000 0047 15kV 9.7mm x2.50k BSE M 03/15/2021 20.0um

Рисунок 2. СЭМ-снимки ценосфер кольцевого (а-г) и сетчатого строения (д-з): а, д – отдельная глобула, б, е – участок ее внешней поверхности, в, г, ж, з – участки внутренней поверхности разрушенных глобул

Таким образом, исследование диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер в отношении гелия и неона показало характерное влияние на процесс диффузии строения стеклокристаллической оболочки: наблюдается существенное превышение K_{He} и K_{Ne} для фракций ценосфер с глобулами сетчатого строения по сравнению с ценосферами кольцевого строения. Значительным преимуществом стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер по сравнению с силикатными стеклами является сочетание высокой селективности и проницаемости, определяющее перспективность их использования в мембранной технологии выделения и очистки гелиевого концентрата от неона.

Литература

1. Молчанов С.А. Особенности выделения гелия из природного газа. М.: Недра, 2011. 285 с.
2. Altomose V.O. // Appl. Phys. 1961. V. 32. № 7. P. 1309-1316.
3. Tsugawa R.T., Moen I., Roberts P.E., Souers P.C. // Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 1987-1993.

Разработка катализаторов на основе диоксида циркония для процессов межмолекулярного переноса водорода с целью получения гамма-валеролактона из леулиновой кислоты

*Сычев В.В.¹, Еремина А.О., Зайцева Ю.Н., Таран О.П.
(ИХХТ СО РАН)*

sychev.vv@icct.krasn.ru

Гамма-валеролактон (ГВЛ) – химическое соединение, платформенная молекула, обладающая огромным потенциалом. ГВЛ, рассматривается как перспективный растворитель, может служить сырьем для производства биотоплив, биополимеров, находит свое применение, как в пищевой, так и фармацевтической отраслях промышленности. ГВЛ привлекает к себе все больше внимания, а число публикаций, посвященным методам его получения и возможными областями применения, неуклонно растет [1].

ГВЛ получают из леулиновой кислоты (ЛК) и алкиллевулилатов (АЛ) которые в свою очередь получают из лигноцеллюлозной биомассы. ГВЛ привлекает к себе все больше внимания, а число публикаций, посвященным методам его получения и возможными областями применения, неуклонно растет [1].

Гамма-валеролактон обладает низкой температурой плавления (-31°C), высокими температурами кипения (207°C) и вспышки (96°C), низкой токсичностью и низким давлением паров ($0,65$ кПа). ГВЛ стабилен, смешивается с водой в любых соотношениях, не формирует азеотропов.

В процессах прямого гидрирования ЛК до ГВЛ, гетерогенные металлические катализаторы благодаря своей экологичности, легкости регенерации и использования, по сравнению с гомогенными катализаторами, привлекают к себе наибольшее внимание. В качестве активного компонента катализаторов прямого гидрирования (использования молекулярного водорода) широкое распространение получили металлы платиновой группы, такие как: Pt, Pd, Ru.

Другой альтернативой прямому гидрированию ГВЛ является использование спиртов в качестве растворителя и источника водорода. В этом случае процесс реализуется путем каталитического переноса водорода через реакцию Меервейна — Понндорфа — Верлея (МПВ), этот процесс также называют трансферным гидрированием или РПВ (реакция переноса водорода) - гидрированием. Одними из наиболее перспективных катализаторов переноса водорода являются катализаторы на основе Zr [2].

¹ Научный руководитель: д.х.н. проф. РАН Таран Оксана Павловна

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00636).

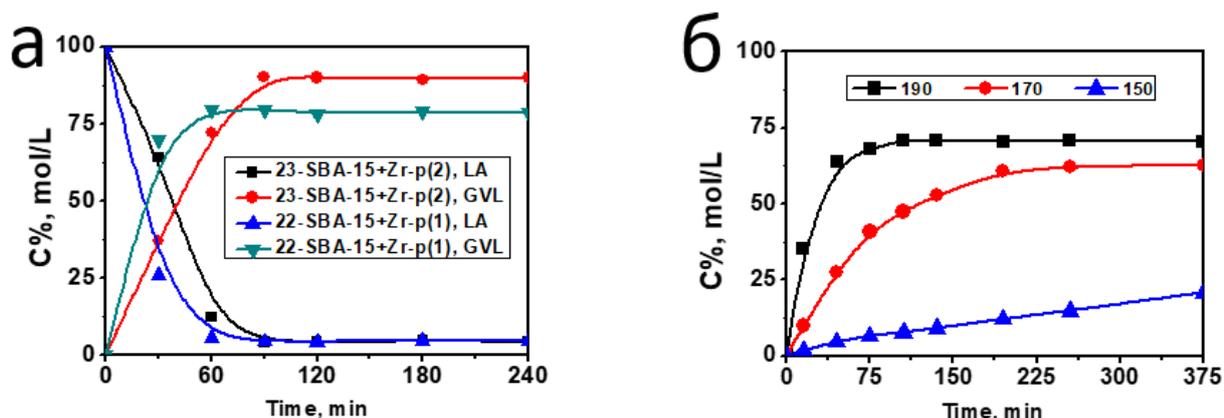
Целью данной работы является разработка твердых катализаторов процессов межмолекулярного переноса водорода на основе мезопористого силиката SBA-15, содержащего наночастицы Zr.

Синтезированы 2 серии катализаторов на основе диоксида циркония, закрепленного на мезопористом силикатном материале SBA-15 методами: послойного нанесения и соосаждения [3,4]. Раствор пропоксида циркония (IV) в n-пропанол был использован в качестве источника циркония. Катализаторы Zr-SBA-15 исследованы методами адсорбции N₂, РФС, РФА, ПЭМ, ИКС, UV-vis, рН_{тнз}.

Методом рентгенофазового анализа подтверждено, что мезопористая структура SBA-15 сохраняется после нанесения Zr. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии удалось установить, что метод послойного нанесения позволяет нанести большее количество циркония на SBA-15, по сравнению с методом соосаждения.

Испытания, полученных серий катализаторов, в реакции межмолекулярного переноса водорода проводили в автоклаве, при автогенном давлении в диапазоне температур (130-190 °С). В качестве растворителя и источника водорода использовался изопропанол, варьировалось соотношение субстрат/катализатор, а также время процесса, в качестве субстрата использовали ЛК.

Максимальный выход ГВЛ (свыше 90 мол.%), достигнут при использовании катализаторов, полученных методом послойного нанесения. На катализаторах, полученных методом соосаждения максимальный выход ГВЛ составил 71,6 мол.% (Рис. 1).



*а – катализаторы, полученные методом послойного нанесения, 190 °С,
б – катализатор 14-SBA-15+Zr+F-p полученный методом соосаждения.*

Условия реакции: ЛК 0.44 г, кат. 0.64 г, 35 мл i-прОН.

Рисунок 1. Кинетика РПВ гидрирования ЛК до ГВЛ в изопропанол

Продемонстрирована эффективность использования катализатора Zr-SBA-15 в процессе РПВ - гидрирования ЛК до ГВЛ, исследована кинетика реакции в изопропанол и температурная зависимость процесса. Максимальных выход ГВЛ наблюдается при 190 °С, снижение температуры процесса приводит к снижению селективности образования ГВЛ, при

сохранении высоких конверсий субстрата (>99 мол. %) вплоть до 150 °С. Катализаторы, полученные методом послойного нанесения, демонстрируют наибольшую каталитическую активность, по сравнению с образцами, полученными методом соосаждения, и способны обеспечить выход ГВЛ свыше 90% уже через 90 минут при 190 °С (образец 23-SBA-15+Zr-p(2)).

Литература

1. *Alonso, D.M., Wettstein S.G., Dumesic, J.A.* Green Chem. 15 (2013) 584.
2. *Osatiashtiani, A., Lee A.F., Wilson, K.* J Chemical Technology & Biotechnol. 92 (2017) 1125.
3. *Iglesias J., Melero J. A., Morales G., Paniagua M., Hernández B., Osatiashtiani A., Lee A. F. Wilson K.* Catalysis Sci Tech. (17) 2018 4485.
4. *Cecilia J. A., García-Sancho C., Mérida-Robles J. M., Santamaría-González J., Moreno-Tost R. Maireles-Torres P.* Catalysis Today.(254) 2015, 43.

Для заметок