ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК -ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФИЦ КНЦ СО РАН

(ИХХТ СО РАН)



НАУЧНЫЕ ИТОГИ 2017

Печатается по решению Ученого совета.

Подготовлено на основании отчета о научной и научно-организационной деятельности за 2017 год, утвержденного Ученым советом 11 января 2018 г.

Адрес: Россия, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

Телефоны: (391) 205 19 50; (391) 205 19 24

Факс: (391) 249 41 08

Электронная почта: chem@icct.ru; sekr@icct.ru

Web-page: http://www.icct.ru

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ИНСТИТУТА	4
ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ	7
ПРОЕКТЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ	29
ПРОЕКТЫ ПРОГРАММЫ ФНИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК НА 2013-2020 ГОДЫ	
<u>Проект V.44.1.7</u> Экспериментальные и теоретические исследования процессов	
образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы	30
<u>Проект V.45.3.3</u> Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами	47
Проект V.46.1.1 Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов	87
<u>Проект V.46.4.2</u> Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства	134
<u>Проект V.46.4.3</u> Комплексная переработка возобновляемого органического сырья,	
включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды	161
ПРОЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОГРАММЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН № II.2 «ИНТЕГРАЦИЯ И РАЗВИТИЕ»	199
ПРОЕКТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ	256
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РОССИЙСКОГО НАУЧНОГО ФОНДА	257
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	259
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	268
Ежегодные справочные данные	291
Список публикаций	296

ИХХТ СО РАН организован Постановлениями Совета Министров РСФСР № 91 от 19.02.1980, Президиума АН № 315 от 20.03.1980, и Президиума СО АН № 452 от 12.12.1980. Приказом Федерального агентства научных организаций (ФАНО России) № 73 от 21.02.2016 реорганизован в форме присоединения к Федеральному государственному бюджетному научному учреждению «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) как обособленное подразделение.

НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

- физико-химические основы новых экологически безопасных металлургических и химико-технологических процессов комплексного извлечения целевых продуктов из поликомпонентного сырья;
- физико-химические основы процессов глубокой переработки природного органического сырья, включая растительную биомассу и бурые угли.

СТРУКТУРА ИХХТ СО РАН

Директор д.х.н. Н.В. Чесноков

Советник РАН чл.-корр. РАН Г.Л. Пашков

Заместители директора по научной работе:

д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

д.х.н., проф. А.Г. Аншиц

Ученый секретарь: к.х.н. Е.А. Шор

Научные подразделения:

• Лаборатория проблем освоения недр

(заведующий лабораторией д.т.н. А.Г. Михайлов)

Развитие научных основ технологических систем геотехнологической подготовки и разработки месторождений, исследование закономерностей разрушения пород взрывом, разработка ресурсосберегающих технологий. Изучение физико-химических основ флотационного обогащения руд цветных, редких и благородных металлов; синтез и испытание новых, высокоэффективных флотореагентов; разработка новых приемов и схем технологических процессов обогащения.

• Лаборатория гидрометаллургических процессов

(заведующий лабораторией д.х.н. В.И. Кузьмин)

Исследования физико-химических закономерностей поверхностных явлений и гетерофазных химических превращений, создание процессов и комбинированных методов переработки минерального, техногенного и вторичного сырья.

• Лаборатория плазмохимии и проблем материаловедения

(заведующий лабораторией д.т.н. О.Г. Парфенов)

Разработка научных основ высокоскоростных металлургических и сопряженных с ними процессов, технологии функциональных и композиционных материалов на основе высокомолекулярного полиэтилена, технологии непрямого окисления органических и неорганических субстратов активными формами кислорода с использованием газодиффузионных и оксидно-металлических электродов.

• Лаборатория рентгеновских и спектральных методов анализа (заведующий лабораторией к.т.н. А.М. Жижаев)

Аналитическое сопровождение научных исследований института, инструментальный элементный анализ и фазовый анализ минеральных проб и растворов, электронная микроскопия.

• Лаборатория каталитической химии угля и биомассы

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов)

Создание новых принципов и методов глубокой переработки возобновляемой древесной биомассы и ископаемых углей в ценные органические продукты и новые материалы на основе комбинирования каталитических, термохимических и экстракционных процессов.

• Лаборатория каталитических превращений малых молекул

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. А.Г. Аншиц)

Разработка новых химико-технологических процессов утилизации отходов угольных электростанций, включающих комплексное извлечение из энергетических зол состава микросферических продуктов постоянного переменного разработка научных основ получения морфологии; новых функциональных материалов с заданными свойствами для различных областей применения, в том числе катализаторов окислительного превращения углеводородного сырья, микросферических стеклокристаллических мембран, высокоэффективных сорбентов, высокопрочных композитных материалов.

• Лаборатория процессов синтеза и превращения углеводородов

(заведующий лабораторией д.х.н. Н.В. Чесноков)

Разработка новых подходов и научных основ приготовления эффективных катализаторов с наночастицами переходных металлов, нанесенных на пористые подложки; разработка новых методов приготовления пористых углеродных материалов из природных графитов, антрацитов и растительных полимеров.

• Лаборатория комплексной переработки биомассы

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько)

Исследование процессов переработки углеводов и лигнинов в ценные химические продукты.

• Лаборатория молекулярной спектроскопии и анализа

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. А.И. Рубайло)

Использование совокупности физико-химических и квантово-химических методов для изучения строения, природы химической связи, реакционной способности и механизма реакций новых соединений и материалов.

Ученый совет:

Чесноков Николай Васильевич, д.х.н., председатель Ученого совета

Шабанов Василий Филиппович, академик

Пашков Геннадий Леонидович, чл. корр. РАН (до 22.09.2017 г.)

Шор Елена Александровна, к.х.н., секретарь Ученого совета

Аншиц Александр Георгиевич, д.х.н., проф.

Бурмакина Галина Вениаминовна, д.х.н.

Верещагин Сергей Николаевич, к.х.н.

Жижаев Анатолий Михайлович, к.т.н.

Калякин Сергей Николаевич, к.х.н. (с 19.10.2017 г.)

Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н., проф.

Кузьмин Владимир Иванович, д.х.н.

Левданский Владимир Александрович, д.х.н. (с 19.10.2017 г.)

Михайлов Александр Геннадьевич, д.т.н.

Михлин Юрий Леонидович, д.х.н., проф.

Парфенов Олег Григорьевич, д.т.н.

Петерсон Иван Викторович, к.х.н.

Рубайло Анатолий Иосифович, д.х.н., проф.

Тарабанько Валерий Евгеньевич, д.х.н., проф.

Фоменко Елена Викторовна, к.х.н.

Шарыпов Виктор Иванович, к.х.н. (до 19.10.2017 г.)

ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

СИНТЕЗ И ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АДАМАНТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4,4'-ДИОКСИБИФЕНИЛА

В настоящее время бифенилы, содержащие гидроксильные группы в различных положениях, являются одними из самых универсальных хиральных реагентов и наиболее известными представителями аксиально-хиральных молекул. При этом взаимодействие адамантана с бифенилами ранее систематически не изучалось.

Предложено два пути синтеза адамантильных производных 4,4'-диоксибифенила (**I**) (рис.). В первом случае взаимодействие **I** с 1-адамантанолом в среде H_2SO_4 - CH_3COOH в течение 3 дней при комнатной температуре приводит к образованию реакционной смеси состоящей из 3-(1-адамантил)-4,4'-бифенола (**II**) и 3,3'-(1-адамантил)-4,4'-бифенола (**III**) с общим выходом 10%. Во втором случае при взаимодействии **I**с 1-адамантанолом и 1-бромадамантаном (2 моль : 0.1 моль) при 200 0 C образуется только индивидуальный продукт **III** с выходом 48%.

$$HO \longrightarrow OH + OH + OH + HO \longrightarrow OH + HO \longrightarrow OH + HO \longrightarrow OH$$

Рисунок 1 - Схема синтеза3-(1-адамантил)-4,4'-бифенола (**II**)и 3,3'-(1-адамантил)-4,4'-бифенола (**III**).

Строение полученных соединений установлено с помощью 1 H, 13 C и двумерной корреляционной ЯМР-спектроскопии.

Опубликовано: Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. **1-Adamantanol Alkylation of 2,2 '-Binaphthol, 2,2 '- and 4,4 '-Biphenols**//JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY. CHEMISTRY. - V: 10 - Is: 2. – P.264-268.DOI: 10.17516/1998-2836-0023.

Авторы: к.х.н. И.В. Петерсон, к.х.н. Н.М. Свирская, к.т.н. А.А. Кондрасенко, д.х.н. А.И. Рубайло.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.44.1.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СО и СО₂ С АТОМАМИ И КЛАСТЕРАМИ ПАЛЛАДИЯ И СЕРЕБРА СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ НА НАНОЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЦЕРИЯ

Методом DFT-GGA+U выполнено моделирование взаимодействия молекул CO и CO_2 с атомами серебра и палладия и тетрамерами Ag_4 и Pd_4 , стабилизированными на наногранях $\{100\}$ наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ (NP) и дефицитной по кислороду частицы $Ce_{21}O_{41}$ (NP $\{V^O\}$) (см. Рис.). Впервые рассмотрена возможность инкорпорирования данных молекул в решётку оксида серия на границе наночастицNP и NP $\{V^O\}$ с адатомами металла. Установлено, что варьируя природу адатомов металла, нуклеарность металлического кластера и степень дефектности наночастицы оксида церия возможно стабилизировать координированные или привитые к поверхности CO, CO_2 и CO_3 группировки. Например, CO наиболее стабильна на Pd_4 /NP субстратах, CO_2 на Pd/NP $\{V^O\}$ субстратах. При этом энергии связи молекул адсорбата также варьируются существенным образом, что указывает на возможность контролируемого подбора их значений оптимальных для проведения целевых каталитических превращений.

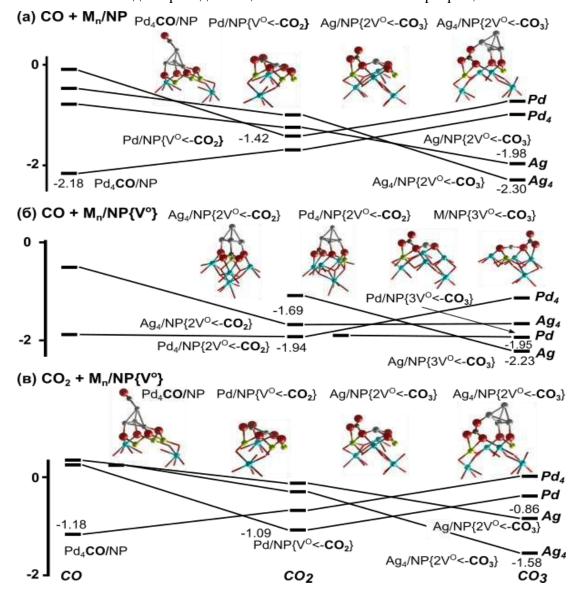


Рисунок - Энергии связи (эВ) наночастиц M_n /NP с CO (а), дефицитных по кислороду наночастиц M_n /NP{ V^O } с CO (б) и CO₂(в). M = Ag, Pd; n = 1, 4. *Авторы: д.х.н. В.А.Наслузов, к.х.н. А.М.Шор, к.х.н. Е.А.Шор, к.х.н. С.С.Лалетина* Исследования выполнены в рамках базового проекта V.44.1.7

НОВЫЕ БИЯДЕРНЫЕ ВИНИЛИДЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ

С целью разработки методик синтеза новых биядерных μ -винилиденовых комплексов $Cp(CO)_3MnPt(\mu\text{-}C=CHPh)(PPh_2H)(L)$ ($L=PPh_3$ (1), $P(OPr^i)_3$) (2)), содержащих дифенилфосфиновый лиганд при атоме платины, были изучены реакции комплексов $Cp(CO)_3MnPt(\mu\text{-}C=CHPh)(L)_2$ ($L=PPh_3$ (3), $P(OPr^i)_3$) (4)) μ Cp(CO) μ MnPt(μ -C=CHPh)(CO)(L) (μ -C=CHPh)(CO)(L)

Установлено, что комплексы 3 и 4 с PPh_2H не взаимодействуют. Однако целевые комплексы 1 и 2 легко образуются при реакциях PPh_2H с соединениями 5 и 6 путем замещения CO лигандов при атоме платины на дифенилфосфин. Методом спектроскопии $SMP^{-13}C$, 1H и ^{31}P установлено, что в комплексах 1 и 2 лиганд Ph_2PH координирован с атомом платины и находится в транс-положении к винилиденовому лиганду. Комплексы 1 и 2 являются прекурсорами гетероядерных винилиденовых кластеров перспективных предшественников эффективных гетерометаллических катализаторов и ценных полиметаллических материалов.

Рисунок - Схема синтеза комплексов $Cp(CO)_3MnPt(\mu\text{-}C=CHPh)(PPh_2H)(L)$. $L=PPh_3$ (1, 3, 5), $P(OPri)_3$) (2, 4, 6)

Авторы: к.х.н. В.В. Верпекин, к.х.н. О.С. Чудин, д.х.н. Г.В. Бурмакина, Д.В. Зимонин, к.х.н. А.А. Кондрасенко, к.х.н. Н.И. Павленко, д.х.н. А.И. Рубайло

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.44.1.7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА С ГИДРОКСИПРОПИЛ-β- И γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Впервые определены термодинамические характеристики комплексообразования бетулиновой и бетулоновой кислот в растворах 2-гидроксипропил-у-циклодекстрина (ГП-у-ЦД) методом капиллярного электрофореза. Термодинамические характеристики (таблица) определяли из температурных зависимостей логарифмов констант устойчивости комплексов в диапазоне температур от 25 до 45 °C. Различие в изменениях энтальпии и энтропии для комплексов изученных кислот с ГП-у-ЦД, на наш взгляд, обусловлено разной степенью гидратации карбонильной и гидроксильной групп.

Таблица. Термодинамические характеристики комплексообразования ГП-γ-ЦД с производными бетулина.

Кислота $ \frac{\Delta H^0}{(\kappa Дж \cdot моль^{-1})} $		ΔS^{0} (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	$arDelta G_{298} \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	
Бетулиновая	-21.5 ± 0.6	-14 ± 1	-17.3 ± 0.9	
Бетулоновая	-27.0 ± 0.8	-31 ± 2	-17.8 ± 1.4	

Доказано, что в изученных условиях 2-гидроксипропил-β-циклодекстрин не образует комплексы с бетулиновой и бетулоновой кислотами.

Полученные данные могут быть использованы при оптимизации процессов микрокапсулированиябетулиновой и бетулоновой кислот с применением 2-гидроксипропилу-циклодекстрина для увеличения растворимости и биодоступности этих фармакологически активных соединений.

Авторы: к.х.н. В.В. Сурсякова, к.ф.-м.н. Н.Г. Максимов, д.х.н. В.А. Левданский, д.х.н. А.И. Рубайло

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.44.1.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА ТИПА СМК-3 В ПРОЦЕССАХ ДВУХЭЛЕКТРОННОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Мезоструктурированный углеродный материал СМК-3, полученный методом темплатного синтеза, исследован в качестве электрокатализатора для синтеза H_2O_2 из O_2 в газодиффузионном электроде (ГДЭ) при различных рН. Определены текстурные характеристики исходного материала мезоуглерода и его смесей с гидрофобизатором фторопластом-4Д (Ф-4Д) методом низкотемпературной адсорбции азота. Рассчитаны константы скорости разложения пероксида водорода на этих материалах в щелочном и кислом растворах. Определены кинетические параметры восстановления кислорода в кислых и щелочных электролитах: ёмкость газодиффузионных электродов на основе мезоуглерода, селективность электрокатализатора путем определения доли тока, затрачиваемого на восстановление кислорода до пероксида водорода.

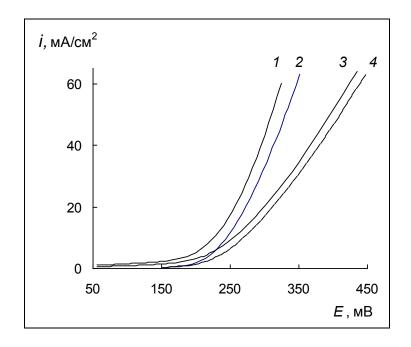


Рисунок - Поляризационные кривые восстановления O_2 в ГДЭ с 70 (1,3) и 60 (2,4) масс.% Ф-4Д в кислом (1,2) и щелочном (3,4) растворах.

Опубликовано: Kolyagin G. A., Kornienko G. V., Kornienko V. L., Ponomarenko I.V., Electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide in a gas-diffusion electrode based on mesoporous carbon// RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. - 2017. – V.90 – Is.7. - P.1143-1147. DOI: 10.1134/S1070427217070187.

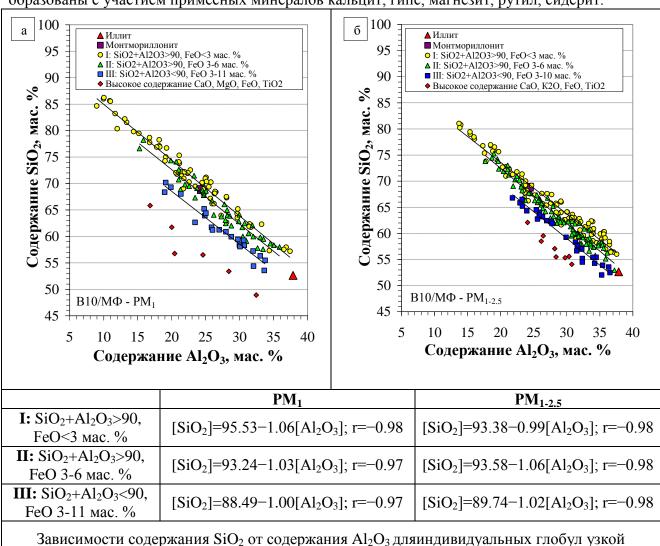
Авторы: к.х.н. И.В. Пономаренко, к.х.н. Г.В. Корниенко, д.х.н. В.Л. Корниенко, к.х.н. Г.А. Колягин

Исследования выполнены в рамках базовых проектов V.44.1.7 и V.45.3.3.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УЗКИХ ФРАКЦИЙ ДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР СИСТЕМЫ SiO_2 — Al_2O_3

Впервые из летучих зол получены морфологически однородные узкие фракции дисперсных микросфер: $d_{max}-2$, 3, 4, 10 мкм; содержание SiO_2 65-67, Al_2O_3 22-26, стеклофазы 65-67, кварца 12-17, муллита 17-19, Fe-содержащей шпинели 1-2 мас. %. Установлено, что с ростом d_{max} наблюдается уменьшение содержания SiO_2 , увеличение Al_2O_3 и Fe_2O_3 ; в фазовом составе прослеживается монотонное снижение содержания фазы кварца, увеличение муллита и Fe-содержащей шпинельной фазы.

В зависимости от содержания SiO_2 , Al_2O_3 и FeO в составе индивидуальных микросфер диаметром менее 2.5 мкм выделены три основные группы, образованные с участием различных прекурсоров минеральных форм исходного угля (Рисунок). Прекурсорами образования глобул группы I являются продукты генезиса внутренних глинистых минералов. Прекурсорами основной части микросфер с повышенным содержанием железа, относящихся ко (II) и (III) группе, являются продукты гидротермального замещения алюминия слоистых минералов иллит-монтмориллонитовой группы. Отдельные глобулы с высоким содержанием кальция, магния, титана, железа образованы с участием примесных минералов кальцит, гипс, магнезит, рутил, сидерит.



Авторы: к.х.н. Е.В. Фоменко, О.А. Кушнерова, Г.В. Акимочкина, к.т.н. А.М. Жижаев, $\partial.x$.н. А.Г. Аншиц

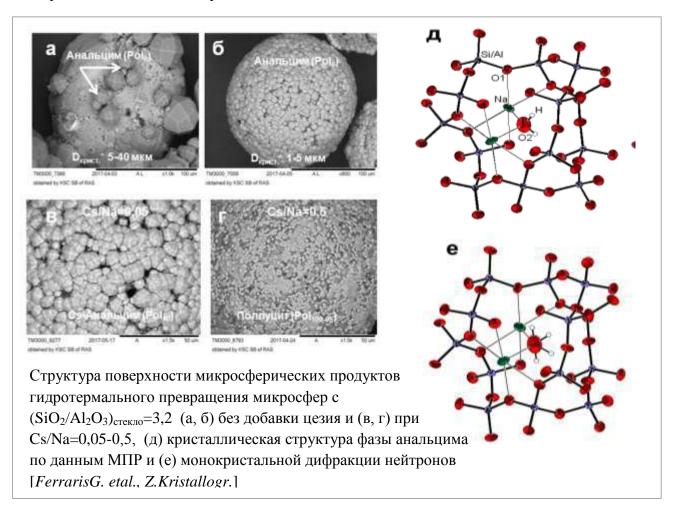
Исследования выполнены в рамках базового проекта V.45.3.3

фракции дисперсных микросфер: $a - PM_1$, $\delta - PM_{1-2.5}$.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФАЗ (Na_nCs_{1-n})Al Si_2O_6 · nH_2O СТРУКТУРНОГО ТИПА АНАЛЬЦИМ (ANA) В СИСТЕМАХ Na_2O - Cs_2O - H_2O -(SiO_2 - Al_2O_3) $_{CTEK,IIO}$ НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕР ЛЕТУЧИХ ЗОЛ

Впервые в системах $Na_2O-Cs_2O-H_2O-(SiO_2-Al_2O_3)_{cтекло}$ на основе микросфер с $(SiO_2/Al_2O_3)_{cтекло}=2,7-3,7$ при $150^{\circ}C$ синтезированы фазы $(Na_nCs_{1-n})AlSi_2O_6\cdot nH_2O$ с топологией каркаса типа анальцим (ANA) из серии твердых растворов анальцим-поллуцит (Pol). Получен кубический анальцим состава $Na_{0.986}(Al_{0.986}Si_{2.014}O_6)(H_2O)_{0.977}c$ широким (5-40 мкм) и узким (1-5 мкм) распределением кристаллитов по размеру. Высокое качество кристаллической фазы анальцима позволило выполнить детальный анализ структуры и состава анальцима методом минимизации производной разности (МПР) на основе данных порошковой рентгеновской дифракции и уточнить полную модель кристаллической структуры анальцима, включая позиции атомов водорода кристаллизационной воды.

Выявленные закономерности кристаллизации ANA фаз могут служить основой процесса извлечения и иммобилизации в минералоподобной форме радионуклидов ¹³⁷Cs, содержащихся в щелочных радиоактивных отходах.



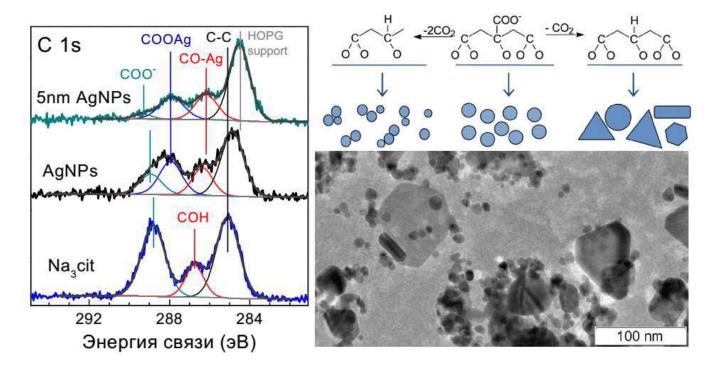
Опубликовано: Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Mazurova E.V., Chernykh Y.Yu., Anshits A.G. **Synthesis and structure of analcime and analcime-zirconia composite derived from coal fly ash cenospheres**// MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS . DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.09.011

Авторы: д.х.н. Т.А. Верещагина, Е.А. Кутихина, Л.А. Соловьев, Я.Ю. Черных, к.х.н. Е.В. Фоменко, д.х.н. А.Г. Аншиц

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.45.3.3

СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЛИГАНДОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ЦИТРАТ-ИОНОВ

Цитраты щелочных металлов - один из наиболее широко применяемых реагентов в синтезе наночастиц серебра, золота и других наноматериалов; кроме того, цитрат важнейший участник энергетического цикла в митохондриях клеток (цикл Креббса) и его взаимодействие с наночастицами металлов интересно с точки зрения их влияния на живые организмы. Установлено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения и других методов, что лиганды на поверхности наночастиц серебра, полученных восстановлением водного нитрата серебра ионами железа (+2) в присутствии цитрата как стабилизатора по методу Кэри Ли (CareyLea) являются, в основном, не цитрат-ионом, а продуктами его разложения: они содержат, не три, а две или одну карбоксильные группы и спиртовую группу, связанные с серебром; кетонная группа, которая обычно образуется при окислении цитрата, отсутствует. Адсорбаты различаются на наночастицах разного размера и формы, что обусловлено их влиянием на рост частиц. Предполагается, что полимодальность распределения частиц, в т.ч. различия в составе лигандов и заряде поверхности, обеспечивает необычную агрегативную устойчивость золей до 0,5 моля концентрации Ад. Нетипичные промежуточные продукты и нарушения механизма биохимического окисления цитрата могут быть одной из причин бактерицидного (токсического) действия наночастиц серебра.



Опубликовано:

Y.L. Mikhlin, S.A. Vorobyev, S.V. Saikova, E.A. Vishnyakova, A.S. Romanchenko, S.M. Zharkov, Y.V. Larichev. On the nature of citrate-derived surface species on Ag nanoparticles: insights from X-ray photoelectron spectroscopy//APPLIED SURFACE SCIENCE.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.026

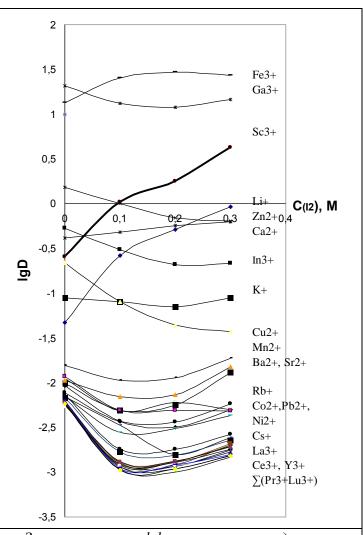
Авторы: д.х.н. Ю.Л. Михлин, к.х.н. С.А. Воробьев, к.х.н. Е.А. Вишнякова, д.х.н. С.В. Сайкова, к.х.н. А.С. Романченко

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.1

НОВЫЙ ПРОЦЕСС СЕЛЕКТИВНОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Разработан экстракционный избирательного процесс извлечения хлорида скандия ИЗ растворов сложного смесями состава трибутилфосфата И йола. Коэффициенты распределения металла увеличиваются с ростом концентрации ТБФ и йода в органической фазе и хлорид-иона В водной. Из органической фазы хлорид скандий легко реэкстрагируется водой. В ряду 35 металлов скандий ИЗ экстрагируемости в изученной системе уступает лишь железу(3+)галлию(3+),что создает широкие перспективы практического процесса использования для извлечения скандия ИЗ растворов выщелачивания солянокислого минерального сырья.

Опенены составы образующихся продуктов концентрационная константа экстракции хлорида скандия ДЛЯ изученных Особенностью систем. нового процесса является значительная электролитическая диссоциация образующихся комплексных хлоридов скандия с ТБФ и йодом в органической фазе, которая приближается к полной в области концентрации ТБФ 80-100%.



Зависимости коэффициентов распределения (lgD_{Mi}) от концентрации молекулярного йода в органической фазе при экстракции хлоридов различных металлов растворами ТБФ и йода: орг фаза - $C_{TБ\Phi} = 80\%$ (в толуоле); C_{I2} ~var; водн. фаза - $C_{NH4Cl\ (ucx.)} = 5,6\ M;\ C_{MCli\ (ucx.)} = 0,002\ M$ (по каждому элементу)

Опубликовано:

- Кузьмин В.И., Кузьмина А.А.Экстракция скандия из хлоридных растворов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода//Химическая технология. -2017. №1. С. 29-35.
- Патент РФ2590550. **Способ извлечения скандия из хлоридных растворов** / В.И. Кузьмин, А.А. Кузьмина; опубл. 10.07.2016. Бюл. № 19.
- Патент РФ №2624314. **Способ извлечения скандия из хлоридных растворов** /В.И. Кузьмин, А.А. Кузьмина; опубл. 03.07.2017.Бюл. №19

Авторы: д.х.н. В.И. Кузьмин, А.А. Кузьмина

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.1

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИЕЙ ДРЕВЕСИНЫ И КОРЫ ОСИНЫ

Установлено, что предварительная термообработка древесины и коры осины при 300-800 °C способствует более высокому развитию удельной поверхности и суммарного объема пор при последующей карбонизации в присутствии гидроксида калия при 800 °C по сравнению с необработанными образцами биомассы. Методом БЭТ показано, что углеродные материалы, полученные из древесины и коры осины, обладают высокой удельной поверхностью (до 1642 и 1862 м 2 /г) и суммарным объемом пор (до 0.80 и 0.92 см 3 /г), а также характеризуются узким распределением пор по ширине (1.95-2.17нм) и высокой долей микропор (от 76.9 до 91.2 отн. %).

Использование предварительной термообработки древесины и коры осины перед термощелочной активацией, позволяет увеличить сорбционную емкость полученных углеродных сорбентов по бензолу на 42–67 вес. %.

Полученные нанопористые углеродные материалы превосходят зарубежные промышленные углеродные сорбенты по сорбционной емкости по бензолу более чем в 2 раза, а отечественные активные угли марки СКТ-3 и СКТ-10 – более чем в 3 раза.

Таблица – Характеристики и сорбционные свойства нанопористых углеродных сорбентов, полученных с использованием предварительной термообработки древесины и коры осины и последующей карбонизацией в присутствии КОН при 800 °C

		льная ость, м ² /г	Объем пор, см ³ /г		Доля микропор, Ширина		Сорбция
Образец	S_{BET}	S _{микропор}	общий	микропор	отн.%	пор, нм	бензола, г/г
ДО	1100	763	0,53	0,28	52,8	1,97	0,52
КО	1001	642	0,68	0,35	51,5	2,71	0,49
ТДО300	1281	1182	0,69	0,56	81,1	2,16	0,82
ТДО500	1642	1591	0,80	0,73	91,2	1,95	0,63
ТКО300	1442	1254	0,78	0,60	76,9	2,17	0,69
TKO500	1862	1862	0,92	0,82	89,1	1,99	0,74
Зарубежные промышленные углеродные сорбенты					0,35		
Отечественные промышленные углеродные сорбенты					0,24		

где: ДО – древесина осины; КО – кора осины; ТДО – термообработанная древесина осины; ТКО – термообработанная кора осины.

Опубликовано:

- Ivanov I.P., BelashM.Yu., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N.**Physico-Chemical Studies of Experimental Lots of Products, Obtained by Birch Wood Complex Processing on a Pilot PlantJOURNAL** OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. V: 10 Is: 2. P.269-283.
- Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Иванов И.П., Павленко Н.М., Чесноков Н.В. **Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины** // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С. 53-64.

Авторы: к.т.н. И.П. Иванов, к.х.н. Н.М. Микова, д.х.н. Н.В. Чесноков, д.х.н. Б.Н. Кузнецов

Исследование выполнено в рамках базового проекта V.46.4.2

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМИДСОДЕРЖАЩЕГО БИОКОМПОЗИТНОГО УДОБРЕНИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ КОРЫ ОСИНЫ

Разработан способ получения карбамидсодержащего биокомпозитного удобрения с повышенной устойчивостью к вымыванию азота водой, основанный на пропитке подложки из коры осины водным раствором мочевины и осаждении на ее поверхности малорастворимого нитрата мочевины. Определены условия получения удобрений с минимальным сроком вымывания азота: количество мочевины в подложке - не менее 10 мас.%; выдержка пропитанной подложки при комнатных условиях перед сушкой – 30 мин; пропитка сухих подложек с мочевиной раствором НNОЗ при мольном соотношении компонентов 1:1. Установлено, что превращение мочевины на поверхности подложки в нитратную форму позволяет уменьшить вымывание азота из биокомпозитных удобрений в среднем в 1,9 раза. Разработанные биокомпозитные удобрения характеризуются медленным вымыванием азота в течение длительного времени, что свидетельствует об эффекте их пролонгированного действия. В вегетационных экспериментах на примере листовой горчицы выявлено ростостимулирующее действие разработанного удобрения.

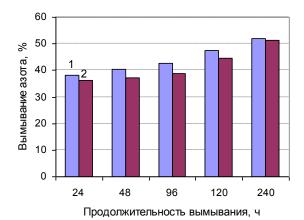


Рисунок 1 - Вымывание азота из биокомпозитных удобрений (БУ), содержащих нитрат мочевины: 1-7,0 мас. % азота; 2-17,5 мас.% азота.



Рисунок 2 - Образцы листовой горчицы сорта «Веснушка», выращенной с различными удобрениями (содержание азота 7,0 мас. %): (1) почва+мочевина; (2) почва+БУ с мочевиной; (3) почва+удобрение с нитратом мочевины.

Опубликовано:

VeprikovaE.V., Korolkova I.V., Chesnokov N.V. Kuznetsov B.N. Preparation of Carbamide Containing Biocomposite Fertilizer with the Increase Water Resistance Based on the Aspen Bark JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY. CHEMISTRY. – 2017. – V.10. - Is.4. – P. 502-514. DOI: 10.17516/1998-2836-0044.

Авторы: к.х.н. Е.В. Веприкова, д.х.н. Н.В. Чесноков, д.х.н. Б.Н. Кузнецов

Исследование выполнено в рамках базового проекта V.46.4.2

СПОСОБ СИНТЕЗА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СУЛЬФАТОВ КСИЛАНА

Разработан новый экологически безопасный способ сульфатирования ксилана. Метод основан на сульфатировании ксилана сульфаминовой кислотой в N,N-диметилформамиде в присутствии мочевины. Сульфат ксилана получают в виде натриевой соли по схеме

Состав полученных натриевых солей сульфатов ксилана подтвержден элементным анализом, а строение методами ИК и 13С ЯМР спектроскопии. Известные методы сульфатирования полисахаридов основаны на использовании достаточно агрессивных реагентов – серного ангидрида, серной и хлорсульфоновой кислоты, пиридина и уксусного ангидрида. По сравнению с известными способами сульфатирования ксилана предлагаемый способ позволяет использовать менее агрессивный сульфатирующий реагент – сульфаминовую кислоту и заменить токсичные растворители пиридин и уксусный ангидрид на менее токсичный N,N-диметилформамид. Сульфаты полисахаридов целлюлозы, арабиногалактана, ксилана и др. являются аналогом гепарина – вещества животного происхождения, обладающего антикоагулянтной активностью. Также они обладают гиполипидемическими свойствами и могут применяться для профилактики и лечения атеросклероза.

Опубликовано:

- Drozd N.N., Kuznetsova S.A., Levdansky V.A., Mikhailenko M.A., Effect of Xylan Sulfates on Coagulation of Human Blood Plasma // BULLETIN OF EXPERIMENTAL BIOLOGY AND MEDICINE. 2017. V. 164. Is.3. P. 158-161.
- Патент РФ № 2620597. **Способ сульфатированияксилана древесины берёзы сульфаминовой кислотой** / Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; опубл. 29.05.2017. Бюл № 16.

Авторы: д.х.н. В.А. Левданский, к.х.н. А.В. Левданский, д.х.н. С.А. Кузнецова, д.х.н. Б.Н. Кузнецов

Исследование выполнено в рамках базового проекта V.46.4.3.

ИНТЕГРАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА И ПЕРОКСИДНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

Целью настоящего исследования являлась разработка метода получения качественных глюкозных гидролизатов из древесины осины, основанного на интеграции каталитических процессов кислотного гидролиза полисахаридов и пероксидной делигнификации древесины.

Для гидролиза гемицеллюлоз древесины осины использованы растворенные кислотные катализаторы 2 % $\rm H_2SO_4$ и 2 % $\rm HCl$ при температуре 100 °C, а также твердые кислотные катализаторы Amberlyst-15, кислотномодифицированные SBA-15 и Сибунит-4 при температуре 150 °C. Выход лигноцеллюлозного продукта при гидролизе древесины осины снижается в ряду катализаторов: $\rm H_2SO_4$ (100 °C) > $\rm HCl$ (100 °C) > $\rm SBA-15$ (150 °C) ~ Amberlyst-15 (150 °C). В этой же последовательности катализаторов возрастает содержание целлюлозы в лигноцеллюлозном продукте от 66 до 73 % мас. и снижается содержание гемицеллюлоз от 10, 5 до 2,3 % мас.

Для получения качественной целлюлозы с чистотой до 98,7~% мас. и содержанием остаточного лигнина и гемицеллюлоз менее 1~% мас. предложено осуществлять пероксидную делигнификацию лигноцеллюлозных продуктов гидролиза древесины осины в среде уксусная кислота—вода при 100~%С в присутствии катализатора 2~% мас. H_2SO_4 .

Гидролиз целлюлозы из древесины осины 80 % серной кислотой при температуре 25 °C позволяет получить гидролизаты для синтеза биоэтанола с выходом глюкозы, близком к количественному. Концентрация в гидролизатах ингибирующих примесей 5-гидроксиметилфурфурола (5 $-\Gamma$ МФ) и фурфурола существенно ниже допустимых значений (0,12-0,22 г/л и 0,01-0,08 г/л, соответственно). Состав гидролизатов, полученных из древесины осины, интеграцией каталитических процессов гидролиза гемицеллюлоз, пероксидной делигнификации лигноцеллюлозного продукта и гидролиза целлюлозы.

Состав целлюлозного продукта, % мас.*			Состав гидролизатов, г/л**				
целлюлоза	лигнин	гемицел- люлозы	глюкоза	ксилоза	манноза	5-ГМФ	фурфурол
94,8	0,1	5,3	88,7	5,7	1,5	0,09	0,14
97,5	0,3	2,5	92,4	2,7	0,6	0,12	0,08
98,5	0,5	0,3	97,0	0,4	0,3	0,18	0,02
98,7	0,4	0,3	94,5	0,4	0,2	0,22	0,01

^{*}от массы абс. сухого целлюлозного продукта, ** получены гидролизом целлюлозы 80 % ${
m H}_2{
m SO}_4$

Опубликовано:

Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Beregovtsova N.G., Kozlova S.A., Ivanchenko N.M., **The Integration of Catalytic Processes of Acid Hydrolysis and Peroxide Delignification to Obtain the Bioethanol from Aspen Wood**// JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. – 2017. – V.10. – Is.3. – P. 333-345.

Исследование выполнено в рамках Комплексной Программы фундаментальных исследований СО РАН "Интеграция и развитие", проект № II.2П/V.46-3

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЖАРОПРОЧНЫХ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ

Силициды титана характеризуются высокой жаропрочностью и, в отличие от других силицидов, высокой пластичностью при нормальных температурах. Известны пять силицидов: Ti₃Si, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄, TiSi, TiSi₂. Из них наибольший практический интерес представляет Ti_5Si_3 , который характеризуется конгруэнтным плавлением $T_{\pi\pi} = 2130$ °C, в то время, как у других силицидов титана точка плавления заметно ниже, а состав твердой и жидкой фазы различается, и TiSi₂, который отличается лучшей стойкостью к окислению при высоких температура в кислородной среде. Разработан простой, экономичный и относительно безопасный способ получения силицидов титана. Расширен ассортимент исходного сырья за счет использования хлоридов, бромидов и иодидов титана и кремния. Технический результат разработки достигается смешением газообразных галогенидов титана и кремния, взятых в мольном соотношении Ti:Si от 5:3 до 1:2, при температуре от 450 до 1100 °C в атмосфере инертного газа при нормальном давлении, синтезом силицидов титана восстановлением смеси галогенидов титана и кремния в атмосфере инертного газа при нормальном давлении расплавленным цинком при температуре от 450 до 900 °C или парами цинка при температуре от 900 до 1100 °C, очисткой силицидов титана отгонкой галогенидов цинка и металлического цинка в атмосфере инертного газа при температуре от 900 до 1100 °C при нормальном давлении или под вакуумом при температуре от 700 до 900 °C.

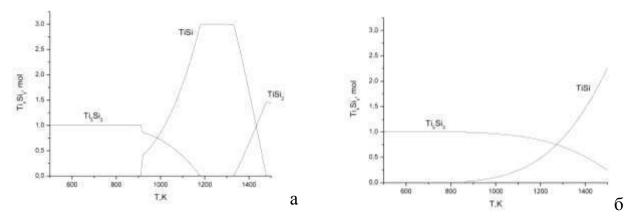


Рисунок - Мольный состав твердых продуктов (только силициды титана) химических реакций в исходной смеси (a) $5\text{TiBr}_4 + 3\text{SiBr}_4 + 16\text{Zn}$, P = 0.1 MPa и (б) $5\text{TiI}_4 + 3\text{SiI}_4 + 16\text{Zn}$, P = 0.1 MPa.

Опубликовано:

Патент РФ № 2629121. МПК С23С 16/42, С23С 16/44 (2006.01). Способ получения силицидов титана / Кустов А.Д., Парфенов О.Г.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). - № 2016129333/02; заявл. 18.07.2016; опубл. 24.08.2017. Бюл. № 24.

Авторы: д.т.н. О.Г. Парфенов, А.Д. Кустов

Исследование выполнено в рамках Комплексной Программы фундаментальных исследований СО РАН "Интеграция и развитие", проект №II.2П/V.46-4.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДНОЙ ВАКАНСИИ В НАНОЧАСТИЦАХ ОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Оксид церия, благодаря наличию мобильного решеточного кислорода, находит широкое применение в катализе и медицине. Его наноструктурированные формы (наночастицы, наноструктурированные поверхности) характеризуются еще большей активностью, чем массивные частицы.

Методом функционала плотности выполнено моделирование образования кислородной вакансии для наночастицы оксида церия $Ce_{21}O_{42}$ (HЧ), содержащей кластеры Ag_nAu_n , Pd_n ($n=1,\ 3,\ 4$), адсорбированные на наноповерности $\{100\}$ (Рис. 1). Согласно расчетам энергия образования кислородной вакансии растёт в ряду $Au/HY < Au_3/HY < HY < Ag_3/HY < Ag_4/HY < Pd_4/HY < Au_4/HY < Ag_4/HY < Pd_4/HY$.

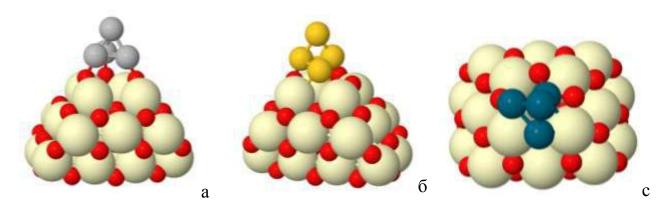


Рисунок - Модели дефектной по кислороду наночастицы оксида церия Ce₂₁O₄₁ с адсорбированными металлическими частицами: (а) Ag₄, (б) Au₄, (в) Pd₄.

Кластеры серебра связаны с наночастицей оксида церия только через атомы кислорода (Рис. а). Для кластеров золота и палладия характерно образование связей атомов металлов с ионами церия вблизи кислородной вакансии (Рис. б, в). Кроме того, атомы палладия склонны образовывать связи с несколькими атомами кислорода.

Работы выполнена совместно с Университетом Барселоны (Испания) и Университетом Бремена (Германия).

Опубликовано:Ivanova-ShorE.A., ShorA.M., LaletinaS.S., DekaR.Ch.,NasluzovV.A. **Modeling of heterogeneous catalysts based on silica and zeolites by the hybrid quantum chemical embedded cluster method** // RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN. - 2017. — V.66. - Is.5. - P. 759-768.

Авторы: к.х.н. С.С. Лалетина, к.х.н. А.М. Шор, к.х.н. Е.А. Шор

Исследование выполнено в рамках Комплексной Программы фундаментальных исследований СО РАН "Интеграция и развитие", проект № II.2П/V.44-12

СИНТЕЗ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ РЕНИЯ, ЖЕЛЕЗА И ПЛАТИНЫ

Разработан и успешно опробован новый подход к синтезу ReFePt μ_3 -винилиденовых кластеров, основанный на реакциях модификации лигандного окружения при атоме платины в уже известных кластерах. Установлено, что реакции лигандного обмена проходят в мягких условиях с высокими выходами и приводят к образованию новых трёхъядерных кластеров. В зависимости от используемых реагентов и условий реакции, лигандный обмен в трехъядерных кластерах при атоме платины может проходить с селективным замещением только одной карбонильной группы или как фосфорсодержащего, так и карбонильного лигандов одновременно.

Схема синтеза трёхъядерных кластеров

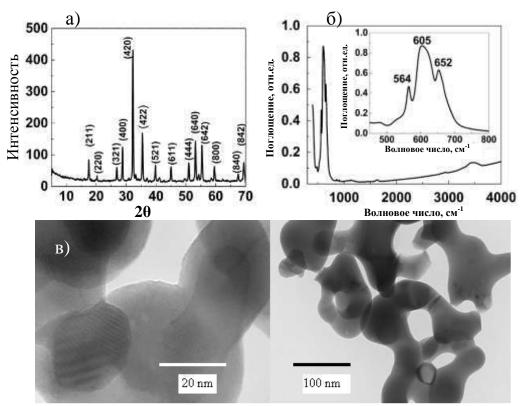
Синтезированные трехъядерные μ_3 -винилиденовые кластеры могут служить прекурсорами для получения на их основе новых металлоорганических комплексов.

Опубликовано: Бурмакина, Г.В.; Верпекин, В.В.; Зимонин, Д.В.; Чудин, О.С.; Ергаев, Р.О.; Рубайло, А.И. Электрохимическое изучение фенилвинилиденовых кластеров с остовом **ReFePt, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды** // ЖУРНАЛ СФУ. ХИМИЯ. - 2017. - Т.10. - №3. – С.358-367. DOI: 10.17516/1998-2836-0032.

Исследование выполнено в рамках Комплексной Программы фундаментальных исследований СО РАН "Интеграция и развитие", проект № II.2П/V.44-13.

РЕАКЦИОННО-ИОНООБМЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ В СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ ЗАДАННОГО СОСТАВА

Разработан и оптимизирован реакционно-ионообменный способ синтеза гранатов с применением анионообменных смол (анионитов), которые в данном процессе являются реагентом-осадителем. При контакте анионита с растворами солей металлов происходит обмен анионами, в результате чего металлы осаждаются в малорастворимые соединения (например, гидроксиды или карбонаты), а ионы раствора поглощаются каркасом. Это обеспечивает особую чистоту получаемых продуктов и облегчает их дальнейшее (Fe^{3+}) После обжига взаимолействие. совместно осажденные катионы стехиометрическом соотношении, соответствующем составу граната, кристаллизуются в гранатную структуру.



Рентгенограмма (а) полученного реакционно-ионообменным осаждением $Dy_3Fe_5O_{12}$, его ИК-спектр (б) и микрофотографии ПЭМ $Dy_3Fe_5O_{12}$ (в).

Методами ИК-спектроскопии, РФА и электронной микроскопии (Рисунок) были изучены морфология и состав полученных продуктов, методом магнитного кругового дихроизма проанализированы магнитооптические свойства нанокристаллического ферритграната $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Авторы: чл.корр. РАН Г.Л. Пашков, д.х.н. С.В. Сайкова, Е.В. Линок, Н.П. Евсевская

Опубликовано: Ivantsov R., Evsevskaya N., Saikova S., Linok E., Yurkin G., Edelman I. Synthesis and characterization of $Dy_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles fabricated with the anion resin exchange precipitation method // Materials Science & Engineering B. -2017.-V 226. - P. 171-176.

Исследование выполнено в рамках Комплексной Программы фундаментальных исследований СО РАН "Интеграция и развитие", проект № II.2П/V.46-5.

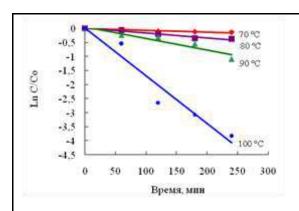
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРОКСИДНОГО ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЭКСТРАГИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

Перспективное направление комплексной переработки древесины лиственницы, содержащей такие ценные биологически активные вещества, как дигидрокверцетин (ДКВ) и арабиногалактан ($A\Gamma$) основано на интеграции процессов экстракции и пероксидной делигнификации древесины.

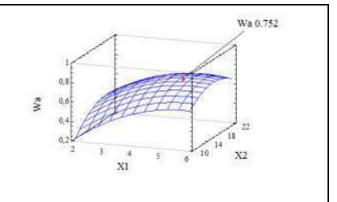
Предложено осуществлять гетерогенно-каталитическое фракционирование древесины лиственницы, из которой предварительно были выделены ДКВ и АГ, на целлюлозу и растворимые низкомолекулярные продукты окисления лигнина в среде уксусная кислотавода—катализатор TiO_2 . С целью оптимизации процесса пероксидного фракционирования экстрагированной древесины лиственницы изучено влияние температуры и состава реакционной среды на динамику извлечения лигнина из древесины.

В результате выполненных кинетических исследований установлено, что процесс пероксидной делигнификации описывается уравнением 1-го порядка. Достаточно высокая энергия активации (88 кДж/моль) указывает на отсутствие значительного вклада внешне диффузионных ограничений при используемых условиях процесса делигнификации.

Математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации экстрагированной древесины лиственницы позволила установить следующие оптимальные условия процесса: температура $100\,^{\circ}$ С, концентрации $H_2O_2\,6,0\,^{\circ}$ 8 вес., $CH_3COOH\,25\,^{\circ}$ 8 вес., гидромодуль $15.\,^{\circ}$ 8 этих условиях с выходом $44,2\,^{\circ}$ 9 вес. получен целлюлозный продукт с содержанием целлюлозы $93,2\,^{\circ}$ 9 вес., гемицеллюлоз $5,8\,^{\circ}$ 9 вес. и лигнина $0,6\,^{\circ}$ 9 вес.



Динамика извлечения лигнина из экстрагированной древесины лиственницы в присутствии катализатора ${
m TiO_2}$



Поверхность отклика обобщенного параметра оптимизации (Wa) процесса делигнификации экстрагированной древесины лиственницы в присутствии катализатора TiO_2 : X1 – исходная концентрация H_2O_2 , X2 - гидромодуль

Методами ИКС, РФА и СЭМ установлено, что структура целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией экстрагированной древесины лиственницы в оптимальных условиях процесса, соответствует структуре промышленной микрокристаллической целлюлозы. Растворимые продукты делигнификации содержат только небольшое количество ароматических соединений, что свидетельствует о глубоком окислении фенилпропановых единиц лигнина в указанных условиях процесса.

В результате выполненного исследования осуществлен подбор оптимальных условий процесса пероксидного гетерогенно-каталитического фракционирования экстрагированной древесины лиственницы на микрокристаллическую целлюлозу и растворимые органические продукты.

Авторы: д.х.н. Кузнецов Б.Н., к.х.н. Гарынцева Н.В., к.т.н. Судакова И.Г.

Исследование выполнено в рамках проекта РНФ № 16-13-10326.

СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ И УГЛЕРОДНЫХ ГЕЛЕЙ ИЗ СМЕСЕЙ ЛИГНИНА И ПОЛИФЕНОЛОВ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

Исследовано влияние лигнина на свойства органических и углеродных гелей, синтезированных золь-гель полимеризацией смеси формальдегида и полифенолов, выделенных различными растворителями из коры лиственницы.

Методоми БЭТ и СЭМ изучена пористая структура и адсорбционные свойства полимерных гелей, полученных из смесей формальдегида и этанольных экстрактов коры при варьировании величины рН исходных растворов в интервале значений от 4 до 12. Показано, что повышение величины рН приводит к формированию органических гелей с более плотной текстурой и узкими порами. Карбонизация органических гелей при 900 °C способствует значительному развитию удельной поверхности (до 477 м²/г) получаемых углеродных гелей.

Установлено, что добавление лигносульфонатов в количестве 10% вес. к полифенолам извлеченных водой из коры лиственницы улучшает текстурные характеристики получаемых органических и углеродных гелей, а также повышает их упругость и прочность. Однако увеличение содержания лигнина до 20–30 % вес. приводит к уменьшению общей пористости и общего пористого объема получаемых гелей. Влияние лигнина на свойства гелей, полученных с использованием полифенолов, извлеченных из коры лиственницы воднощелочным раствором, менее выражено, чем при использовании водных полифенолов.

Текстурные характеристики органических и углеродных гелей из смесей лигносульфонатов (Л) и водных полифенолов коры лиственницы (ВПФЛ)

Органические лигнин-полифенол-формальдегидные гели						
Образец	Лигнин, % вес	S $_{\text{БЭТ}}$, M^2/Γ	Плотность, г/см ³	Общая пористость, W, % отн.		
ВПФЛ/ Ф	нет	1,5	1,09	27		
(Л+ВПФЛ)/ Ф	10	25,0	0,55	63		
(Л+ВПФЛ)/ Ф	20	10,0	0,96	36		
(Л+ВПФЛ)/ Ф	30	5,0	1,04	31		
Углеродн	ые гели, полу	ченные карбони	зацией органичес	ских гелей при 900 °C		
ВПФЛ/ Ф	нет	3	0,64	57		
(Л+ВПФЛ)/ Ф	10	99,5	0,61	59,6		
(Л+ВПФЛ)/ Ф	20	13,8	0,94	63,0		
(Л+ВПФЛ)/ Ф	30	14,2	0,87	62,0		

Публикации:

- 1. Н.М. Микова, Л.И. Гришечко, Г.П. Скворцова, Б.Н. Кузнецов. Полифенолы древесной коры натуральные предшественники для получения на их основе полимерных аэрогелей // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С. 41-51.
- 2. Н.М. Микова, Г.П. Скворцова, И.П. Иванов, В.А. Левданский, Б.Н. Кузнецов. Влияние лигнина на свойства органических и углеродных гелей из полифенолов коры лиственницы // ЖСФУ. Химия. 2017. Т. 10. №3.

Авторы: к.х.н. Микова Н.М. д.х.н. Левданский В.А., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н. Исследования выполнены в рамках проекта РНФ № 13-16-10326.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

Разработан одностадийный экологически безопасный метод получения из древесины лиственницы биологически активных дигидрокверцетина (ДКВ) и арабиногалактана (АГ), основанный на их одновременной экстракции из древесины лиственницы водным раствором этанола. Изучено влияние концентрации этанола на выход ДКВ (рис. 1) и АГ (рис. 2) при экстракции древесины лиственницы в течение 2 ч при гидромодуле 15.

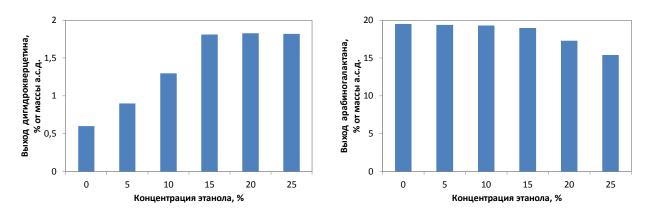


Рисунок- Зависимость выхода ДКВ (1) и АГ (2) от концентрации этанола в водном растворе

Установлено, что максимальные выходы ДКВ (1,8 %) и АГ (19,0 %) достигаются при экстракции древесины 15 %-ым этанолом. Применение предварительной механической обработки древесины лиственницы в планетарной мельнице в течение 2 мин позволяет сократить продолжительность извлечения ДКВ и АГ с 2 ч до 0,5 ч. Состав ДКВ и АГ подтвержден элементным анализом, а строение ИК и ¹³С ЯМР спектроскопией. ДКВ обладает антиоксидантным, капилляроукрепляющим и противовоспалительным действием. Он широко применяется в пищевой промышленности и в составе БАД. АГ проявляет гастропротекторные, мембранотропные свойства, обладает иммуномодуляторной активностью и используется в фармацевтической промышленности.

Публикации:

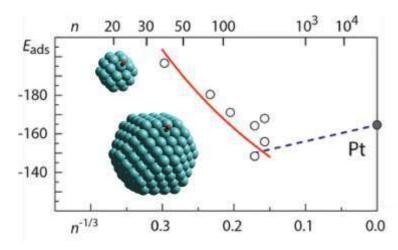
Патент РФ № 2629770. Способ получения дигидрокверцетина из древесины лиственницы сибирской / Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; опубл. 04.09.2017. Бюл № 25.

Авторы: д.х.н. Левданский В.А., к.х.н. Левданский А.В., д.х.н. Кузнецов Б.Н.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта №16-43-242083.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА КЛАСТЕРА ПЛАТИНЫ НА ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ СО

С помощью расчетов методом функционала плотности было изучено влияние размера наночастиц (НЧ) платины Pt_n (n = 38-260 атомов) на их адсорбционные свойства на примере чувствительной к структурным изменениям молекулы СО. Были найдены две противоположные зависимости энергии адсорбции СО от размера частицы: 1) для частиц с n<201 наблюдается резкое увеличение энергий адсорбции с уменьшением размера частицы, связанное со сдвигом вверх d-орбиталей переходного металла; 2) для частиц с n>201 плавный рост энергий адсорбции с увеличением размера частиц вплоть до бесконечной поверхности Pt(111) из-за увеличения расстояний Pt-Pt решетки. В случае HV платины переход между этими двумя тенденциями найден в районе n=200 атомов (~2 нм), что выше, чем ~30 атомов, определенных ранее для HV палладия. Для объяснения зависимостей был предложен новый способ расчета координационных чисел атомов металла, учитывающий их вторую и третью координационную сферы.



Рассчитанные энергии адсорбции молекулы CO, E_{ads} (кДж/Моль), на кластерах Pt_n как функция от $n^{-1/3}$, где n – число атомов платины. Серым кружочком дано значение энергии для бесконечной поверхности Pt(111).

Публикации:

Laletina S.S., Mamatkulov M., Shor E.A., Kaichev V.V, Genest A., Yudanov I.V., Rösch N. Size-Dependence of the Adsorption Energy of CO on Pt Nanoparticles: Tracing Two Intersecting Trends by DFT Calculations // J. Phys. Chem. C. -2017.- V. 121.- P. 17371-17377.

Работа выполнена совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Мюнхенским Техническим Университетом.

Авторы: к.х.н. Лалетина С.С., к.х.н. Шор Е.А., к.ф.-м.н. Юданов И.В.

Исследование выполнено в рамках регионального конкурса проектов фундаментальных научных исследований, выполняемых молодыми учеными при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 16-33-00578.

РЕАКЦИЯ СОНОГАШИРЫ МЕЖДУ КАРБОНИЛГАЛОГЕНИДАМИ ЖЕЛЕЗА И ПИРИДИЛАЦЕТИЛЕНАМИ: ОЖИДАЕМЫЙ И АНОМАЛЬНЫЙ ПУТИ ПРОТЕКАНИЯ

Впервые показана возможность Рd/Сu-катализируемого пиридилэтинилирования карбонилгалогенидов переходных металлов. Разработаны методики синтеза 2- и 4пиридилэтинильных комплексов железа, вольфрама и молибдена, которые могут быть непосредственно использованы для исследований в области молекулярной электроники, нелинейной оптики и металлокомплексного катализа. Обнаружены условия и реагенты, приводящие К протеканию реакции сочетания Соногаширы между циклопентадиенилдикарбонилгалогенидами 2-пиридилацетиленами железа И ПО «аномальному» пути, образования гетеробиядерных FePd комплексовс мостиковыми 2пиридилвинилиденовыми лигандами.

Схема синтеза пиридилэтинильных комплексов железа (справа) и гетеробиядерных FePd комплексов с мостиковыми 2-пиридилвинилиденовыми лигандами (слева)

Публикации:

Верпекин В.В., Бурмакина Г.В., Зимонин Д.В., Павленко Н.И., Семейкин О.В., Крейндлин А.З. Электрохимическое изучение гетеробиядерногопиридилвинилиденового комплекса $Cp(CO)_2Fe[\mu-C=CH(2-C_5H_4N)]PdI$ // Журнал Сибирского Федерального Университета, серия «Химия». – 2017. – Т.10. – №3. – С. 428-436.

Авторы: к.х.н. Верпекин В.В., к.х.н. Чудин О.С., д.х.н. Бурмакина Г.В., д.х.н. Рубайло А.И.

Исследование выполнено в рамках регионального конкурса проектов фундаментальных научных исследований, выполняемых молодыми учеными при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научнотехнической деятельности в рамках научного проекта № 16-43-243078.

проекты государственного задания

ПРОЕКТЫ ПРОГРАММЫ ФНИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК НА 2013-2020 ГОДЫ

<u>Программа ФНИ, пункт V.44</u>Фундаментальные основы химии

<u>Программа СО РАН V.44.1</u> Изучение физическими методами, включая методы квантовой химии, спиновых меток, спиновой химии, магнетохимии и MP-томографии, элементарных процессов в химии и физико-химических свойств веществ, материалов и биологических объектов

<u>Проект V.44.1.7</u> Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы

№ гос.рег. AAAA-A17-117021310221-7 № ИСГЗ ФАНО 0356-2016-0501 № ИКРБС AAAA-Б18-218021390015-6

Научный руководитель проекта д.х.н., проф. А.И. Рубайло

Цель работы: поиск и реализация новых методов направленного синтеза органических, металлорганических и комплексных соединений, перспективных для получения новых материалов.

Объекты исследования: комплексы на основе платиновых металлов, винилиденовые гетероядерные кластеры, циклические соединения с адамантильными заместителями, функциональные материалы на основе модифицированных мезопористых силикатных матриц.

Методы проведения работ: ИК, УФ, ЯМР и ЭПР спектроскопия электрохимические и электрофоретические методы, элементный, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Моделирование методами квантовой химии структуры и реакционной способности кластеров благородных металлов.

В задачу настоящего проекта входит использование совокупности физикохимических и квантово-химических методов для изучения строения, природы химической связи, реакционной способности и механизма реакций ряда соединений, перспективных для получения новых материалов, включая этапы синтеза этих соединений. Отличительной особенностью проводимых исследований является совмещение в одном проекте направленного синтеза новых веществ и материалов, обладающих уникальными свойствами с изучением их свойств, структуры и химических превращений физическими И квантово-химическими методами. соответствуют либо превышают Проводимые работы уровень зарубежных исследований. Тематика проекта отвечает приоритетным направлениям Стратегии НТР РФ, утвержденной Указом Президента РФ от 1 декабря 2016 г. № 642 в пунктах:

а) переход к новым материалам и способам конструирования;

в) переход к персонализированной медицине, высокотехнологичному здравоохранению и технологиям здоровьесбережения.

Основные результаты:

- получены новые соединения платины с арабиногалактаном, изучены их свойства; осуществлен направленный синтез µ-винилиденовых комплексов типа $[L=PPh_3,P(OPri)_3)],$ $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(L)$ содержащих дифенилфосфиновый лиганд РРh₂Н при атоме платины, установлено их строение, изучены физико-химические свойства; впервые определены термодинамические характеристики комплексообразования бетулиновой и бетулоновой кислот в 2-гидроксипропил-у-циклодекстрина; разработаны способы синтеза адамантильных производных 4,4'-диоксибифенила, доказан состав и строение; получены новые данные о структурных и энергетических характеристиках малоразмерных кластеров Pd и Ag, закрепленных на дефектах оксида церия; газодиффузионный электрод на основе мезопористого изготовлен мезоструктурированного углеродного материала СМК-3, полученного методом темплатного синтеза, и исследованы его электрохимические свойства.

Результаты и обсуждение

Этап 1. Разработка методик получения новых препаратов на основе комплексных соединений платины с арабиногалактаном для создания перспективных фармакологических субстанций. Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. А.К. Старков

Ранее были получены препараты на основе цис-дихлородиамминплатины(II) (цис-платина) с арабиногалактаном массой 16 кД, которые обладают биологической и противоопухолевой активностью [1, 2]. В данной работе изучено взаимодействие цис-платина и карбоплатина с матрицей носителем арабиногалактаном молекулярной массы 8 кД и 16 кД, соответственно, с целью создания новых перспективных фармакологических субстанций.

На основании результатов исследования реакций методом спектрофотомерии, предложены оптимальные условия проведения синтеза. Полученные соединения изучены методами $P\Phi A$, UK-спектроскопии, термогравиметрии и $V\Phi$ -спектрофотометрии.

На рисунке 1 приведены рентгенограммы исходного и синтезированного препарата взаимодействия цис-платина с арабиногалактаном молекулярной массой 8 кД. Рентгенограмма 1 (рис.1) соответствует кристаллической фазе исходного комплекса цис-дихлородиамминплатины(II). На рентгенограмме 2 представлена цис-дихлородиамминплатины(II) арабиногалактаном механическая смесь 2,3%). На рентгенограмме 3 – продукт (содержание платины (препарат) взаимодействия соли цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном с процентным содержанием платины 2,3%. Известно, что арабиногалактан аморфен. У полученного препарата (рентгенограмма 3) кристаллическая фаза цисдихлородиамминплатины(II) не проявляется по сравнению с механической смесью (рентгенограмма 2). Для препарата, полученного при взаимодействии карбоплатина с арабиногалактаном, получены аналогичные результаты.

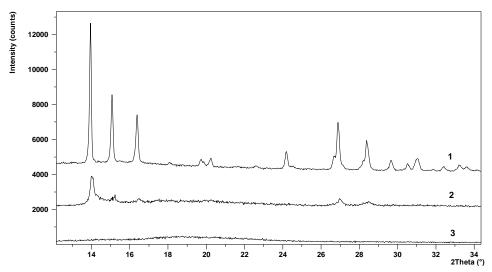


Рисунок 1 — Рентгенограммы исследуемых соединений: 1 - цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; 2 — механическая смесиь цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и арабиногалактана; 3 — синтезированный препарат на основе цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и арабиногалактана.

Термограммы арабиногалактана и полученных препаратов приведены на рисунках 2,3,4,5. На кривой ДСК для арабиногалактана (рис.2) наблюдается два экзоэффекта при температуре 333 и 478 °C, связанные со ступенчатым распадом На рисунке 3 приведена термограмма механической смеси карбоплатина с арабиногалактаном. Наличие на кривой ДСК трех экзоэффектов при температурах 269, 298 и 444 ⁰С свидетельствуют о том, что первые два пика относятся к распаду карбоплатина, а третий к распаду арабиногалактана. На рисунке приведена термограмма препарата взаимодействия цис-платина арабиногалактаном с молекулярной массой 8 кД. На кривой ДСК наблюдается один экзоэффект при температуре 310 °C, что свидетельствует об образовании комплекса. Из кривой ТГ рассчитано содержание платины в препарате. Оно составляет 2,3%. На рисунке 5 приведена термограмма препарата взаимодействия карбоплатина с арабиногалактаном. На кривой ДСК также имеется один экзоэффект при температуре $314\,^{0}$ С. Рассчитанное по кривой ТГ содержание платины в препарате - 1,3 %.

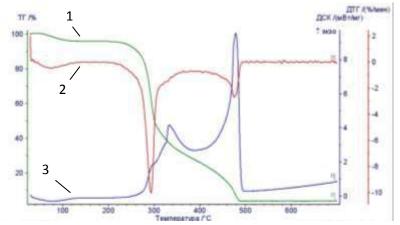


Рисунок 2 – Термограмма арабиногалактана 1 - ТГ, 2 - ДТГ 3 - ДСК.

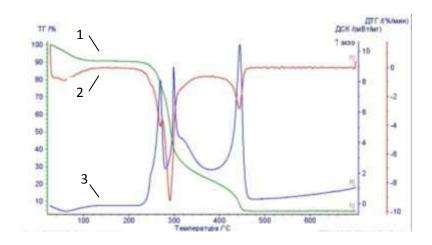


Рисунок 3 — Термограмма механической смеси карбоплатина и арабиногалактана 1 - $T\Gamma$, 2 - $ДT\Gamma$ 3 - ДCK.

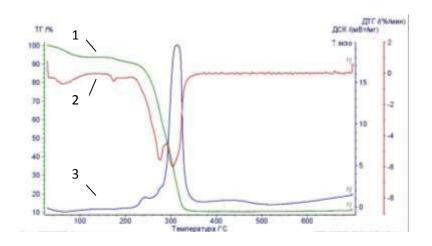


Рисунок 4 — Термограмма продукта взаимодействия цис-платина с арабиногалактаном 1 - $T\Gamma$, 2 - $ДT\Gamma$ 3 - ДCK.

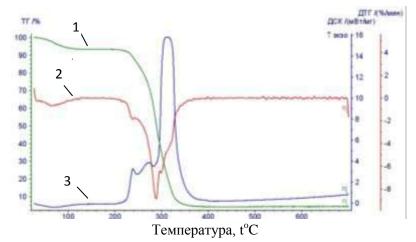


Рисунок 5 — Термограмма продукта взаимодействия карбоплатина с арабиногалактаном: $1-\mathrm{T}\Gamma,\,2-\mathrm{Д}\mathrm{T}\Gamma.\,3-\mathrm{Д}\mathrm{C}\mathrm{K}.$

Совокупность выше изложенных результатов позволяет сделать вывод, что взаимодействие комплексов цис-платина и карбоплатина с арабиногалактаном по разработанным методикам, приводит к получению новых препаратов. Планируется исследовать их на биологическую активность.

Этап 2. Разработка методов синтеза новых биядерных μ -винилиденовых комплексов типа $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)L$ ($L=PPh_3$, $P(OPri)_3$), исследование строения и свойств спектроскопическими и электрохимическими методами. Ответственный исполнитель к.х.н., н.с. O.C. Чудин

Предложен метод синтеза ранее неизвестных биядерных μ -винилиденовых комплексов типа $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(L)$ [L = PPh_3 (1), $P(OPr^i)_3$) (2)], содержащих дифенилфосфиновый лиганд PPh_2H при атоме платины. Предлагаемый метод является двухступенчатым. Первый этап синтеза - карбонилирование соединений $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(L)_2$ [L = PPh_3 (3), $P(OPr^i)_3$) (4)] с помощью $Co_2(CO)_8$.В результате получены комплексы $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(CO)(L)$ [L = PPh_3 (5), $P(OPr^i)_3$) (6)], в которых карбонильный лиганд при атоме платины селективно замещается на Ph_2PH с образованием 1 и 2 на втором этапе (схема 1). Необходимость такого способа получения комплексов 1 и 2 обусловлена отсутствием прямого взаимодействия соединений 3 и 4 с Ph_2PH .

Схема 1.

Строение комплексов **1** и **2** предложено на основании спектров ЯМР ¹Н и ³¹Р. Спектры ПМР комплексов **1** и **2** содержат характеристичные сигналы протонов винилиденового лиганда =СН при 8.24 м.д. и 9.19 м.д., соответственно. Сигналы протонов дифенилфосфинового лиганда Ph_2P -H обнаружены при δ 5.57 м.д. (J_{PH} = 344.9 Γ ц, $^3J_{PH}$ = Γ ц) для комплекса **1** и 6.74 м.д. (J_{PH} = 353.5 Γ ц, $^3J_{PH}$ = 5.4 Γ ц) для комплекса **2**. В спектрах ЯМР ³¹Р сигналы ядер атома фосфора дифенилфосфинофого лиганда при 6.43 м.д. (комплекс **1**) и 4.83 м.д. (комплекс **2**) содержат константы спинспинового взаимодействия J_{PtP} 2461.4 Γ ц и 2232.5 Γ ц, соответственно, что свидетельствует о цис-положении лиганда Ph_2PH относительно атома Ph_3 (1) при 42.10 м.д. и $P(OPr^i)_3$ (2) при 133.72 м.д. составляют 4234.1 Γ ц и 6714.32 Γ ц, соответственно. ИК спектры комплексов **1** (1920, 1828 см⁻¹) и **2** (1923, 1828 см⁻¹) в области валентных колебании Ph_3 соответствует валентным колебаниям терминальной Ph_3 составляют составляют составляют обрасти Ph_3 (1) при 42.10 м.д. и $P(OPr^i)_3$ (2) при 133.72 м.д. составляют 4234.1 Ph_3 и 6714.32 Ph_3 соответственно. ИК спектры комплексов **1** (1920, 1828 см⁻¹) и **2** (1923, 1828 см⁻¹) в области валентных колебании Ph_3 соответствует валентным колебаниям терминальной Ph_3 соответствует валентным соответствует соответствует соответствует соответствует

группы, низкочастотная отвечает валентным колебаниям полумостиковой карбонильной группы $\nu(CO)_{\text{пм}}$. Следует отметить, что значения $\nu(CO)_{\text{пм}}$ в комплексах **1** и **2** сдвинуты в низкочастотную область на 10 и 14 см⁻¹ относительно значений $\nu(CO)_{\text{пм}}$ в ранее изученных комплексах $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2$ (**3**) и $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)[P(OPr^i)_3](PPh_3)$ (**7**), соответственно [3].

Редокс-свойства новых биядерных комплексов **1** и **2** изучены методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) на Pt и стеклоуглеродном (СУ) электродах, полярографии на р.к.э. и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) в ацетонитриле. Электрохимические характеристики комплексов **1** и **2**, а также характеристики их моно- и биядерных предшественников [4] приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Электрохимические характеристики винилиденовых комплексов марганца (MeCN, $0.1 \text{ MEt}_4\text{NBF}_4$, 2 мM, Ag/ 0.1 MAgNO_3 в MeCN)

	E _{1/2} ,B (n)*			
Соединение	Оки	Восст.		
	Pt	СУ	Р.к.э	
	-0.07 (1)	-0.05 (1)	-2.37(1)	
$Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2(3)$	0.18(<<1)	0.20(<<1)	-2.58(1)	
	0.32(<1)	0.38(<1)	-2.83(1)	
	-0.07(1)	$-0.04(1)^{a}$	-2.60(1)	
$Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)(PPh_2H)$ (1)	0.18(<<1)	0.26(<<1)		
	0.41(<1)	$0.46(<1)^{a}$		
:	-0.04(1)	0.02(1)	-2.76 (1)	
$Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)[P(OPr^1)_3](PPh_2H) (2)$	0.23(<<1)	0.44(<1)		
	0.38(<1)			
$Cp(CO)_2Mn=C=CHPh(8)$	0.36(1)	0.42(1)	-1.99 (1)	
$C_{n}M_{n}(CO)$. (0)	0.88(1)	0.99(2)	-2.70(1)	
CpMn(CO) ₃ (9)			-2.90(1)	

^{*} n — число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны); а - квазиобратимая стадия

На рисунке 6 приведен пример циклических вольтамперограмм биядерного комплекса 1 и моноядерного $Cp(CO)_2Mn=C=CHPh$ (8) на Pt электроде.

Как видно из рисунка и таблицы, значение потенциалов третьих волн окисления биядерных комплексов 1-3 (рис. пик A₃) близки $\kappa = E_{1/2}$ моноядерного одноэлектронного окисления винилиденового комплекса $Cp(CO)_2Mn=C=CHPh$ (8) (рис. 16, пик F_1), что свидетельствует об образовании комплекса 8 после одноэлектронного окисления комплексов 1-3. Для подтверждения этого предположения проведен ЭКП предельного тока первой волны окисления комплексов 1-3 с последующей идентификацией продуктов электролиза методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах полученных растворов в области валентных колебаний СО групп наблюдаются две полосы поглощения с частотами (1994 и 1920 cm⁻¹). характерных карбонильных групп моноядерного комплекса $Cp(CO)_2Mn=C=CHPh(8).$

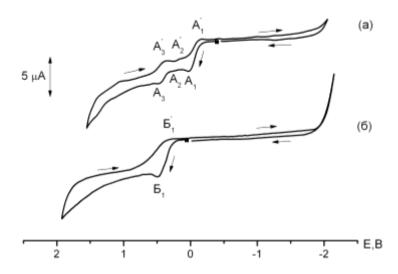


Рисунок 6 –Циклические вольтамперограммы комплексов: (a) – $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)(PPh_2H)$ (1), (б) – $Cp(CO)_2Mn=C=CHPh$ (8) (Pt, MeCN, 0.1 MEt₄NBF₄, Ag/0.1 MAgNO₃ в MeCN, C=2 мM, C=2 мM, C=2 мВ/с)

Показано, что одноэлектронное окисление биядерных комплексов **1-3** на Pt и СУ электродах приводит к отщеплению Pt-содержащего фрагмента и образованию моноядерного винилиденового комплекса марганца **8**. Предложена следующая схема окисления комплексов **1-3**:

$$\begin{split} \text{Cp(CO)}_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{LL'}) &\xrightarrow{-e^-} & [\text{Cp(CO)}_2\text{MnPt}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{LL'})]\text{+}\bullet \\ &\longrightarrow & \text{Cp(CO)}_2\text{Mn=C=CHPh} & + & [\text{Pt(LL')}(\text{NCMe})_n]\text{+}\bullet \\ && & & & & & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & \\ && & & & & & & & & \\ && & & & & & & & \\ && & & & & & & & \\ && & & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & & \\ && & & \\ && & & & \\$$

Сравнение значений потенциалов первых волн окисления на Pt и CY электродах и восстановления на p.к.э. комплексов **1-3** (таблица) показывает, что замена лиганда PPh_3 в комплексе **3** на PPh_2H практически не влияет на значение $E_{1/2}$ окисления комплекса **1**, а замена лиганда PPh_3 в комплексе **1** на $P(OPr^i)_3$ приводит к незначительному смещению $E_{1/2}$ окисления комплекса **2** в анодную область. В отличие от потенциалов окисления изученных комплексов, значения $E_{1/2}$ восстановления комплексов **1-3** на p.k.э. смещаются в катодную область в productor produ

Разработан метод получения новых μ -винилиденовых комплексов типа $Cp(CO)_2MnPt(\mu\text{-}C=CHPh)(PPh_2H)(L)$ [$L=PPh_3$ (1), $P(OPr^i)_3$) (2)]. Изучены физикохимические и редокс свойства синтезированных соединений, предложено их строение.

Этап 3. Определение термодинамических характеристик комплексообразования нерастворимых в воде производных бетулина с гидроксипропил-\(\beta\)- и у-циклодекстринами методом капиллярного электрофореза. Ответственный исполнитель д.х.н., г.н.с. Г.В. Бурмакина

Бетулин и его производные, относящиеся к пентациклическим тритерпеноидам лупанового ряда, обладают фармакологической активностью, однако их применение ограничено из-за низкой растворимости в воде [5]. Одним из способов

подобных соединений образование повышения растворимости является супрамолекулярных комплексов c циклодекстринами (ЦД) природными макроциклами, построенными из остатков α-1,4-связанных D-глюкопираноз [6]. К наиболее распространенным соединениям относятся ЦД с шестью (а-ЦД), семью (β-ЦД) и восьмью (у-ЦД) фрагментами глюкозы [7]. Отличительной особенностью ЦД является наличие внутренней гидрофобной полости, благодаря которой они образуют супрамолекулярные комплексы с разнообразными «гостями». Термодинамические свойства ЦД комплексов с нерастворимыми производными бетулина недостаточно исследованы.

Целью данной работы являлось определение термодинамических характеристик комплексообразования 2-гидроксипропил- β - и γ -циклодекстринов (ГП- β -ЦД и ГП- γ -ЦД) с нерастворимыми производными бетулина (бетулиновая и бетулоновая кислоты) (рис. 7) комбинированным методом растворимости и капиллярного зонного электрофореза.

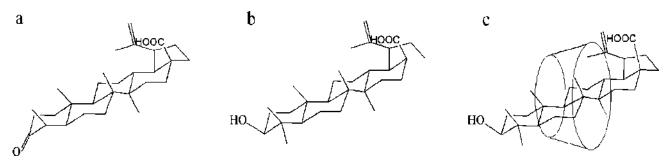


Рисунок 7 – Структурные формулы (a) бетулоновой и (b) бетулиной кислот и (c) возможная схема супрамолекулярного комплекса, образованного бетулиновой кислотой и циклодекстрином

Константы устойчивости комплексов определяли согласно методу Хигучи и Коннорса [8]. Для этого строили зависимости растворимости соединений, определенные методом КЭ, от общей концентрации циклодекстрина и на их основе рассчитывали константы устойчивости K по уравнению:

$$K = \frac{b}{(1-b)S^0},\tag{1}$$

где b — наклон зависимости растворимости от общей концентрации ЦД, S^0 — растворимость исследуемого вещества в воде.

Показано, что растворимость изученных кислот в растворах ГП-β-ЦД не отличается от растворимости кислот в воде, комплексы кислот с ГП-В-ЦД не образуются. Вероятно, это связано со стерическими препятствиями, создаваемыми гидрокиспропильными группами. Измерена растворимость бетулиновой бетулоновой кислот в растворах ГП-у-ЦД с концентрацией от 0 до 40 мМ при температурах от 25 до 45 °C. На основании этих данных для каждой температуры были определены устойчивости изучаемых константы Термодинамические характеристики оценивали из уравнения (2), принимая $K \approx K^0$ (где K^0 – константа устойчивости при нулевой ионной силе), т.к. исследуемые вещества плохо растворимы в воде:

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{2}$$

где ΔH^0 — изменение энтальпии, связанное с образованием комплекса включения, ΔS^0 - изменение энтропии, T — температура, R — газовая постоянная. Изменение энергии Гиббса ΔG_{298} оценивали по следующему уравнению:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \tag{3}$$

Полученные значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса приведены в таблице 2. Как видно из данных таблицы комплексообразование характеризуется отрицательными изменениями энтальпии и энтропии, то есть контролируется энтальпийной составляющей энергии Гиббса. Различие в изменениях энтальпии и энтропии для комплексов изученных кислот с ГП- γ -ЦД, на наш взгляд, обусловлено разной степенью гидратации карбонильной и гидроксильной групп.

Таблица 2 — Термодинамические характеристики комплексообразования $\Gamma\Pi$ - γ -ЦД с производными бетулина

Кислота	ΔH^0	ΔS^0	$arDelta G^{0}_{298}$
	$(кДж\cdot моль^{-1})$	$(Дж\cdot моль^{-1}\cdot K^{-1})$	$(кДж\cdot моль^{-1})$
Бетулиновая	-21.5 ± 0.6	-14 ± 1	-17.3 ± 0.9
Бетулоновая	-27.0 ± 0.8	-31 ± 2	-17.8 ± 1.4

Впервые определены термодинамические характеристики комплексообразования бетулиновой и бетулоновой кислот в растворах 2гидроксипропил-у-циклодекстрина (ГП-у-ЦД) методом капиллярного электрофореза. Доказано, что 2-гидроксипропил-β-циклодекстрин не образует комплексы с бетулиновой и бетулоновой кислотами в изученных условиях. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации процессов микрокапсулирования бетулиновой бетулоновой кислот cприменением 2-гидроксипропил-уииклодекстрина для увеличения растворимости биодоступности фармакологически активных соединений.

Этап 4. Синтез и ЯМР исследования строения и реакционной способности адамантильных производных 4,4'-диоксибифенила. Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. И.В. Петерсон.

В настоящее время бифенилы, содержащие гидроксильные группы в различных положениях, являются одними из самых универсальных хиральных реагентов и наиболее известными представителями аксиально-хиральных молекул. Значимость данных структурных фрагментов привела к развитию многочисленных методов синтеза на их основе разнообразных асимметричных реагентов, катализаторов и функциональных материалов. Кроме того, данные соединения были обнаружены в различных биологически активных природных соединениях. [9, 10]

В свою очередь, исследование свойств и строения производных адамантана продолжает оставаться одной из наиболее изучаемых областей органической химии.

[11] Однако, взаимодействие адамантана с бифенолами прежде систематически не изучалось.

Для разработки оптимальных методик синтеза адамантильных производных 4,4′-диоксибифенила изучено их алкилирование 1-адамантанолом в присутствии кислотных агентов и в условиях, аналогичных реакциям адамантилирования дигидроксинафталинов [12].

Предложено два пути синтеза для получения адамантильных производных 4,4'-диоксибифенола (**I**). Первый - взаимодействие **I** с 1-адамантанолом в среде H_2SO_4 - CH_3COOH в течение 3 дней при комнатной температуре приводит к образованию неразделяемой реакционной смеси состоящей из 3,3'-(1-адамантил)-4,4'-диоксибифенила (**III**) и 3-(1-адамантил)-4,4'-диоксибифенила (**III**) с общим выходом 10%. В случае второго, при взаимодействии **I** с 1-адамантанолом и 1-бромадамантаном (2 моль : 0.1 моль) при 200 0 С образуется только индивидуальный продукт **II** с выходом 48% (рис. 8).

HO — OH +
$$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CF}_3\text{COOH}}{72 \text{ q}, 20 \,^{0}\text{C}}$$
 HO — OH + HO — OH HO — OH

Рисунок 8 — Схема синтеза 3,3'-(1-адамантил)-4,4'-диоксибифенила (**II**) и 3-(1-адамантил)-4,4'-диоксибифенила (**III**).

Разработаны способы синтеза адамантильных производных 4,4'-диоксибифенила и показано, что в случае взаимодействия соединения I с I-адамантанолом в присутствии I-бромадамантана образуется только соединения II с большим выходом. Строение полученных соединений установлено с помощью ${}^{1}H$, ${}^{13}C$ и двумерной корреляционной SMP -спектроскопии.

Этап 5. Моделирование взаимодействия H_2 , CO, CO_2 и H_2O с кластерами Pd и Ag, адсорбированными на дефицитных по кислороду нанокластерах оксида церия. Ответственный исполнитель д.х.н., в.н.с. B.A. Наслузов

Атомы и кластеры благородных металлов, закреплённые на поверхности наноструктурированного оксида церия, демонстрируют высокую активность в ряде важнейших каталитических реакций. В то же время, для понимания причин, определяющих каталитическую активность данных систем, требуется детальное изучение особенностей их взаимодействия с включающими водород и углерод газофазными реагентами. В этой связи нами выполнено квантово-химическое

моделирование взаимодействия молекул CO, CO₂, H₂ и H₂O с атомами Ag и Pd и кластерами Ag₄ и Pd₄, закрепленных на атомах O, образующих грань {100} наночастиц $Ce_{21}O_{42}$ (стехиометрическая NP) (рис. 9) и $Ce_{21}O_{41}$ (частично восстановленная NP {V^O}), которая характеризуется кислородной вакансией на ребре грани {100} (рис. 9б).

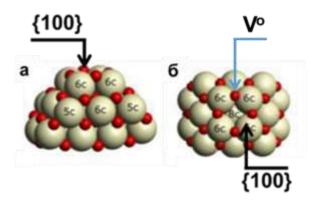


Рисунок 9 — Наночастица $Ce_{21}O_{42}$ (NP) (а - вид сбоку, б - вид сверху). Красный — кислород, серый — церий.

Ранее показано [13-15], что грань {100} является наиболее предпочтительной для закрепления кластеров благородных металлов (М) на наночастицах CeO2 и позволяет исследовать свойства границы металлического кластера с наиболее лабильными О центрами наночастиц оксида церия. Адсорбция СО на частицах (n = 1,4 и M = Ag, Pd) имеет схожий характер (рис. 10а,б).

Помимо карбонилов металлов MnCO/NP и MnCO/NP(Vo), было показано образование CO_2 и CO_3 групп, как результат взаимодействия CO с атомами кислорода и вакансиями V^o на грани $\{100\}$ кластера оксида церия, ближайшими к частицам металла M_n .

В этом случае CO_2 и CO_3 группы как бы внедряются в решетку кластера CeO_2 , замещая кислородные вакансии: $M_n/NPCO \rightarrow M_n/NP(V^o \leftarrow CO_2) \rightarrow M_n/NP(2V^o \leftarrow CO_3)$ и $M_n/NP(V^o)CO \rightarrow M_n/NP(2V^o \leftarrow CO_2) \rightarrow M_n/NP(3V^o \leftarrow CO_3)$.

Энергии образования карбонильных комплексов, как результат адсорбции СО на $Ag_{1,4}$, не превышают 0,78 эВ и являются наименее прочными формами на $Ag_{1,4}$ /NP и $Ag_{1,4}$ /NP(V°) частицах. Более выгодно образование CO_2 (1,01 – 1,69 эВ) и CO_3 (1,68 – 2,30 эВ) групп (рис. 10). В случае $Pd_{1,4}$ /NP и $Pd_{1,4}$ /NP(V°) прочные карбонильные комплексы образуются при взаимодействии CO_3 с Pd_4 и характеризуются высокой энергией адсорбции, 1,56 – 2,18 эВ. Рассматривая образование CO_2 и CO_3 групп в частицах Pd с кластерами CeO_2 , было показано, что адсорбция CO в виде CO_2 группы является в общем случае более предпочтительной (1,42 – 1,94 эВ), чем формирование CO_3 групп (0,71 – 0,99 эВ). Исключением является адсорбция CO_3 на частице CO_3 групп (0,71 – 0,99 эВ). Исключением является адсорбция CO_3 практически равновероятно. Энергии адсорбции равны 1,92 и 1,95 эВ, соответственно.

Комплексы CO с $M_{1,4}/NP$ частицами так же образуются при взаимодействии CO_2 с частицами $M_{1,4}/NP(V^o)$. Расчёт энергий адсорбций CO_2 , с образованием различных поверхностных форм, указывает на нестабильность карбонильных форм для комплексов MCO/NP и Ag_4CO/NP (рис. 10в). Также малоустойчивы комплексы с

СО₂ группами на $Ag_{1,4}/NP$ частицах и CO_3 группами на $Pd_{1,4}/NP$. В наиболее стабильных CO_2 комплексах на каждом из рассмотренных $M_{1,4}/NP(V^o)$ частицах $(Ag/NP(2V^o \leftarrow CO_3), Pd/NP\{V^o \leftarrow CO_2\}, Pd_4CO/NP$ и $Ag_4/NP(2V^o \leftarrow CO_3))$ энергии адсорбции находятся в интервале 0.9 - 1.6 эВ (рис. 10в).

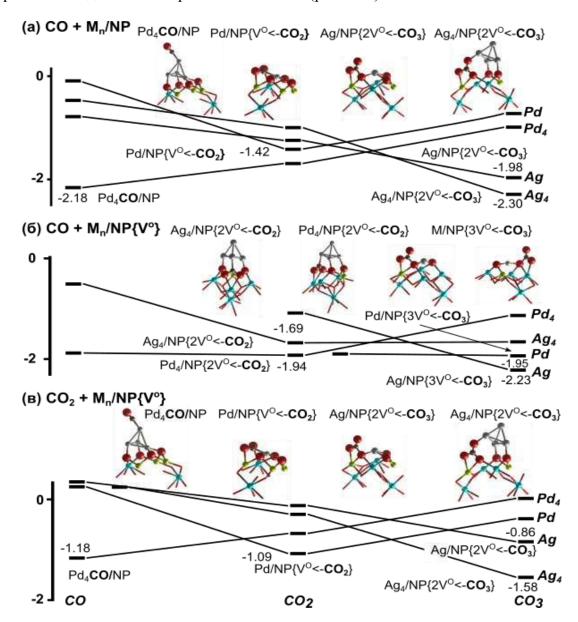


Рисунок 10 — Энергии адсорбции (эВ) наночастиц $M_{1,4}$ /NP с CO (а), дефицитных по кислороду наночастиц M_n /NP(V^o) с CO (б) и CO₂(в). M = Ag, Pd.

При молекулярной адсорбции H_2O слабо взаимодействует с $M_{1,4}/NP$ наночастицами. Энергии адсорбции H_2O на металлах $M_{1,4}$ ($M_{1,4}$ **H**₂**O**/NP) и поверхности $Ce_{21}O_{42}$ кластера ($M_{1,4}/NP$ **H**₂**O**) (рис. 11a) равны 0,15-0,30 и 0,45-0,55 эВ, соответственно. Энергия молекулярной адсорбции увеличивается до ~ 0.7 эВ при взаимодействии H_2O с частицами $Ag/NP(V^o)$ и $M_4/NP(V^o)$. Энергия адсорбции составляет $\sim 0,7$ эВ при диссоциации воды на кластере CeO_2 частицы Ag/NP (Ag/HNPOH) и увеличивается до $\sim 1,0$ эВ при диссоциативной адсорбции на M_4/NP частицах, приводящей к образованию Pd_4OH/HNP и $Ag_4/HNPOH$ комплексов (рис. 11a).

Структуры, возникающие при диссоциативной адсорбции H_2O на $M_{1,4}/NP(Vo)$ частицах, также образуются и при диссоциативной адсорбции H_2 на $M_{1,4}/NP$ частицах. Расчёты показывают, что энергии реакций $H_2 + Ag_4/NP$ мало отличаются от энергий реакций $H_2O + Ag_4/NP(V^o)$. Наибольшие энергии адсорбции достигаются при координации атомов H на атомах кислорода контактирующим c M атомами, 2,1 эB для Ag/HNPH, 1,9 эB для $Pd_4/HNPH$, 1,8 эB для $Ag_4/HNPH$ и 1,7 эB для Pd/HNPH. Перенос атома H от гидроксильных групп на M_4 требует затраты 0.3 эB в случае комплекса Pd и 1.25 эB для комплекса Ag. Наибольшие энергии адсорбции (1,6-2,1) эB) достигаются при диссоциативной адсорбции H_2 на $M_{1,4}/NP$ частицах, C0 образованием комплексов $M_n/HNP(V^o \leftarrow OH)$ (Puc. 116).

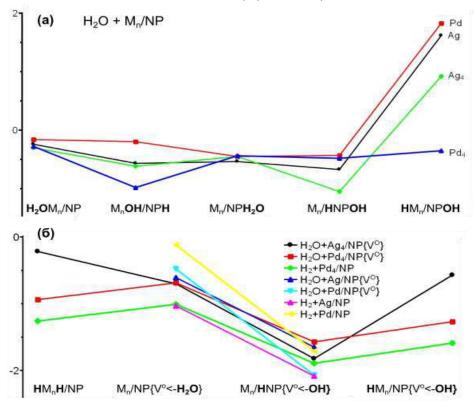


Рисунок 11 - Энергии связи (эВ) наночастиц M_n/NP с H_2O (а) и H_2 (б), дефицитных по кислороду наночастиц $M_n/NP\{V^O\}$ с H_2O (б). M = Ag, Pd; n = 1, 4.

В настоящем исследовании впервые рассмотрена возможность инкорпорирования СО₁₋₃ группировок в решётку оксида серия на границе наночастиц NP и $NP(V^{0})$ с адсорбированными атомами Ag и Pd. Установлено, что, варьируя природу адсорбированных атомов металла, нуклеарность металлического кластера М_п и степень дефектности наночастицы оксида церия, возможно стабилизировать координированные или привитые к поверхности СО, СО2 и СО3 группировки. Например, СО наиболее стабильна на Pd₄/NP частицах, СО₂ на Pd/NP(V°) частицах, CO_3 на Ag_4/NP и $Ag/NP(V^0)$ частицах. При этом энергии адсорбции молекул адсорбата также варьируются существенным образом, что указывает на возможность контролируемого подбора их значений оптимальных для проведения целевых каталитических превращений. Определены границы влияния адсорбированных молекул на изменение энергий образования кислородных вакансий.

Получены новые данные о структурных и энергетических характеристиках малоразмерных кластеров Pd и Ag, закрепленных на наночастицах оксида церия, с моно- и диоксидами углерода, водородом и водой.

Этап 6. Исследование физико-химических свойств мезоструктурированного материала типа СМК-3 в процессах двухэлектронного восстановления кислорода. Ответственный исполнитель к.х.н., н.с. С.А. Козлова

Мезоструктурированные мезопористые углеродные материалы являются перспективных материалов для различных приложений электрохимии. Основным преимуществом мезоструктурированных углеродных материалов, полученных методом темплатного синтеза, является большая площадь поверхности, упорядоченная мезопористая структура, которая способствует поверхности при формировании двойного электрического слоя и доступности скорости внутрипорового ионного переноса, высокая электропроводность [16].

В данной работе мезоструктурированный углеродный материал СМК-3 (МУМ), полученный методом темплатного синтеза, исследован в качестве электрокатализатора для электросинтеза H_2O_2 из O_2 в газодиффузионном электроде в щелочном и кислом растворах.

Газодиффузионные электроды (ГДЭ) изготавливали в виде двухслойных плоских дисков диаметром 30 мм по методике, подробно описанной в [17]. В качестве гидрофобизатора — связующего использовали фторопласт-4Д. Содержание гидрофобизатора в активных массах для рабочего слоя варьировали в пределах от 10 до 70 масс.%.

Текстурные свойства исходного мезоструктурированного углерода и его смесей с гидрофобизатором — связующим определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием ASAP 2420 (Micromeritics, США). Результаты измерения текстурных свойств исходного мезоуглерода и композитов рабочих слоев ГДЭ представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Физико-химические характеристики мезоструктурированного углерода и композитов рабочих слоев ГДЭ (*)

Образец	Содержа	ние, %масс	S_{BET} , M^2/Γ	$V_{\rm sp},{\rm cm}^3/\Gamma$	μ, cm ³ / $Γ$	V/µ	R, Å	Ψ _{<100} Å,	S/V , M^2/cM^3
	Ф -4Д	СМК-3						70	
1	0	100	963	1.26	0.096	13,12	40.5	69,7	764
2	10	90	738	0.98	0.042	23,33	39.5	54,7	753
3	20	80	565	0.79	0.021	37,62	39.5	55,0	715
4	40	60	339	0.53	_	_	37.5	59,5	640
5	60	40	156	0.26	_	_	37.8	47,2	600
6	70	30	105	0.18	ı	_	38.1	62,1	583

^{*} S_{BET} — удельная поверхность, определенная по методу БЭТ; V_{sp} — общий удельный объем пор; μ — удельный объем микропор, определенный по методу t-plot; R — положение максимума на распределении пор по размерам; $\psi_{<100\text{\AA}}$ — объемная доля пор с размером менее 100Å; S/V — поверхность рабочего слоя, нормированная на объем.

Удельная поверхность МУМ (S_{BET}) при увеличении количества гидрофобизатора—связующего Φ –4Д в смеси от 0 до 70 масс.% уменьшается более чем в 9 раз, общий удельный объем пор (V_{sp}) снижается более чем в 7 раз, удельный

объем микропор (µ) исчезает при содержании Ф-4Д около 40 масс. %. Эксперименты по электрохимическому тестированию ГДЭ проводили в термостатируемой электрохимической ячейке описанной в [18]. Электрохимические характеристики изготовленных электродов с использованием МУМ СМК – 3 приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристики электродов из мезоструктурированного углерода с

различным содержанием Ф-4Д

Содержание Ф-4Д, мас. %	Электро- литная пористость,	Ёмкость на габаритную поверхность электрода,	Ёмкость на 1 г техугле рода,	Коэффиі уравно E*=-(<i>a</i> - мІ	ения, ⊦ <i>b</i> lgi),	γ^{**} , доли единицы при плотности тока, мА/см ² и потенциале, (- E***, B)				
	об. %	Φ/cm^2	Φ/Γ	а	b	50	100	150	190	
			0.5 M	КОН						
60	17	0,19	15,1	190	73	0,88 (0,36)	0.86 (0.47)	0.88 (0.58)	0.87 (0.66)	
70	12	0,129	13,6	180	64	0,92 (0.33)	0.90 (0.4)	0.91 (0.46)	0.94 (0.5)	
		0.5M K ₂	SO ₄ :0.1 N	$MH_2SO_4(3)$	3:1)	•				
60	17	0,437	34,7	140	110	0,87 (0,36)	0,94 (0.49)	0.93 (0.59)	0.95 (0.70)	
70	12	0.216	22,8	120	110	0,91 (0.31)	0,92 (0.38)	0.92 (0.43)	0.90 (0.47)	

^{*}E - потенциал электрода, і - плотность тока, м A/cm^2 , **доля тока, идущая на восстановление кислорода до H_2O_2 , ***значения потенциалов электродов при определении γ

Константы химического разложения (K_{xum} .) пероксида водорода в щелочном (0.5 M KOH) и кислом [0.5M K_2SO_4 :0.1 MH $_2SO_4$ (3:1)] растворах на исходном МУМ и его смесях с Φ -4Д определяли по методике, описанной в [19]. Исходная концентрация H_2O_2 для определения K_{xum} - 0.23 M. Результаты представлены в таблице 5.

Константа скорости гетерогенного разложения $H_2O_2k_{xum}$ в щелочном растворе на порядок выше, чем в кислом растворе и при увеличении содержания фторопласта-4Д в смеси от 0 до 70 масс.% величина k_{xum} снижается в 30 раз в щелочной среде и в 2,4 раза в кислой. При этом, селективность процесса двухэлектронного восстановления кислорода в ГДЭ составов 5 и 6 (табл.3) высокая и составляет от 86 до 95% при габаритных плотностях тока в диапазоне от 50 до 190 мА/см 2 и сравнительно невысокой поляризации электродов.

Таблица 5 - Константы скорости химического разложения пероксида водорода на исходном мезоуглероде и его смесях с Ф-4Д в щелочном и кислом растворах

No	Состав электрода:	Значение к	_{хим.} час ⁻¹
	мезоуглерод+ Ф-4Д, масс.%	0.5 M KOH	(0.5M K ₂ SO ₄ :0.1
			MH_2SO_4) (3:1)
1	100,0 + 0,0	1.80	0.12
2	90,0 + 10,0	0.80	0.10
3	80,0 + 20,0	0.44	0,09
4	60,0 + 40,0	0.24	0.08
5	40,0 + 60,0	0.09	0.06
6	30,0 + 70,0	0.06	0.05

Таким образом, результаты препаративного электросинтеза целевого продукта в ГДЭ состава 30,0 мас. % мезоструктурированного углеродного материала и 70 мас. % Φ -4Д, свидетельствуют о высокой эффективности работы электрода: кинетика накопления H_2O_2 подчиняется параболическому закону, выход по току более 80%, селективность процесса выше 0.8. 3a 7,5 часов получена концентрация пероксида водорода более 3M в 0.5 MK_2SO_4 : $0.1MH_2SO_4$ (3:1) с выходом по току выше 80%.

Заключение

Разработаны методики синтеза и получены новые препараты на основе комплексов цис-платина и карбоплатина с арабиногалактаном молекулярной массы 16 кД.

Предложен и реализован метод получения новых µ-винилиденовых комплексов с остовом Mn–Pt, содержащих дифенилфосфиновый лиганд при атоме платины. Изучены физико-химические и окислительно-восстановительные свойства синтезированных соединений, установлено строение.

С использованием метода капиллярного электрофореза рассчитаны термодинамические характеристики комплексообразования бетулиновой и бетулоновой кислот в растворах 2-гидроксипропил-у-циклодекстрина.

Разработаны новые селективные способы синтеза адамантильных производных 4,4'-диоксибифенила, установлен их состав и строение методом 1 H, 13 C и двумерной ЯМР-спектроскопии.

В рамках метода функционала плотности выполнены расчёты и получены новые данные о структурных и энергетических характеристиках малоразмерных кластеров Pd и Ag, закрепленных на наночастицах оксида церия, с моно- и диоксидами углерода, водородом и водой.

Изготовлен газодиффузионный электрод на основе мезопористого мезоструктурированного углеродного материала СМК-3, изучены его физико-химические и электрохимические свойства в процессах 2-хэлектронного восстановления кислорода;

Предполагается изучение биологической активности полученных препаратов на основе комплексов цис-платина и карбоплатина с арабиногалактаном с целью создания на их основе перспективных фармацевтических субстанций.

Теоретические расчеты методом функционала плотности выполнены совместно с профессором Нейманом К.М. (Университет Барселоны, Испания)

Исполнителями проекта является 31 сотрудник Института, в том числе: 26 научных сотрудника (из них 3 доктора и 18 кандидатов наук) и 5 ИТР. В числе исполнителей 11 (из них 9 кандидатов наук) ученых и специалистов в возрасте до 39 лет. Проводят экспериментальные исследования по теме проекта 7 студентов СФУ.

По материалам исследований опубликовано 17 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в W&S, Scopus, РИНЦ, сделано 12 докладов на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах. По материалам проекта выполнено 5 дипломных работ студентами СФУ.

Список использованной литературы

- 1. Старков А.К., Кожуховская Г.А., Павленко Н.И. Получение и идентификация препарата взаимодействия соли цис-дихлородиамминплатины(II) с арабиногалактаном и его терапевтическое действие // Координационная химия. 2014. Т.40. №9. С.575-577.
- 2. Старков А.К., Замай Т.Н., Савченко А.А., Инжеваткин Е.В., Титова Н.М., Кловская, О.С., Лузан Н.А., Силкин П.П., Кузнецова С.А. Противоопухолевый эффект комплекса арабиногалактана с платиной //Доклады Академии наук. 2016. Т.467. № 1. С.112-114.
- 3. Antonova A.B., Kovalenko S.V., Korniyets E.D., Petrovsky P.V., Johansson A.A., Deykhina N.A. Chemistry of vinylidene Complexes. V. The ligand substitution reactions at the platinum atom in Complexes $Cp(CO)_2MnPt(\mu-C=CHPh)L_2//Inorg$. Chim. Acta. 1985. Vol. 105. P. 153-163.
- 4. Иогансон А.А., Антонова А.Б., Трухачева В.А., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И., Максимов Н.Г., Коваленко С.В., Дейхина Н.А. Химия винилиденовых комплексов. Сообщ.6. Электрохимическое восстановление и УФ-спектры винилиденовых производных цимантрена и комплексов со связью Mn-Pt // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1987. № 1. С.56-62.
- 5. Yogeeswari P., Sriram D. Betulinic acid and its derivatives: a review on their biological properties // Current Med. Chem. 2005. V. 12. P. 657-666.
- 6. Zhang J., Ma P.X. Cyclodextrin-based supramolecular systems for drug delivery: Recent progress and future perspective // Adv. Drug Delivery Rev. 2013. V. 65. P. 1215-1233.
- 7. Crini G. Review: a history of cyclodextrins // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 10940-10975.
- 8. Попова О.В., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Левданский В.А., Рубайло А.И. Определение констант устойчивости комплексов включения производных бетулина с β-циклодекстрином методом капиллярного электрофореза // Доклады Академии наук. 2015.-Т. 461. № 1. С. 41-43.
- 9. Genaev A.M, Salnikov G.E, Shernyukov A.V., Zhu Z., Koltunov K.Yu. Org. Lett. 2017. V. 19. P. 532–535.
- 10. Fillion E., Trepanier V. E., Mercier L. G., Remorova A. A., Carson R J. Tetrahedron Lett. 2005. V. 46. P. 1091–1094.
- 11. Stimac A., Frkanec R. Adamantane in Drug Delivery Systems and Surface Recognition //Molecules. 2017. V.297. Article Number: 297.
- 12. Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. Magn. Reson. Chem. a) 2013. V. 51. P. 762-766; b) 2015. V.53. P. 323-326; c) 2016. V.54. P. 912-915.
- 13. Migani A., Vayssilov G.N., Bromley S.T., Illas F., Neyman K.M. // Chem. Comm. 2010. V. 46. № 32. P. 5936.
- 14. Vayssilov G.N., Mihaylov M., Petkov P.S., Hadjiivanov K.I., Neyman K.M. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 47. P. 23435.
- 15. Nasluzov V.A., Neyman K.M., Shor A.M., Laletina S.S., Ivanova-Shor E.A. // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2016. V. 3. P. 281–295.
- 16. Соляникова А.С., Чайка М.Ю., Боряк А.В., Кравченко Т.А., Глотов А.В., Пономаренко И.В., Кирик С.Д. Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры // Электрохимия. 2014. Т. 50. С.470..
- 17. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Электросинтез пероксида водорода в газодиффузионном электроде. Достижения и перспективы. Изд: Lambert Academic Publishing. 2011,101 с.
- 18. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. Электрохимическое восстановление кислорода в газодиффузионных электродах на основе расширенных природных графитов // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. С. 437.
- 19. Корниенко Г.В., Колягин Г.А., Корниенко В.Л., Парфенов В.А. Исследование углеграфитовых материалов для электросинтеза $\rm H_2O_2$ из $\rm O_2$ в газодиффузионных электродах // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 1104-1108.

<u>Программа ФНИ, пункт V.45</u> Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов

<u>Программа СО РАН V.45.3</u> Научные основы синтеза функциональных наноматериалов с заданными химическими свойствами: анализ влияния структуры и химического состава на функциональные характеристики

<u>Проект V.45.3.3</u> Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами

№ гос.рег. AAAA-A17-117021310222-4 № ИСГЗ ФАНО 0356-2016-0502 № ИКРБС AAAA-Б18-218021390019-4

Научный руководитель проекта д.х.н., проф. А.Г. Аншиц

Цель работы: установление взаимосвязи состава, строения активных фаз и функциональных характеристик микросферических композитных систем в процессах окислительного превращения метана, пиролиза тяжелого углеводородного сырья, высокоселективного выделения гелия из газовых смесей, изоляции радионуклидов жидких отходов в минералоподобных формах, утилизации отходов угольных электростанций, получения композитных материалов высокой прочности; формирование на этой основе функциональных материалов с заданными свойствами для различных областей применения.

Проект направлен на достижение научных результатов, соответствующих следующим приоритетным направлениям Стратегии научно-технического развития Российской Федерации:

- а) переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта;
- б) переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии.

Исследования выполняются в рамках приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ: «6. Рациональное природопользование», «8. Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика» с целью достижения прорывных результатов для следующих критических технологий: «17. Технологии получения и обработки функциональных материалов» и «9. Технологий атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом».

При разработке физико-химических основ формирования новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами необходимым является систематическое исследование влияния химического, фазового состава, структуры, строения компонентов системы на их функциональные характеристики.

Проводимые в рамках проекта исследования направлены на решение следующих задач:

- определение взаимосвязи структурных характеристик активных фаз перовскитных катализаторов с их эффективностью в процессах окислительного превращения метана;
- установление влияния состава и структурных характеристик активных фаз системы CaO– Fe_2O_3 на каталитические свойства в процессах превращения метана и тяжелого нефтяного сырья;
- определение условий формирования, влияния состава и строения силикатных стеклокристаллических мембранных материалов на их диффузионные свойства;
- разработка сорбционно-активных прекурсоров минералоподобных форм изоляции радионуклидов $^{137}\mathrm{Cs}$ и $^{90}\mathrm{Sr}$ жидких высокосолевых отходов и способов их получения;
- исследование взаимосвязи химического, фазового состава, структурных характеристик основных фаз дисперсных микросфер систем SiO_2 – Al_2O_3 –FeO и CaO– SiO_2 – Al_2O_3 –FeO;
- создание высокопрочных композитных материалов на основе дисперсных фракций микросфер системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, исследование взаимосвязи их состава, структуры и прочностных свойств;
- развитие и применение полнопрофильного дифракционного анализа поликристаллических и мезоструктурированных материалов на основе методов производной разности и функции непрерывной плотности;
 - синтез функциональных материалов методами высокоскоростной металлургии.

При выполнении проекта в 2017 году достигнуты следующие научные результаты:

- установлена взаимосвязь кристаллохимических особенностей перовскитных катализаторов с природой активного центра в реакции окислительной конденсации метана;
- получены данные о влиянии фазового состава, микроструктурных характеристик материала на каталитические свойства систем на основе $Ca_2Fe_2O_5$ в реакции ОКМ, установлены факторы, определяющие реакционную способность ферросфер в окислительном превращении адсорбированных асфальтенов;
- установлена взаимосвязь состава, строения и диффузионных свойств микросферических мембран на основе ценосфер, разработана система параметров для теоретического описания диффузионных характеристик силикатных материалов;
- получены данные о взаимосвязи состава дисперсных микросфер системы SiO_2 - Al_2O_3 с составом и структурой продуктов их гидротермальной обработки в щелочных условиях в присутствии катионов цезия и стронция;
- определен химический и фазовый состав узких фракций дисперсных микросфер системы SiO_2 – Al_2O_3 и состав индивидуальных глобул, установлен состав высокопрочных композитных материалов с прочностью на сжатие в интервале 50-100

МПа, полученных на основе дисперсных фракций микросфер системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$;

- разработана методика коррекции эффектов микропоглощения в количественном фазовом анализе с учетом специфики рассеяния поверхностного слоя порошкового образца; обобщена стратегия применения МПР для уточнения позиций атомов водорода в кристаллических структурах по порошковым рентгеновским данным;
- получены данные о макрокинетике реакций $AlI_3 + 1.5Zn \rightarrow Al + 1.5I_2$, субхлоридного синтеза алюминидов железа $nAlCl + yFeCl_x \rightarrow AlFe_y + ...$, и алюминидов титана, разработаны способы получения тонких пленок с высокой диэлектрической проницаемостью в СВЧ диапазоне, стойких к низким температурам, ударам, солнечной радиации, химической агрессии, получены новые данные об электрокаталитической активности новых углеродсодержащих материалов.

Результаты и обсуждение

Этап 1. Изучение кристаллохимических особенностей катализаторов со структурой перовскита, обеспечивающих оптимальный состав и количество активных центров реакции окислительной конденсации метана. Ответственный исполнитель к.х.н., в.н.с. С.Н. Верещагин

Выявление взаимосвязи кристаллической структуры перовскитов с природой активного центра в реакциях окислительных превращений углеводородов было изучено на модельной системе Sr-Gd-кобальтата $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$ с упорядоченным и разупорядоченным распределением катионов Sr^{2+}/Gd^{3+} по A-позициям кристаллической решетки (рисунок 1.1a, б; таблица 1.1).

Детальные исследования методом РСА показало, что для обоих типов рассматриваемых структур анионы О2- в решетке окружены шестью катионами, образующими искаженное октаэдрическое окружение с катионами Coⁿ⁺ на полюсах и А-катионами экваториальной плоскости (рисунок 1.1_B). четырьмя В разупорядоченном **(P)** кубическом перовските все позиции кислорода кристаллографически эквивалентны, однако локальные окружения отдельных анионов O^{2-} различаются, поскольку они сформированы случайной выборкой катионов Sr^{2+}/Gd^{3+} , образуя все возможные комбинации от четырёх Sr^{2+} до четырёх Gd^{3+} . В *упорядоченном* (*У*) перовските присутствуют четыре неэквивалентных позиции кислорода, окружение которых (A1-A4) зависит от положения аниона O^{2-} в кристаллической структуре и только частично определяется случайным выбором $\mathrm{Sr}^{2+}/\mathrm{Gd}^{3+}$ (таблица 1.2).

Проведенный расчет показал, что в **У-** и **Р-** формах $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$ доля позиций кислорода с 0, 1, 2, 3 или 4 катионами Gd^{3+} в ближайшем окружении (положения A1–A4) резко различаются (рисунок 1.2), а из результатов РСА следует, что при 25°C в упорядоченной структуре анионные вакансии локализованы исключительно в положении O2 (рисунок 1.16, таблица 1.2), что указывает на

зависимость теплоты отрыва кислорода и стабильности анионной вакансии от числа катионов Gd^{3+} в локальном окружении.

Таблица 1.1. Нестехиометрия (δ), параметры структуры **У-** и **Р-**форм, константа скорости окисления CH₄ (k_{773}) при 500°C и селективность в ОКМ при 850°C (S_{850})

	Sr	$_{0.8}\mathrm{Gd}_{0.2}\mathrm{CoO}_{3-\delta}$
Состояние	Разупорядоченное(Р)	Упорядоченное(У)
8*	0.29	0.37
Структура (298 К)	Кубическая <i>Рт3т</i>	Тетрагональная <i>І4/ттт</i>
a,Å	3.8342(1)	7.6920(26)
c,Å		15.321(8)
$K_{500} \cdot 10^8$,моль г ⁻¹ с ⁻¹ атм ⁻¹	39.3	6.4
S ₈₅₀ , %	8.8	16.2

^{* –} после выдержки на воздухе при 500°C и охлаждении до 25°C (по данным ТГ).

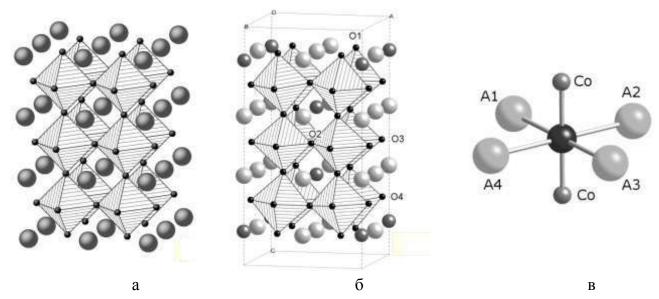


Рисунок 1.1 - Изображение: а — кубической (P) и б — тетрагональной (Y) структуры $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$, октаэдры соответствуют катионам Co^{n+} , чёрные сферы соответствуют положению анионов O^{2-} /анионных вакансий, светло-серые — позициям Sr^{2+} , темно-серые — позициям катионов Sr^{2+}/Gd^{3+} , метками O1—O4 обозначены неэквивалентные позиции кислорода; в — локальное окружение атома кислорода в структуре перовскита (A1—A4 — катионы Sr^{2+}/Gd^{3+}).

Следовательно, наблюдаемые отличия в нестехиометрии и свойствах подвижного кислорода на $\emph{\textbf{y-}}$ и $\emph{\textbf{P-}}$ формах $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$ могут быть обусловлены изменением в *объёме* твердого тела концентрации анионов O^{2-} , имеющих различный состав и конфигурацию локального окружения A-катионами. Поверхностные координационно-ненасыщенные атомы кислорода, участвующие в каталитической реакции, также будут дифференцированы по числу соседей Sr/Gd в ближайшем окружении, а концентрация соответствующих *поверхностных* центров будет пропорциональна концентрации их аналогов в объёме, что и обуславливает отличия в каталитической активности и селективности $\emph{\textbf{y-}}$ и $\emph{\textbf{P-}}$ форм перовскита.

Таблица 1.2. Локальное окружение анионов кислорода в кубической и тетрагональной структуре (рисунок 1.1)

Позиция O^{2-}	Доля	Заполнени	Позиция А-катиона					
(рисунок 1.1а, б).	центров	e						
		(25°C)	1	2	3	4		
Разу	порядоченный (і	кубический)	Тип А-катиона					
0	1	0.903*						
			r/Gd	r/Gd	r/Gd	r/Gd		
Упор	ядоченный (тетр	агональный)						
01	16/48	1	Sr/Gd	Sr	Sr	Sr		
O2	8/48	0.23**	Sr/Gd	Sr/Gd	Sr	Sr		
O3	8/48	1	Sr	Sr	Sr	Sr		
O4	16/48	1	Sr/Gd	Sr	Sr	Sr		

^{* –} по данным ДСК; ** – по данным РСА.

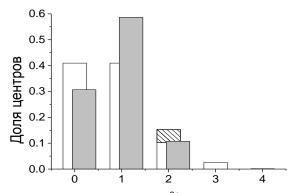


Рисунок 1.2 - Расчетная доля позиций кислорода с различным числом катионов Gd^{3+} для упорядоченного (серые столбцы) и разупорядоченного (белые столбцы) $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$. Заштрихована часть, соответствующая центрам с двумя атомами гадолиния в транс-конфигурации.

Число катионов Gd³⁺ в позициях A1-A4

Таким образом, одним из способов, обеспечивающих создание оптимальной структуры катализатора на основе редкоземельных кобальтатов, модифицированных ионами щелочноземельных металлов, является возможность целенаправленного создания и регулирования количества кислородсодержащих центров/анионных вакансии с различным локальным окружением.

Этап 2. Получение систем на основе $Ca_2Fe_2O_5$, исследование их фазового состава, микроструктурных характеристик, состояния ионов железа и их ближайшего окружения и каталитических свойств в реакции ОКМ. Изучение реакционной способности ферросфер в окислительном превращении адсорбированных асфальтенов.

Ответственные исполнители: к.х.н. Н.П. Кирик, к.х.н. Н.Н. Шишкина

Ранее было установлено, что образцы ферросфер, выделенные из высококальциевых летучих зол, с общим содержанием оксидов железа (в пересчете на Fe_2O_3) > 89 мас.% и суммарным содержанием оксидов железа и кальция 96-98 мас.% и монофазный оксид CaO с примесным содержанием Fe^{3+} проявляют активность в ОКМ. В условиях проведения процесса образуются целевые продукты C_2 -углеводороды (этан, этилен), а также CO и CO_2 , селективность образования которых в присутствии исследованных образцов различна. Представляло интерес

исследовать каталитические свойства в ОКМ контактов при варьировании содержания Fe_2O_3 во всем диапазоне системы $CaO-Fe_2O_3$, включая стехиометрические составы ферритов кальция, влияние фазового состава, микроструктурных характеристик фаз, состояния ионов железа и их ближайшего окружения на активность и селективность образования продуктов ОКМ в присутствии этих катализаторов.

На данном этапе было проведено исследование контактов на основе Са₂Fe₂O₅, включающих образцы с варьированием в СаО-Fe₂O₃ содержания Fe₂O₃ от 0 до 70 мас.%. Образцы получали методом твердофазного синтеза из оксидов СаО (ч.) и Fe₂O₃ (о.с.ч.), которые смешивали в шаровой мельнице, порошковую смесь прессовали (8 т) в таблетки (d=17 мм) и прокаливали при 1000°C в течение 4 ч. состав образцов определяли методами РФА и мессбауэровской спектроскопии. Изменение содержания фаз в полученных образцах представлено на рисунке 2.1. До содержания Fe₂O₃ 35 мас.% в образцах содержатся фазы CaO и $Ca_2Fe_2O_5$, в области 45–57 мас.% Fe_2O_3 образцы являются трехфазными и представлены CaO и ферритами кальция $Ca_2Fe_2O_5$, $CaFe_2O_4$, в области 60-70 мас. %Fe₂O₃ образцы двухфазны и состоят из ферритов кальция Ca₂Fe₂O₅ и CaFe₂O₄. Как видно из рисунка, в области преобладающего содержания ферритных фаз наблюдается хорошая корреляция между полученными по двум методами данными.

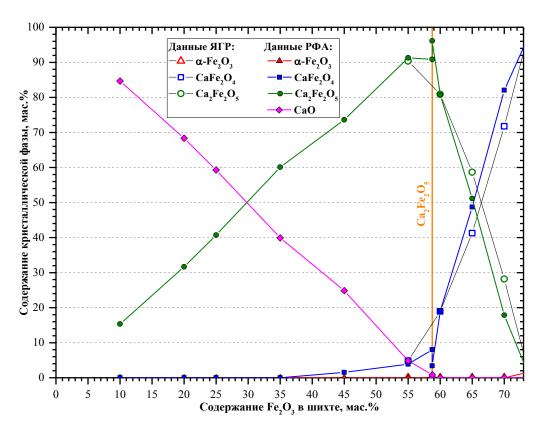


Рисунок 2.1 - Содержание фаз в полученных образцах в зависимости от исходного содержания Fe_2O_3 по данным $P\Phi A$ и мессбауэровской спектроскопии.

По данным РФА рентгендифракционные пики феррита $Ca_2Fe_2O_5$ имеют ассиметричную форму. По данным мессбауэровской спектроскопии в образцах с

содержанием Fe_2O_3 45–70% для внутренних линий секстетов, относящихся к позициям A и B в этом феррите, наблюдается нарушение эквидистантности (скоростной сдвиг составляет порядка 0.07 мм/с, который не зависит от фазового состава, т.е. является характеристикой самой структуры $Ca_2Fe_2O_5$). Данные двух методов свидетельствует о наличии в фазе $Ca_2Fe_2O_5$ структурных дефектов. Расчет значений параметров решетки ферритов кальция в полученных образцах показал их изменение при изменении содержания Fe_2O_3 . При увеличении содержания Fe_2O_3 до 55 мас.% значения варьируются:в $Ca_2Fe_2O_5a = 5.5896 - 5.5941$, a = 14.7930 - 14.7780, a = 5.4192 - 5.4235 Å, в $CaFe_2O_4a = 10.708 - 10.700$, a = 9.223 - 9.226, a = 3.015 - 3.019 Å. В образцах в области стехиометрического состава $Ca_2Fe_2O_5$ и до содержания Ca_2O_3 параметры меняются незначительно, в $Ca_2Fe_2O_5$: a = 5.5939 - 5.5949, a = 14.7733 - 14.7780, a = 5.4238 - 5.4236 Å, в $CaFe_2O_4a = 10.7000 - 10.6980$, a = 9.2250 - 9.2242, a = 3.0186 - 3.0197 Å.

Каталитическую активность полученных образцов исследовали в проточной установке при температуре $750\pm0.5^{\circ}$ C, смесь $CH_4:O_2:He = 82:9:9$ (об.%). Скорости образования C_2 -углеводородов, CO, CO_2 и H_2 представлены на рисунке 2.2. Видно, что скорости изменяются во всем диапазоне концентраций Fe₂O₃, изменение носит экстремальный характер с широким максимумом в области ~25-57% Fe₂O₃. Однофазный образец СаО резко отличается по каталитическим характеристикам от ферритосодержащих, в частности, имеет высокие скорости образования СО и Н₂, что согласуется с полученными ранее данными. В области двухфазных образцов СаО- $Ca_2Fe_2O_5$ (содержание Fe_2O_3 10–35%) в скоростях аддитивности не наблюдается, скорости образования всех продуктов возрастают с увеличением содержания фазы $Ca_2Fe_2O_5$. С появлением в образцах фазы $CaFe_2O_4$ (трехфазные образцы) активность начинает снижаться, снижение происходит до увеличения содержания СаFe₂O₄ до 8 % и снижения содержания СаО до 1 %. При переходе в область двухфазных ферритосодержащих образцов (содержание Fe₂O₃ 60–70%) скорости образования всех продуктов, особенно СО2 и С2-углеводородов, резко снижаются, и далее с увеличением содержания фазы СаFe₂O₄ снижение скоростей продолжается. Образец с наибольшим содержаниемСаFe₂O₄ 82 % (70%Fe₂O₃) имеет наибольшую селективность по С2-продуктам из-за снижения скорости образования СО2в большей степени.

На основании полученных каталитических характеристик в ОКМ оксидных систем на основе Са₂Fе₂О₅ можно предположить о формировании в образцах с содержанием Fe₂O₃ до 57 мас.% активных центров, которые локализованы на границе фаз Ca₂Fe₂O₅/CaO. Феррит Ca₂Fe₂O₅ имеет орторомбическую структуру браунмиллерита, которая рассматривается анион-дефицитная как структура перовскита. При температуре ~700°С в Са₂Fe₂O₅ происходит фазовый переход, симметрия решетки изменяется с примитивной на объемно-центрированную ($Pnma \rightarrow I2mb$). Поэтому, в условиях процесса ОКМ активные центры стабилизируются на границе высокотемпературная фаза $Ca_2Fe_2O_5$ /оксид кальция.

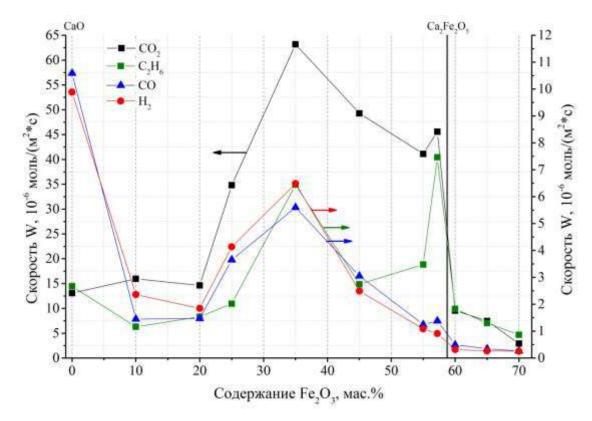


Рисунок 2.2 -Зависимость скорости образования продуктов реакции ОКМ от содержания Fe_2O_3 : $\blacksquare - C_2H_6$, $\blacksquare - CO_2$, $\blacktriangle - CO$, $\bullet - H_2$.

Таким образом, методом твердофазного синтеза при температуре 1000° С была получена серия образцов на основе $Ca_2Fe_2O_5$ оксидной системы $CaO-Fe_2O_3$ с варьированием содержания Fe_2O_3 0-70 мас.%. На основании данных исследования образцов методами $P\Phi A$, мессбауэровской спектроскопии и каталитических характеристик в ОКМ можно предположить, что активные центры в образцах с содержанием Fe_2O_3 до 57 мас.% в условиях проведения процесса ОКМ стабилизируется на границе $Ca_2Fe_2O_5/CaO$, $Ca_2Fe_2O_5$ имеет объемно-центрированную решетку высокотемпературной формы.

Термический крекинг тяжелого нефтяного сырья (нефтей, мазутов), как показано нами ранее, в присутствии каталитических добавок на основе ферросфер (с содержанием Fe₂O₃>76 мас.%) летучих зол от сжигания углей позволяет увеличить количество дистиллируемых фракций по сравнению с исходным сырьем. Предполагается, что ферросферы участвуют в деструкции тяжелых нефтяных асфальтенов, компонентов, основном смол И c внутримолекулярным перераспределением водорода. Побочными продуктами крекинга являются газовые (основные - Н₂, С₁-С₃-алканы) и твердые, включая коксогенные отложения на использованных катализаторах. Известно, что нефтяные асфальтены, являющиеся прекурсорами кокса, образующегося в процессах переработки сырья, способны

адсорбироваться на оксидах переходных металлов, включая оксиды железа, адсорбционная способность зависит от их степени ароматичности, содержания гетероатомов. Реакционная способность оксидных систем в деструкции асфальтенов различается, что может определять их реакционную способность в крекинге. Исследованию процессов термической И инициированной деструкции высокомолекулярных компонентов уделяется большое внимание, т.к. закономерности протекания этих процессов необходимо учитывать при разработке эффективных процессов для переработки тяжелого углеводородного сырья (нефтей, нефтяных остатков, смол пиролиза углей и др.) с высоким содержанием высокомолекулярных компонентов. На данном этапе, методом ТГ-ДСК с масс-спектроскопическим анализом продуктов была исследована реакционная способность ферросфер серии S1 в термопрограммированном окислении (ТПО) коксогенных отложений («кокса»), образовавшихся в условиях крекинга (450°C, 2 ч, 10 мас.% добавки) четырех видов нефтяного сырья разным содержанием асфальтенов: (1) высокоасфальтенистой нефти месторождения Усинское, $\rho = 966.7 \text{ кг/м}^3$, (2) — мазута этой нефти, $\rho = 966.7 \text{ кг/м}^3$, (3) - тяжелой высокопарафинистой нефти месторождения Зуунбаян, $\rho = 887.5 \text{ кг/м}^3$, (4) - мазута этой нефти, $\rho = 895.2 \text{ кг/м}^3$, с содержанием смол, асфальтенов, твердых парафинов, серы (мас.%) соответственно: (1) 18.00, 8.10, 1.24, 1.98;(2) 37.00, 8.50, н.о., н.о.; (3) 14.67, 0.22, 11.12, 0.02; (4) 25.50, 0.37, 15.71, 0.08. На рисунке 2.3 приведены кривые выделения тепла (ДСК) и масс-спектры продуктов окисления «кокса» - ионов H₂O⁺,CO⁺, CO₂⁺, SO₂⁺, (m/z 18, 28, 44, 64) в процессе ТПО образцов ферросфер после крекинга. Комплексный вид кривых свидетельствует о нескольких, различающихся по реакционной способности, формах коксогенных отложений. Из данных рисунка 2.3 и таблицы 2.1 видно, что количество «кокса» на ферросферах после крекинга нефтей по сравнению с мазутами этих нефтей выше в случае асфальтенистой нефти – в ~ 2 раза, парафинистой – в ~ 7 раз. Наблюдается соотношение реакционно-способных также разное коксогенных образовавшихся при крекинге нефтей и мазутов. Для нефтей кривые теплового эффекта и иона CO_2^+ при окислении основной массы отложений сдвинуты в сторону более высоких температур. Для мазутов кривые ДСК и иона CO_2^+ регистрируются до 760-800°C, свидетельствующие о наличии наименее реакционных форм (особенно после крекинга парафинистого мазута), которые практически отсутствуют в «коксе» ИЗ нефтей. Коксогенные отложения мазутов, за исключением самых высокотемпературных форм, по сравнению с нефтями имеют более низкие значения СО/СО2, что свидетельствует о большей их реакционной способности.

При сопоставлении спектров (рисунок 2.3) ионов H_2O^+ , CO_2^+ , CO^+ видно, что на всех образцах низкотемпературные формы коксогенных отложений обогащены водородом в большей степени по сравнению с высокотемпературными, что говорит о наличии в них кислородсодержащих структур. Сравнение образцов после крекинга

нефтей (таблица 2.1) показывает, что при крекинге асфальтенистой нефти коксогенных отложений образуется меньше в 1,7 раза, а суммарное атомное отношение в них H/C выше. Для мазутов ситуация обратная – при крекинге мазута из асфальтенистой нефти коксогенных отложений образуется больше в 2,2 раза, а отношение H/C ниже. В целом, при крекинге разного сырья с увеличением на ферросферах количества «кокса» наблюдается снижение в нем отношения H/C, свидетельствующее о более его конденсированном состоянии. «Кокс» из асфальтенистого сырья (нефти и мазута) дополнительно включает серосодержащие фрагменты, в продуктах его окисления регистрируется ионSO₂⁺ (рисунок 2.3).

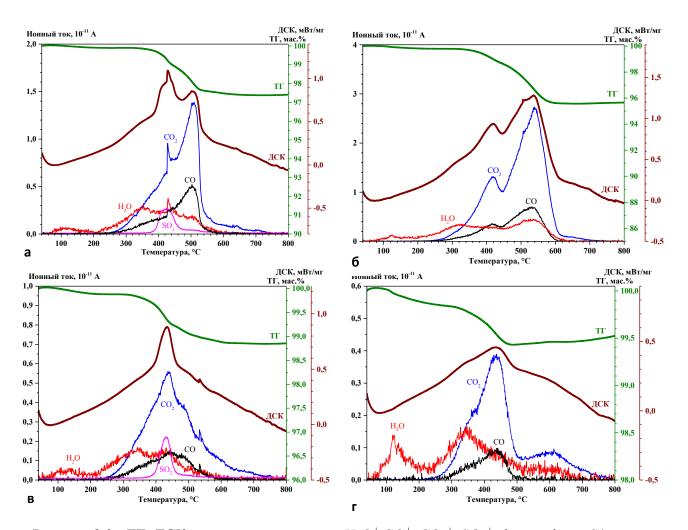


Рисунок 2.3 - ТГ, ДСК и масс-спектры ионов $H_2O^+,CO^+,CO_2^+,SO_2^+$, ферросферы S1 после крекинга: асфальтенистого сырья — нефти (а), мазута (в); парафинистого сырья — нефти (б), мазута (г).

Таблица 2.1. Данные ТПО ферросфер после крекинга нефтяного сырья (7 об.% O_2 в Ar, 40-800 °C, нагрев 10°/мин)

_	к-во	ľ	n/z=44**	m/z=64	H/C	CO/CO ₂
образец	«кокса» Δ m*, %	T _{Makc.} ,°C	форма	Тмакс., °С	(ат.)	(мол.)
после крекинга	2,56	350-360	плечо	420-430	0,62	0,37
асфальтенистой		440-450	плечо			
нефти		510	пик			
		>560	размытые пики			
после крекинга	4,27	350-360	плечо	нет	0,52	0,30
парафинистой		419	пик			
нефти		500-520	плечо			
		535	пик			
		>600	размытый пик			
после крекинга	1,07	350-360	плечо	430	0,65	0,28
мазута		440	пик			
асфальтенистой		490-500	плечо			
нефти		540-550	плечо			
		>560	размытые пики			
после крекинга	0,49	350-360	плечо	нет	0,99	0,20
мазута		435	пик			
парафинистой		>500	размытый пик			
нефти						

^{*-} по данным МС; за вычетом десорбированной (до 200°С) воды;

Таким образом, в режиме термопрограммированной реакции исследована реакционная способность ферросфер серии S1 в процессе окисления коксовых отложений, образовавшихся на ферросферах в процессе крекинга четырех видов нефтяного сырья с разным содержанием асфальтенов: асфальтенистой и парафинистой нефтей и их прямогонных остатков (мазутов). Показано, что значительная часть коксогенных отложений из нефтей по сравнению с мазутами находятся в более конденсированном состоянии, а реакционная способность ферросфер в их окислении ниже.

Этап 3. Исследование влияния состава и строения микросферических стеклокристаллических мембранных материалов алюмосиликатного состава на их диффузионные свойства в отношении гелия и водорода. Разработка системы параметров для теоретического описания диффузионных характеристик силикатных материалов.

Ответственные исполнители: к.х.н. Е.В. Фоменко, к.ф.-м.н. С.В. Кухтецкий

Исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов в отношении Не и $\rm H_2$ выполнено на примере узких фракций алюмосиликатных ценосфер с оболочкой кольцевой структуры в широком диапазоне изменения состава (мас. %): $\rm SiO_2 - 58\text{-}68$, $\rm Al_2O_3 - 21\text{-}37$, муллит – 1-50, кварц – 1-7, кристобалит – 0-15, анортит – 0-2, стеклофаза – 30-93.

^{**-} температурный интервал выделения $CO_2 - 250-800$ °C

Принимая во внимание, что проницаемость кристаллических фаз существенно ниже проницаемости стеклофазы того же состава, для корректного описания диффузионных свойств стеклокристаллических материалов и их сравнения с стеклами ПО совокупности данных силикатными химического количественного рентгенофазового анализа был рассчитан состав стеклофазы оболочки ценосфер. Выполненный расчет показал, что содержание оксидовмодификаторов $Na_2O+K_2O+CaO+MgO+Fe_2O_3+Al_2O_3$ в стеклофазе исходных ценосфер составляет 15-29 моль. %. После дополнительной термообработки при 1000 и 1100°C, приводящей к образованию в оболочке дефектных фаз муллит (I) в количестве 4-21 мас. %, β -кристобалит – 0.3–15 мас. %, анортит – 0.4–2 мас. %, содержание оксидовмодификаторов, включающее в основном ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , и Na^+ уменьшается до 10 моль.%.

Коэффициенты проницаемости Не и H_2 стеклофазы ценосфер с ростом содержания SiO_2 , в интервале 71–90 моль. % увеличиваются в 10 раз, достигая при 280° С значений $6\cdot10^{-16}$ и $1\cdot10^{-17}$ (моль·м)/(м²·с·Па) соответственно (рисунок 3.1). Количественно взаимосвязь проницаемости и состава стеклофазы описывается уравнениями регрессии с высокими значениями коэффициентов корреляции: $lgK_{He}(\mathfrak{I})$ = $-19.68+0.048\cdot G(r=0.96)$ и $lgK_{H2}(\mathfrak{I})$ ксл) = $-20.92+0.046\cdot G(r=0.88)$. Значения энергии активации для процессов диффузии с ростом содержания SiO_2 в стеклофазе ценосфер уменьшаются и при значениях 86-90 моль. % составляют для Не 20-25 кДж/моль, для $H_2-25-35$ кДж/моль. Значения селективности находятся на высоком уровне, составляя при 280° С α (He/H₂) = 10-33.

Установлено, что экспериментальные коэффициентов значения проницаемости стеклофазы ценосфер превышают аналогичные значения для силикатных стекол в интервале содержания оксидов-стеклообразователей G 65–100 моль.%, включая синтетические стеклянные микросферы 3М К37 (рисунок 3.1). Наблюдаемое превышение экспериментальных значений коэффициентов проницаемости стеклофазы ценосфер по сравнению с силикатными стеклами может быть связано с формированием стеклофазы расширенной структуры, геометрия свободного пространства которой способна существенно облегчить процесс диффузии газов.

Для проверки этого предположения была изучена взаимосвязь гелиевой проницаемости и плотности стеклофазы в сравнении с силикатными стеклами Na, Al, Si-состава. Структура таких стекол предполагает наличие алюмокислородных тетраэдров, встраиваемых в структурную сетку стекла за счет изоморфного замещения Si^{4+} ионами алюминия.

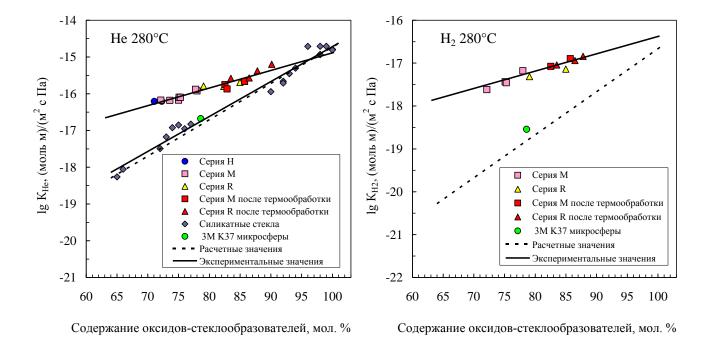


Рисунок 3.1 - Зависимости коэффициентов проницаемости Не и H_2 стеклофазы ценосфер и полых стеклянных микросфер 3M К37 от содержания оксидов-стеклообразователей в сравнении с литературными данными для силикатных стекол разного состава [AltemoseV.O. J. Appl. Phys. 32 (1961) 1309; Tsugawa R.T. et al., J. Appl. Phys. 47 (1976) 1987].

Расчет плотности стеклофазы ценосфер был выполнен по формуле (3.1), исходя из кажущейся плотности стеклокристаллической оболочки, определенной методом гелиевой пикнометрии, и значений плотности кристаллических фаз, рассчитанных на основании их состава и рентгеноструктурных параметров:

$$\rho_g = \frac{M_g/100}{\frac{1}{\rho} - \sum_i \frac{M_{cri}/100}{\rho_{cri}}} (3.1)$$

где ρ — кажущаяся плотность стеклокристаллической оболочки ценосфер, г/см³; $\textit{M}_{\textit{g}}$ — содержание стеклофазы, мас. %; $\rho_{\textit{cr}\;i}$ — плотность i-ой кристаллической фазы, г/см³: кварц — 2.65, кальцит — 2.71, муллит (0) — 3.14-3.15, муллит (I) — 3.15-3.16, β -кристобалит — 2.24, анортит — 2.68; $\textit{M}_{\textit{cr}\;i}$ — содержание i-ой кристаллической фазы, мас. %.

Установлено, что плотность стеклофазы ценосфер снижается в интервале $2.44-2.21~\text{г/см}^3$ по мере уменьшения содержания Al_2O_3 от 20 моль. % до нулевого значения, при этом коэффициент гелиевой проницаемости увеличивается на порядок, превышая аналогичные значения для силикатных стекол с плотностью $2.29-2.49~\text{г/см}^3$, содержащих от 0 до 25 моль. % Al_2O_3 (рисунок 3.2).

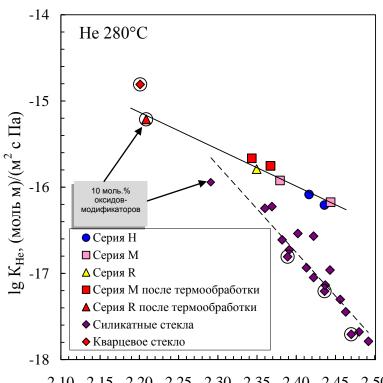


Рисунок 3.2 - Зависимость гелиевой проницаемости стеклофазы оболочки ценосфер от плотности в сравнении с литературными данными для силикатных стекол [ShelbyJ.E. etal., J.Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 420-425; AltemoseV.O. J. Appl. Phys. 32 (1961) 1309]. Образцы, не содержащие Al_2O_3 , выделены символами \circ .

2.10 2.15 2.20 2.25 2.30 2.35 2.40 2.45 2.50

Плотность стеклофазы, г/см³

По плотности и уровню проницаемости стеклофаза оболочки ценосфер, содержащая 10 моль. % ионов-модификаторов, соответствует кварцевому стеклу, в котором ионы-модификаторы отсутствуют. Это свидетельствует о том, что для стеклофазы ценосфер характерна расширенная структура, сформированная благодаря кристаллизации в стеклокристаллической оболочке дефектных фаз муллита, кристобалита и анортита.

Таким образом, исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на примере алюмосиликатных ценосфер с оболочкой кольцевой структуры показало, что их проницаемость определяется составом и строением стеклофазы, связанным с формированием расширенной структуры, облегчающей проницаемость газов.

Для установления влияния расширенной структуры среднего порядка на диффузионные свойства силикатных материалов был создан набор молекулярных моделей кварцевого стекла различной плотности в диапазоне $1.9–2.3~\text{г/cm}^3~\text{и}$ проведена теоретическая оценка их диффузионных свойств по отношению к гелию при температуре 227°C методом классической молекулярной динамики по методике [Kuhtetskiy S.V. etal., J. Non-Cryst. Solids 443 (2016) 47]. Расчеты показали следующую экспоненциальную зависимость коэффициента диффузии (D, cm^2/c) от плотности стекла (ρ , г/cm^3):

$$D = 722.76 \cdot \exp(-8.939 \cdot \rho) \tag{3.2},$$

подтверждающую сделанное выше предположение о том, что формирование стеклофазы расширенной структуры способно существенно облегчить процесс диффузии газов.

Используемый метод молекулярной эффективный динамики, ДЛЯ моделирования процессов диффузии гелия в кварцевом стекле, становится вычислительно трудоемким при переходе к газам с большими кинетическими диаметрами (водород, неон). Этого недостатка лишена методика, разработанная на основании топологического анализа энергетического ландшафта системы «диффундирующий атом – мембранный материал» и последующего расчета параметров, включающих локальные (глобальный минимум, функция распределения вокселей по энергии) и комплексные (перколяционные кластеры, их скелетоны, траектории минимальной энергии) показатели.

Корреляция показателей с коэффициентами диффузии гелия исследовалась на двух наборах молекулярных моделей кварцевого стекла. Первый набор содержал 6 моделей с монотонно изменяющейся плотностью в диапазоне 1.9–2.3 г/см³ и коэффициентами диффузии, описывающимися регрессионной зависимостью (3.2). Второй набор, необходимый для оценки чувствительности показателей к вариациям микроструктуры образцов, содержал 6 моделей кварцевого стекла с одинаковой плотностью (2.2 г/см³) и приблизительно одинаковыми коэффициентами диффузии. Проведенное исследование показало хорошую корреляцию указанных показателей с коэффициентом диффузии гелия и слабую зависимость от вариаций микроструктуры моделей. На рисунке 3.3 показан пример корреляции одного из параметров – глобального минимума энергии энергетического ландшафта с коэффициентом диффузии.

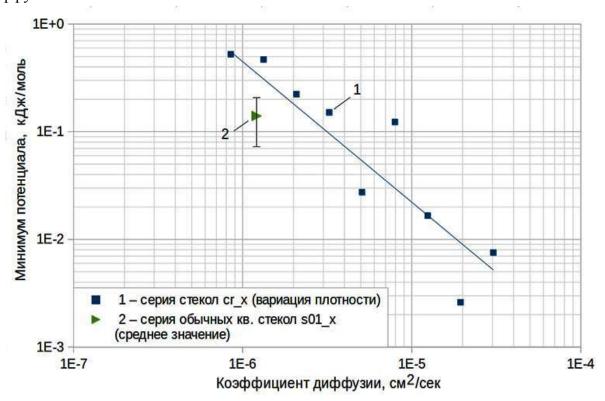


Рисунок 3.3 -Зависимость минимума потенциала энергии от коэффициента диффузии гелия для моделей кварцевого стекла с плотностью $1.9-2.3 \text{ г/см}^3$ (1) и 2.2 г/см^3 (2).

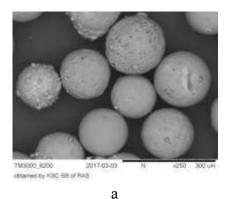
Таким образом, для теоретического описания диффузионных характеристик силикатных материалов разработана система параметров, рассчитываемых на основании топологического анализа энергетического ландшафта, хорошо коррелирующая с коэффициентом диффузии.

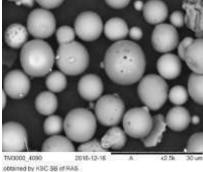
Этап 4. Изучение влияния состава дисперсных микросфер системы SiO_2 - Al_2O_3 и реакционных сред на состав и структуру продуктов их гидротермальной обработки в щелочных условиях в присутствии катионов цезия и стронция. Ответственный исполнитель д.х.н. Верещагина T.A.

Для определения реакционной способности стеклокристаллического материала микросфер системы SiO_2 - Al_2O_3 в реакции гидротермального превращения в кристаллические $Cs^+(Sr^{2+})$ -содержащие фазы, в частности, алюмосиликаты с топологией каркаса типа ANA (анальцим, поллуцит, Sr-вайракит) как возможные минералоподобные формы фиксации радионуклидов Cs^+ и Sr^{2+} , было изучено влияние соотношения $Cs^+(Sr^{2+})/Na^+$ в реакционных средах, условий синтеза и состава исходных микросфер на структуру и фазовый состав продуктов гидротермальной обработки микросфер, отличающихся размером, химическим (SiO_2/Al_2O_3) и фазовым составом (таблица 4.1, рисунок 4.1).

Таблица 4.1. Макроэлементный и фазовый состав (мас. %) исходных микросфер

Образец	cm ³ mkm		Макроэлементный состав)3)мас.	Фазовый состав					3
	ρ, г/cм ³	D _{max} . M	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃) _{мас.}	кварц	муллит	Fе- шпинель	гематит	кальцит	Стекло- фаза
HMT 1A -0,18+0,08	0,38	78	67,6	21,0	3,0	3,2	3,4	0,8	-	-	0,5	95,4
МФ163/НМ	1,23	9,9	58,9	22,8	4,5	2,6	3,6	4,1	-	0,6	0,3	91,3
В13/МФ	0,92	9,5	64,9	26,1	4,0	2,5	12,3	18,2	2,1	-	1	67,4





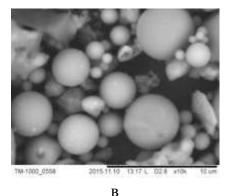


Рисунок 4.1 -СЭМ-снимки исходных микросфер:а – HMT 1A – 0,18+0,08 L; $6 - M\Phi 163/HM$; в – B13/M Φ .

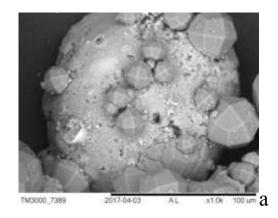
б

Гидротермальная обработка микросфер проведена в реакторе высокого давления в среде 1,5 М NaOH при температуре 150°С, перемешивании и отношении жидкость (мл)/твердое (г) 13/1, в том числе с добавками нитрата цезия или стронция при различном мольном соотношении Cs^+/Na^+ и Sr^{2+}/Na^+ . Продукты синтеза были отделены центрифугированием и высушены при температуре 65°С. Состав реакционных сред, а также фазовый состав полученных продуктов и их удельная поверхность по данным методов $P\Phi A$ и низкотемпературной адсорбции азота приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Состав реакционных сред, состав и удельная поверхность продуктов

№	Cs ⁺ /Na ⁺	Sr ²⁺ /Na ⁺	$S_{yд}$, M^2/Γ	Степень извлечения Cs ⁺ (Sr ²⁺) из раствора, %	Кристаллические фазы (основные/минорные)
				HMT 1A -0	1,18+0,08 L
1			36		Анальцим
2	0,5		36	91	Поллуцит(Pol ₁₀₀₋₉₅)
3	0,05		38	98	Сs-Анальцим (Pol ₁₀)
4		0,25	24	99	Анальцим, Силикат Sr
5		0,025	42	99	Анальцим
				B13/	МΦ
6	0,13		25	84	Поллуцит (Pol ₁₀₀₋₉₅) /муллит, Fe-шпинель
7	0,085		21	98	Поллуцит (Pol ₁₀₀₋₉₅) / муллит, Fe-шпинель
				МФ16	3/HM
8	0,112		24	80	Поллуцит (Pol ₁₀₀₋₉₅) / Сs-кальсилит
9	0,107		21	99	Поллуцит (Pol ₁₀₀₋₉₅) / Сs-кальсилит

Установлено, что в отсутствие добавок цезия и стронция в щелочной реакционной среде формируется единственная кристаллическая фаза кубического анальцима состава $Na_{0.986}(Al_{0.986}Si_{2.014}O_6)(H_2O)_{0.977}$ (пр. гр. Ia-3d, a=13.7319 (4) Å), кристаллы которого локализованы на поверхности непревращенного стекла микросфер (рисунок 4.2a). Варьирование режима перемешивания реакционной смеси позволило выбрать условия получения однородного по структуре микросферического продукта, стенка которого сформирована из кристаллов анальцима размером в среднем 3-5 мкм (рисунок 4.26, таблица 4.2, образец 1).



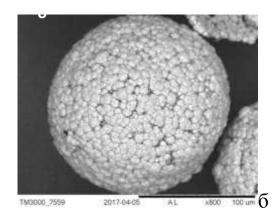


Рисунок 4.2 - СЭМ-снимки продуктов гидротермального превращения (150°С, 1,5 MNaOH) микросфер НМТ 1A -0,18+0,08 L, полученных в различных условиях: а – вращение реактора в вертикальной плоскости (30 об/мин); б – перемешивание мешалкой в горизонтальной плоскости (50 об/мин).

Для всех систем SiO₂-Al₂O₃ в присутствии цезия протекала кристаллизация фазы поллуцита, начиная с поллуцита - крайнего Cs-члена(Pol₁₀₀₋₉₅) непрерывной серии поллуцит-анальцим (Na,Cs)AlSi₂O₆·nH₂O при высоком содержании цезия в реакционной смеси и заканчивая цезиевым анальцимом (Pol₁₀) при низкой концентрации цезия (таблица 4.2). Для низких соотношений Cs⁺/Na⁺, рассчитанных с учетом взаимодействия добавленного цезия только со стеклофазой дисперсных микросфер, извлечение катионов цезия из раствора в твердую фазу достигало 98-99 %, в то время как при избытке цезия реакция взаимодействия с материалом микросфер протекала неполностью. В системе с высокой долей кристаллической составляющей (таблица 4.1, образец В13/МФ) в продуктах превращения методом РФА регистрируются остаточные фазы муллита и феррошпинели, содержание которых составляет 8-10 % от суммы всех кристаллических фаз. В случае микросфер с высоким содержанием стеклофазы (таблица 4.1) в продуктах обнаружены только Cs-содержащие фазы – $(Na,Cs)AlSi_2O_6\cdot nH_2O$ с различным соотношением Cs^+/Na^+ в качестве единственной фазы для крупных микросфер и основной для дисперсных микросфер, а также Cs-кальсилит CsAlSiO₄ с долей 0.5-1.4% (таблица 4.2).

На рисунке 4.3 представлена структура внешней и внутренней поверхности микросферических Pol-содержащих продуктов превращения микросфер с различной степенью включения Сs в структуру поллуцита (таблица 4.2, образцы 2, 3). Можно видеть, что с увеличением содержания цезия в продукте меняется размер и морфология кристаллов фазы поллуцита (рисунок 4.2в), при этом полной раскристаллизации стенки микросфер не происходит (рисунок 4.2г).

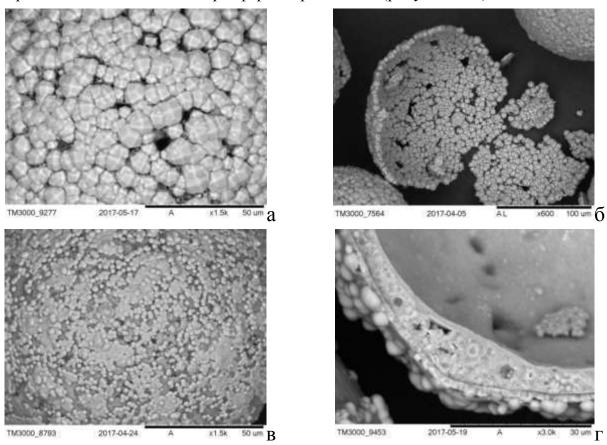


Рисунок 4.3 -СЭМ-снимки поверхности продуктов превращения в присутствии цезия микросфер НМТ 1A -0,18+0,08 L, содержащих фазы: а, δ – Cs-анальцим (Pol₁₀); в, Γ – поллуцит (Pol₁₀₀₋₉₅).

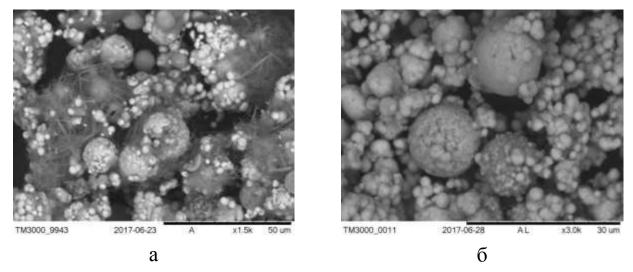
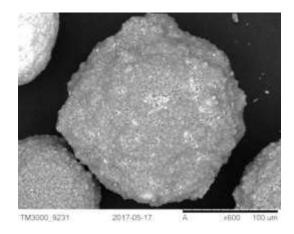


Рисунок 4.4 - СЭМ-снимки продуктов превращения дисперсных микросфер в присутствии цезия: а – МФ163/НМ; б – В13/МФ.

В продуктах превращения дисперсных микросфер (таблица 4.2, образцы 6-9) фаза поллуцита присутствует как в виде отдельных образований размером 1-3 мкм, так и прикрепленных к поверхности остаточного материала микросфер (рисунок 4.4), причем в продукте на основе образца МФ163/НМ наряду со сфероидными образованиями присутствует также фаза игольчатого строения.

Синтез в присутствии катионов стронция не приводит к образованию ожидаемых фаз алюмосиликатов стронция. При высоком отношении Sr^{2+}/Na^+ в продуктах синтеза обнаруживаются фаза анальцима и недиагностируемая методом РФА фаза, которая в результате прокаливания при 900°C трансформируется в фазу силиката стронция $SrSiO_3$. При низком отношении Sr^{2+}/Na^+ единственной кристаллической фазой в продукте является анальцим, при этом степень извлечения стронция из растворов реакционных сред в обоих случаях достигает 99 %. Структура микросферических продуктов синтеза в реакционной среде с Sr^{2+}/Na^+ =0,25 представлена на рисунке 4.5.

Методом СЭМ-ЭДС полированных срезов микросферических Сs-содержащих продуктов превращения микросфер HMT 1A -0,18+0,08 L установлено, что при низком содержании цезия в реакционных средах концентрация цезия снижается от центра кристалла анальцима/поллуцита к его поверхности, а поверхностная концентрация натрия увеличивается (рисунок 4.6а). В отличие от фазы поллуцита, Sr-содержащая фаза сформирована в виде отдельного сплошного слоя, над которым расположены кристаллы анальцима (рисунок 4.5, рисунок 4.6б).



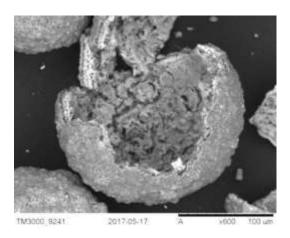
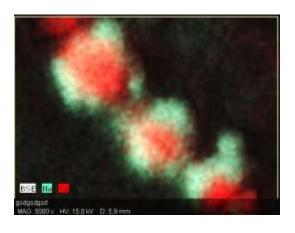


Рисунок 4.5 -СЭМ-снимки продуктов превращения микросфер HMT 1A -0,18+0,08 L в присутствии стронция ($\mathrm{Sr}^{2+}/\mathrm{Na}^+=0,25$)



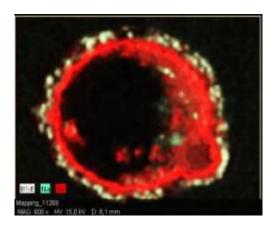


Рисунок 4.6 - Карты распределения элементов по сечению стенки микросферических продуктов превращения микросфер HMT 1A -0,18+0,08 L: a - Na μ Cs (Cs $^+$ /Na $^+$ = 0,05); σ - Na μ Sr (Sr $^{2+}$ /Na $^+$ = 0,25)

Таким образом, в результате детального анализа состава и структуры продуктов гидротермального превращения (150°C, 1,5 M NaOH) микросфер системы SiO_2 - Al_2O_3 , в том числе в присутствии Cs^+ или Sr^{2+} , установлено, что в выбранных $Cs^{+}/Na^{+}=0.0,5$ во всех системах ($SiO_{2}/Al_{2}O_{3}=2,5$ условиях синтеза при 3,2)происходит кристаллизация фаз с топологией каркаса типа анальцим (ANA) начиная с натриевого анальцима в отсутствие цезия и заканчивая поллуцитом (Pol_{100-95}) крайним Cs-членом непрерывной серии поллуцит-анальцим $(Na, Cs)AlSi_2O_6 \cdot nH_2O$ при $Cs^+/Na^+ = 0, 1-0, 5$ в реакционной смеси. Введение стронция в реакционную среду не приводит к формированию Sr-фазы ANA типа, а лишь к образованию фазы силиката стронция при степени извлечения стронция 99 %. Микросферы с высоким содержанием стеклофазы (91-94 мас.%) обладают способностью в отношении взаимодействия повышенной реакционной растворенным цезием и его включения в целевые Сѕ-фазы, при этом степень извлечения цезия из реакционных сред достигает 99 % при соответствующем мольном соотношении $Cs/Al_{cmekno}/2Si_{cmekno}$. Кристаллизация ANA фаз осуществляется в основном на поверхности микросфер с размерами кристаллов от 1-5 мкм до 20-40 мкм в зависимости от условий перемешивания. Для всех систем содержание цезия и стронция в Cs/Sr-содержащих фазах не определяется отношением Cs^+/Na^+ и Sr^{2+}/Na^+ в реакционном растворе, а связано только с общим содержанием цезия и стронция в реакционной среде.

Выявленные закономерности могут служить основой для создания одностадийного процесса извлечения и иммобилизации в минералоподобной форме радионуклидов цезия и стронция, содержащихся в щелочных радиоактивных отходах.

Этап 5. Получение узких фракции дисперсных микросфер системы SiO_2 — Al_2O_3 и их характеристика, включая исследование состава индивидуальных глобул. Изучение влияние дисперсности и состава фракций микросфер системы CaO– SiO_2 – Al_2O_3 на структуру и прочностные свойства композитного материала. Получение тестовых образцов композитного материала с прочностью на сжатие в интервале 50-100 МПа.

Ответственные исполнители: к.х.н. Е.В. Фоменко, к.х.н. О.М. Шаронова

Однородные узкие фракции дисперсных микросфер в зависимости от их физикохимических характеристик потенциально пригодны для создания материалов различного назначения с улучшенными свойствами, например эффективных сорбентов со структурой «ядро-оболочка» [Vereshchagina T.A. et al. Dalton Trans. 45 (2016) 1582], высокопрочных бетонов и цементов [Li Z.Mater.Today Commun.6 (2016) 74; Hamzaoui R., et al. Mater.Des. 90 (2016) 29], огнестойких материалов [Zhang H. et. al. Proc. Eng. 71 (2014) 153].

Морфологически однородные узкие фракции дисперсных микросфер определенного размера, химического и фазового состава были получены в результате одностадийного аэродинамического разделения в воздушном потоке золы-уноса от пылевидного сжигания каменного экибастузского угля марки СС, отобранной из 1 поля электрофильтра Рефтинской ГРЭС. Насыпная плотность выделенных фракций составляет 0.80–0.93 г/см³. По сравнению с исходной золой (d_{max} – 48 мкм, d_{90} – 109 мкм) фракции дисперсных микросфер характеризуются узким распределением частиц по размеру: $d_{max} - 2$, 3, 4 и 10 мкм, $d_{90} - 4$, 6, 8 и 17 мкм (рисунок 5.1). Основными компонентами их химического состава являются SiO₂ и Al₂O₃, суммарное содержание которых достигает 87-91 мас. %. Фазовый состав включает 65-67 мас. % стеклофазы, 12-17 мас. % фазы кварца, 17-19 мас. % муллита, 1-2 мас. % железосодержащей шпинельной фазы (таблица 5.1).

Установлены зависимости содержания отдельных компонентов химического и фазового состава узких фракций от максимума распределения частиц d_{max} по размеру. С ростом d_{max} от 2 до 10 мкм наблюдается уменьшение содержания SiO_2 , увеличение Al_2O_3 и Fe_2O_3 . При этом в фазовом составе прослеживается монотонное снижение содержания фазы кварца, увеличение муллита и Fe-содержащей шпинельной фазы (таблица 5.1).

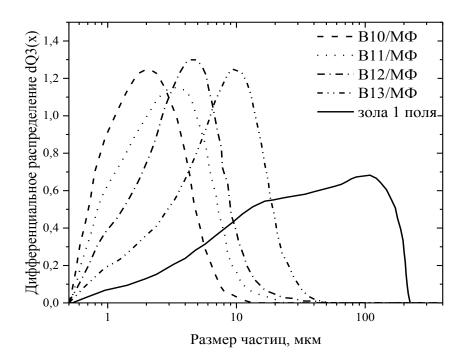


Рисунок 5.1. Распределение частиц по размеру в дифференциальной dQ3(x) форме для узких фракций дисперсных микросфер и исходной золы.

Таблица 5.1. Химический и фазовый состав узких фракций дисперсных микросфер

		X	имичес	ский со	став,	Фазовый состав, мас. %						
Образец			Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO Na ₂ O		K ₂ O	кварц муллит		Fe- шпинель	стеклофаза
В10/МФ	5.20	65.20	22.28	3.26	1.57	0.78	0.60	0.54	16.2	18.5	0.7	64.6
В11/МФ	3.20	66.45	22.04	3.09	1.22	0.71	0.32	2.70	17.0	16.8	0.9	65.3
В12/МФ	3.40	66.54	23.56	2.65	1.48	0.56	0.42	0.31	13.9	17.9	1.0	67.2
В13/МФ	1.80	64.88	26.05	4.00	0.77	1.20	0.45	0.60	12.3	18.2	2.1	67.4

Микрозондовые исследования состава индивидуальных глобул были выполнены методом СЭМ-ЭДС для узкой фракции дисперсных микросфер $B10/M\Phi$. Были проанализированы 139 глобул диаметром <1 мкм (PM₁)и 216 – от 1 до 2.5 мкм (PM_{1-2.5}). Микросферы таких размеров относятся к классу дисперсных частицаэрозолей с аэродинамическим диаметром менее 2.5 мкм PM_{2.5} и представляют особую опасность для экологии и здоровья человека.

Проведенные исследования показали, что основными компонентами состава индивидуальных глобул дисперсных микросфер микронных размеров являются SiO_2 , Al_2O_3 и FeO. Сумма этих оксидов составляет более 90 мас.% практически для всех микросфер: 96% частиц PM_1 и 98% – $PM_{1-2.5}$. В зависимости от содержания этих компонентов можно выделить три основные группы глобул (рисунок 5.2). В составе глобул первой группы (I) концентрации SiO_2 и Al_2O_3 меняются в широком интервале:

для частиц PM_1 86-57 и 9-37 мас.%, для $PM_{1-2.5}$ — 81-56 и 14-38 мас.% соответственно. Сумма этих компонентов превышает 90 мас.%, концентрация FeO составляет не более 3 мас.%. К группе (I) принадлежит около половины исследованных микросфер (48% частиц PM_1 и 45% — $PM_{1-2.5}$).

В глобулах второй группы (II) концентрации SiO_2 и Al_2O_3 изменяется в более узких интервалах, что для частиц PM_1 составляет 78-58 и 15-36 мас.%, для $PM_{1-2.5}$ – 75-53 и 18-37 мас.% соответственно. Сумма SiO_2 и Al_2O_3 , также как и для глобул группы (I), составляет более 90 мас.%, но концентрация FeO монотонно увеличивается в интервале 3-6 мас.%. К группе (II) относится 31% микросфер PM_1 и $38\% - PM_{1-2.5}$.

К третьей группе (III) принадлежат глобулы, в составе которых сумма SiO_2 и Al_2O_3 составляет 77-90 мас.%. Интервал изменения концентрации этих компонентов еще более сужается: 70-54 и 19-34 мас.% для частиц PM_1 , 67-52 и 22-37 мас.% для $PM_{1-2.5}$. Для глобул этой группы характерно повышенное содержание FeO, достигающее 11 мас.%. Количество глобул группы (III) в PM_1 составляет 17%, в $PM_{1-2.5}-13\%$.

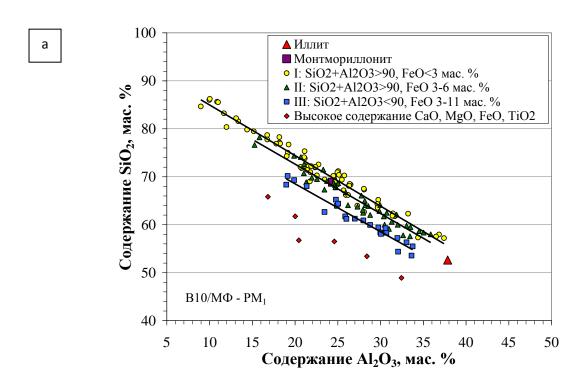
Среди исследуемых дисперсных микросфер обнаружены единичные глобулы с высоким содержанием CaO, MgO, TiO₂ до 8 мас.%, FeO – до 18 мас.%. Доля таких микросфер невелика и составляет 4%, как для PM_1 , так и $PM_{1-2.5}$.

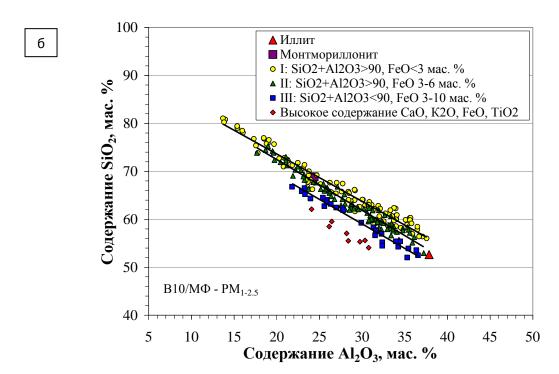
Алюмосиликатные составы индивидуальных глобул различных групп описываются отдельными зависимостями $SiO_2=f(Al_2O_3)$ с высокими значениями коэффициентов корреляции (рисунок 5.2). Уравнения регрессии для определенных групп глобул PM_1 и $PM_{1-2.5}$ практически полностью совпадают.

Установленные диапазоны составов и характерные зависимости позволяют предположить, что прекурсорами образования половины исследуемых дисперсных микросфер микронных размеров (группа I) являются продукты генезиса внутренних глинистых минеральных форм исходного угля.

Прекурсорами основной части глобул (II) и (III) группы являются продукты гидротермального замещения алюминия слоистых минералов иллитмонтмориллонитовой Эти группы. глобулы характеризуются повышенным содержанием железа и относятся к магнитным микросферам. Отдельные глобулы с высоким содержанием кальция, магния, титана, железа образованы с участием примесных минералов исходного угля, таких как кальцит, гипс, магнезит, рутил, сидерит.

Таким образом, в результате одностадийного аэродинамического разделения золы-уноса выделены морфологически однородные узкие фракции дисперсных микросфер с d_{max} – 2, 3, 4 и 10 мкм. В зависимости от содержания SiO_2 , Al_2O_3 и FeO в составе дисперсных микросфер микронных размеров выделены три основные группы глобул, образованные с участием различных прекурсоров минеральных форм исходного угля.





	PM ₁	PM _{1-2.5}
I : SiO ₂ +Al ₂ O ₃ >90,	[SiO ₂]=95.53-1.06[Al ₂ O ₃];	[SiO ₂]=93.38-0.99[Al ₂ O ₃];
FeO<3 mac. %	r=-0.98	r=-0.98
II: SiO ₂ +Al ₂ O ₃ >90,	[SiO ₂]=93.24-1.03[Al ₂ O ₃];	[SiO ₂]=93.58-1.06[Al ₂ O ₃];
FeO 3-6 мас. %	r=-0.97	r=-0.98
III: SiO ₂ +Al ₂ O ₃ <90,	[SiO ₂]=88.49-1.00[Al ₂ O ₃];	$[SiO_2]=89.74-1.02[Al_2O_3];$
FeO 3-11 mac. %	r=-0.97	r=-0.98

Рисунок 5.2 - Зависимости содержания SiO_2 от содержания Al_2O_3 для индивидуальных глобул дисперсных микросфер $B10/M\Phi$: а $-PM_{1-2.5}$.

Исследованы 4 фракции микросфер системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, полученные из высококальциевой летучей золы ТЭЦ-2 г. Красноярска. Изученные фракции 1-4 значительно отличаются по дисперсности (рисунок 5.3a).

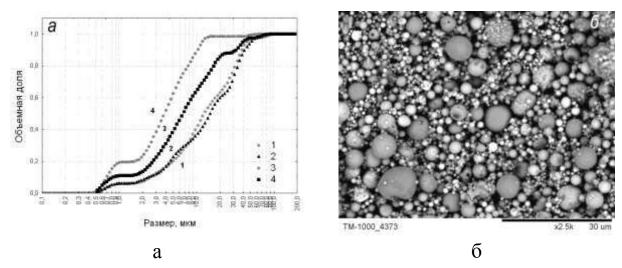


Рисунок 5.3 - Распределение по размерам фракций 1-4 (a) и СЭМ-снимок фракции 4 (б).

Для фракций 1 и 2 величина d_{90} составляет около 40 мкм, что достаточно близко обычному портландцементу (ПЦ). Более дисперсными являются фракция 3 и, особенно 4, величина d_{90} которых составляет около 20 и 10 мкм соответственно. В качестве примера на рисунке 5.3б представлен общий вид высокодисперсной микросферической фракции 4.

При высоком и достаточно близком содержании CaO (40-46%) в химическом составе фракций 1-4 (таблица 5.2) они существенно отличаются по содержанию SiO_2 (21-28%) и Al_2O_3 (4-7%). По сравнению с клинкером ПЦ фракции имеют пониженное содержание CaO и высокое содержание Fe_2O_3 (12-14%), MgO (8-10%) и SO_3 (2-4%).

		,									
Ta	блица	i 5.2	Хими	ческий	состав	(мас.%)	фр	ракций	1-4 и кл	инкера]	ПЦ

Фракция	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	MgO	SO_3	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	п.п.п.	Σ
1	46.15	20.89	4.53	12.65	9.92	3.60	0.75	0.20	0.25	0.60	99.5
2	40.6	27.60	4.43	12.06	9.28	3.83	0.80	0.23	0.27	0.60	99.7
3	40.0	24.26	6.71	13.45	9.60	3.94	0.72	0.18	0.20	1.0	100.1
4	39.69	24.60	7.30	14.29	8.24	2.29	0.71	0.20	0.25	1.96	99.5
ПЦ	63-66	21-24	4-8	2-4	0.5-5	0.3-1	0.4-1		-	-	-

В фазовом составе фракций 1-4 (таблица 5.3) содержатся клинкерные фазы — трехкальциевый алюминат $3\text{CaO·Al}_2\text{O}_3$ и четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO·Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ в количествах, сопоставимых с клинкером ПЦ. В тоже время в них отсутствуют фазы силикатов кальция Ca_3SiO_5 и Ca_2SiO_4 , которые в обычных ПЦ составляют 75-80 % и определяют их связующие свойства. Преобладающим компонентом изученных фракций является аморфная фаза преимущественно (Ca,Fe)-силикатного состава и содержится значительное количество фаз несвязанных оксидов CaO, MgO, SiO₂, а также CaCO₃ и CaSO₄. Следует отметить, что количество аморфной

фазы возрастает от 19 до 42%, а количество свободного СаО убывает от 23.5 до 4.2% для фракций 1 и 4 соответственно.

Тестовые испытания прочности образцов, приготовленных из 100% каждой из фракций при B/T=0.4, показали, что наблюдалось самопроизвольное разрушение в течение 7 суток всех образцов для фракции 1, значительной части образцов фракций 2 и 3. Все образцы, выполненные из фракции 4, сохранялись долгое время, прочность на сжатие ($\sigma_{cж}$) для них на 28 сутки составила 22 МПа. Их устойчивость обусловлена низким содержанием фазы свободного CaO (около 4%) и высокой дисперсностью, которая способствует ускоренному и более полному взаимодействию компонентов микросфер и, в первую очередь, аморфной фазы с жидкой фазой с получением прочных структур.

Таблица 5.3. Фазовый состав (мас.%) фракций 1-4 и клинкера ПЦ

Фракция	Ca ₃ Al ₂ O ₃	Ca ₂ Fe _x Al _y O ₅	CaO	MgO	α - SiO ₂	CaCO ₃	CaSO ₄	Ca(OH) ₂	Ca ₃ SiO ₅	Ca ₂ SiO ₄	Ферро- шпинель	Аморфная фаза
1	12.7	18.7	23.5	9.3	6.2	-	7.4	-	-	-	3.2	19.0
2	16.0	13.4	14.6	7.5	9.1	3.9	4.8	-	-	-	2.1	28.6
3	14.7	13.8	14.0	6.9	6.7	3.0	5.8	-	ı	1	2.6	32.6
4	9.9	16.9	4.2	5.7	5.3	4.9	6.5	2.1	-	-	2.4	42.1
ПЦ	5-12	10-20	0.5-1	1-5	-	-	ı	-	45-60	10-30	-	5-15

Однако высокая склонность к агломерации не позволяет в полной мере реализовать возможности тонкодисперсного материала гидратационном взаимодействии. Применение высокополимерных суперпластификаторов препятствует агломерации, изменяет свойства поверхности и способствует диспергированию микронных и субмикронных частиц, приводя к взаимодействию каждой индивидуальной частицы фазой. При добавке 0.6% c жидкой высокополимерного суперпластификатора Melflux (Mf) величина $\sigma_{cж}$ выросла от 22 до 36 МПа на 28 сутки. Положительное влияние суперпластификатора, означающее улучшение диспергирования частиц в водной среде, позволило оптимизировать количество добавляемой воды и получить на основе 100%-ной фракции 4 образцы с величиной σ_{cx} от 17 МПа на первые сутки до 72 МПа на 120 сутки (образец 4-Мf на рисунке 5.4а). При этом они имеют прочность выше, чем образец, полученный из 100%-ного ПЦ марки 400 при прочих равных условиях (ПЦ на рисунке 5.4а).

Природа гидратных фаз, обеспечивающих прочностные свойства материала, исследовалась на образце 4-Мf разных сроков твердения методами рентгенофазового анализа (РФА), синхронного термического анализа (СТА), сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС). Из данных РФА образцов 4-Мf следует, что уже в 1-ые сутки полностью исчезает фаза CaSO₄ и образуется эттрингит $3\text{CaO·Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, его содержание на 120 сутки твердения составляет 15.5%. В продуктах гидратации микросфер наблюдаются также присутствовавшие изначально феррошпинель, кварц, остатки непрогидратированных

фаз Ca₃Al₂O₆, MgO, CaO, фазы Ca(OH)₂ и CaCO₃, почти исчезает фаза алюмоферрита Ca(Al,Fe)O₅. К 120 суткам сумма этих кристаллических фаз в образце составляет около 51%, остальные 49% слабокристалличные гидраты силикатов (алюмосиликатов) И алюминатов кальция переменного состава, трудно идентифицируемые методом РФА, с примесями ионов Fe и, в меньшей мере, Mg. Основным источником образования гидратов силикатов (алюмосиликатов) кальция является аморфная фаза микросфер.

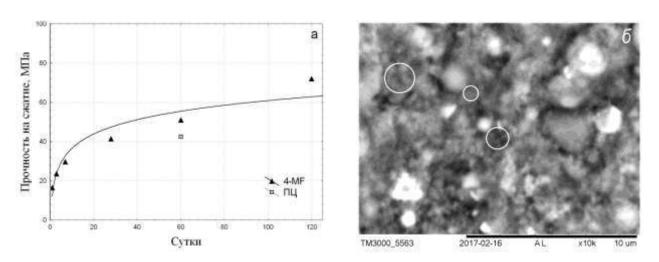


Рисунок 5.4 - Зависимость прочности на сжатие образцов 4-Мf на основе 100% фракции 4 от времени твердения (а) и СЭМ-снимок полированного среза отвержденного образца с прочностью на сжатие 51 МПа (б).

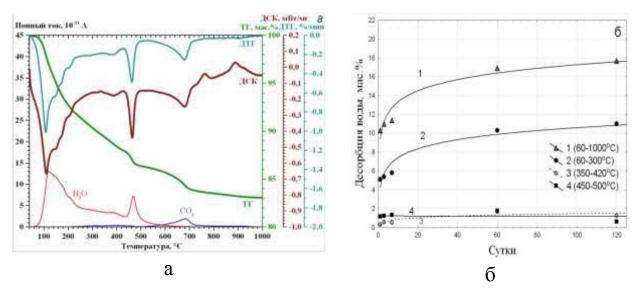


Рисунок 5.5 - ТГ/ДТГ, ДСК и масс-спектры H_2O и CO_2 для образца 4-Mf, 60 суток, $\sigma_{\text{сж}}$ 51 МПа (а) и зависимость десорбции воды в четырех интервалах температур от времени твердения образцов 4-Mf (б).

Из данных СТА следует, что десорбция воды происходит в интервале 60-560°C (рисунок 5.5a) и общее количество ее возрастает от 10 до 18% со временем твердения образцов от 1 до 120 суток (рисунок 5.5б). Десорбция большей части воды происходит при 60-300°C (6-11% соответственно).

Для близких по составу систем известно, что при температурах ниже 120°C полностью дегидратируется эттрингит, а при 200°C и выше происходит его

разложение с образованием гидратированных сульфата и алюмината Са, аморфных гидроксидов Al, CaCO₃ (результат карбонизации CaO). Кроме эттрингита при 100-200°С дегидратируются наименее кристалличные малоупорядоченные фазы гидратов силикатов (алюмосиликатов) кальция, а в интервале 200-300°С происходит дегидратация их более упорядоченных структур. Потери воды при 350-420°С за счет дегидратации псевдобемита AlO(OH) или 3CaO·Al₂O₃·6H₂O (продуктов термического разложения эттрингита) возрастают от 0.3-0.6% (1, 3, 7 суток) до 1.7-1.3% (60-120 суток). Количество воды, удаляемой при 420-500°С за счет дегидроксилирования $Ca(OH)_2$, также растет от 1.2 до 1.8% с увеличением времени выдержки образцов от 1 до 60 суток и означает, что образование $Ca(OH)_2$ в процессе гидратации превышает его потребление в пуццолановых реакциях, к 120 суткам наблюдается его уменьшение.

На рисунке 5.4б приведен снимок полированного среза гидратированного (отвержденного) образца на 60 сутки с прочностью на сжатие 51 МПа с примерами участков новообразованного цементирующего вещества, обеспечивающего прочность материала, в которых определялся состав методом СЭМ-ЭДС. Из состава участков цементирующего вещества в системе $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (рисунок 5.6) следует, что они находятся в областях силикатов кальция, в которые может входить от 1 до 15% Al_2O_3 . Кроме того, по данным СЭМ-ЭДС, в составе участков присутствуют 5-14% Fe_2O_3 и 1-10% MgO.

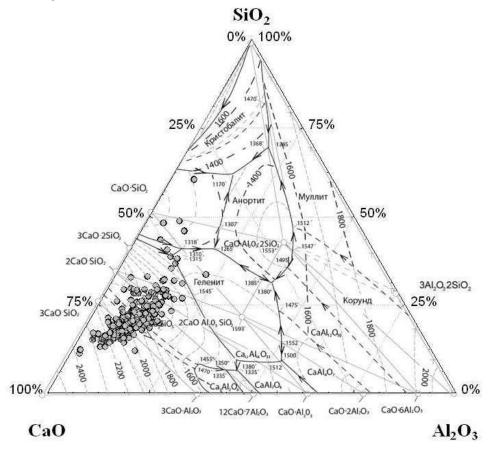


Рисунок 5.6 - Система CaO–SiO₂–Al₂O₃ с составами участков упрочняющего вещества в образце 4-Mf, 60 суток, $\sigma_{\text{сж}}$ 51 МПа.

Таким образом, изучены 4 фракции микросфер системы CaO– SiO_2 – Al_2O_3 , полученные из высококальциевой летучей золы KTЭЦ-2, и выполнены испытания

прочности на сжатие ($\sigma_{cж}$) образцов, приготовленных из 100% каждой из фракций. Установлено, что возрастанию прочности образцов способствует увеличение дисперсности и количества аморфной фазы в исходных фракциях микросфер, а также уменьшение количества фазы свободного CaO. Для наиболее дисперсной фракции, содержащей микронные и субмикронные микросферы, с применением добавки 0.6% суперпластификатора Melflux получены образцы с высокой $\sigma_{cж}$, нарастающей во времени от 17 до 72 МПа в 1-120 сутки. Комплексом методов установлено, что прочность материала обеспечивается тонкодисперсной смесью гидратных фаз, основными из которых являются эттрингит и слабокристалличные гидраты силикатов (алюмосиликатов) кальция с частичным замещением Si, Al и Ca на Fe и Mg.

Этап 6. Разработка оптимальных стратегий применения метода МПР и их отладка на примере уточнения позиций атомов водорода в кристаллических структурах по порошковым рентгеновским данным различного качества. Ответственный исполнитель Л.А.Соловьёв

С применением МПР проведено детальное рентгеноструктурное исследование образцов анальцима и композита анальцима с оксидом циркония. Определена и уточнена в анизотропном приближении полная модель кристаллической структуры анальцима, включая координаты атома водорода кристаллизационной воды. На рисунке 6.1 представлен фрагмент кристаллической структуры определенной МПР и монокристальной дифракцией нейтронов [G.Ferraris, D. W. Jones, J. Jerkess, Z. Kristallogr. 135 (1972) 240-252]. МПР позволил воспроизводимо уточнить эллипсоиды анизотропных смещений основных атомов и однозначно позицию водорода, дающую корректные значения межатомных расстояний О-Н и углов Н-О-Н и Na-О-Н, что не было достигнуто в ранее выполненном нейтронографическом исследовании. С использованием полной структурной модели выявлены регулярные различия в составе и структурных деталях образцов чистого анальцима и его композита с оксидом циркония.

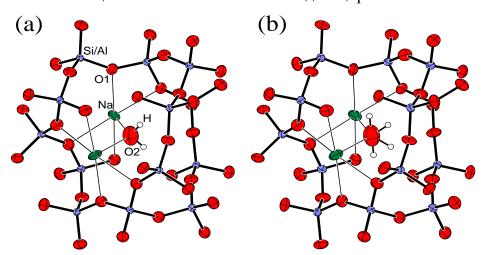


Рисунок 6.1. Фрагмент кристаллической структуры анальцима, определенной МПР (a) и монокристальной дифракцией нейтронов (b).

Разработана методика коррекции эффектов микропоглощения фаз для количественного рентгенофазового анализа с учетом специфики рассеяния поверхностного слоя и ограниченной толщины порошкового образца. Оценка интенсивность рассеяния отдельной кристаллической фазы для плоского порошкового образца получена из следующего выражения:

$$\begin{split} & I_{A} = CS \frac{w_{a}\rho}{\rho_{a}\sin\theta} \left[\int_{0}^{D_{a}\sin\theta} \exp\left(\frac{-\mu_{a}y}{\sin\theta}\right) dy + \frac{1}{V_{a}} \int_{0}^{V_{a}} e^{-(\mu_{a}-\mu)x} dv_{a} \int_{D_{a}\sin\theta}^{L} \exp\left(\frac{-\mu y}{\sin\theta}\right) dy \right] \approx \\ & \approx CS \frac{w_{a}\rho}{\mu\rho_{a}} \left\{ \frac{\mu}{\mu_{a}} + \frac{\mu_{a}-\mu}{\mu_{a}} \exp(-\mu_{a}L_{a}) - \exp\left[-(\mu_{a}-\mu)L_{a} - \frac{\mu L}{\sin\theta}\right] \right\} \end{split}$$

используя аппроксимацию интеграла по объёму частицы V_a

$$\frac{1}{V_a} \int_0^{V_a} e^{-(\mu_a - \mu)x} dv_a \approx \exp\left[-\frac{2}{3} D_a(\mu_a - \mu)\right]$$

где θ - угол дифракции, D_a — размер частиц фазы a, μ и μ_a - коэффициенты поглощения образца и фазы, L и L_a — толщина образца и эффективный размер частиц фазы, w_a — весовая фракция, ρ и ρ_a — плотность образца и фазы, S — освещаемая площадь, C — приборная константа.

Разработанная коррекция введена в компьютерную программу для порошкового дифракционного анализа по МПР [DDMprogram, https://sites.google.com/site/ddmsuite] и применяется для количественного фазового анализа поликристаллических материалов.

МПР определены кристаллические структуры серии новых координационных соединений барбитуратов кобальта и бария. Определена структура нового двойного молибдата эрбия и циркония ${\rm Er}_2{\rm Zr}({\rm MoO}_4)_5$. Выявлены структурные особенности образцов лантан-замещенных апатитов с разной степенью замещения, полученных путем механохимического синтеза.

Этап 7. Изучение макрокинетики реакции $AII_3 + 1.5Zn \rightarrow Al + 1.5I_2$ в зависимости от температуры, присутствия щелочных солей (K, Na)I и других параметров. Изучение макрокинетики реакций субхлоридного синтеза алюминидов железа $nAlCl + yFeCl_x \rightarrow AlFe_y + ...$, и алюминидов титана. Разработка способов получения пленочных материалов стойких в агрессивных средах с высокими электрофизическими свойствами. Тестирование электрокаталитической активности новых углеродсодержащих материалов, полученных плазмохимическим способом при различных давлениях.

Ответственные исполнители: д.т.н. О.Г. Парфенов, к.ф.-м.н. Г.Е. Селютин, д.х.н. В.Л. Корниенко

В результате исследования субхлоридного синтеза алюминидов титана и железа была выявлена зависимость морфологического и элементного состава получаемых продуктов от основных условий эксперимента: температуры в зоне реакции и соотношения реагентов [AlCl]:[MCl $_{\rm x}$].

Синтез **алюминида титана** можно описать суммарной реакцией $2TiCl_4 + 7AlCl = 2TiAl + 5AlCl_3$. Образуются два типа продуктов, крупнокристаллический и

мелкодисперсный. Содержание титана в крупнокристаллическом продукте составляет 70-80 мас. % и слабо зависит от условий эксперимента (рисунок 7.1).

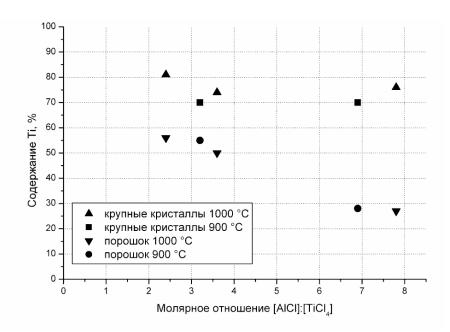


Рисунок 7.1 - Содержание титана в продуктах субхлоридного синтеза алюминида в зависимости от соотношения [AlCl]:[TiCl₄]

Состав мелкодисперсного продукта в значительной степени зависит от соотношения [AlCl]:[TiCl₄]. Содержание титана в нем варьируется от 27 мас. % при мольном отношении [AlCl]:[TiCl₄] равном 7.8 до 55 мас. % при отношении 2.4.

На рисунке 7.2 показан внешний вид полученных продуктов. Крупные кристаллы (рисунок 7.2a), достигающие нескольких миллиметров в длину, имеют форму дендритов и состоят из блоков размером 100-200 мкм. То обстоятельство, что их образование наблюдается в зоне с температурой 900-1000°C, при которой начинается диспропорционирование субхлорида AlCl на металл и хлорид, и не наблюдается при более высокой температуре, при которой субхлорид устойчив в газовой фазе, позволяет предположить гетерофазный механизм Скорость реакции в этом случае определяется подводом к восстановления. поверхности роста паров AlCl и TiCl₄ и отводом продуктов реакции (AlCl₃). Образование мелкодисперсного продукта с размером частиц 1-3 мкм (рисунок 7.2б) вероятно протекает в газовой фазе.

Продукты синтеза, как правило, представлены набором фаз (TiAl, Ti₃Al, Ti₂Al₅, TiAl₃). Для получения однородного фазового состава применялся гомогенизирующий обжиг, для чего из полученного порошка прессовались таблетки и выдерживались в инертной атмосфере в течение часа при 1000° C. В результате, для крупнокристаллического продукта был получен образец соответствующий фазе TiAl с небольшим содержанием примесей (Ti, Ti₃Al).

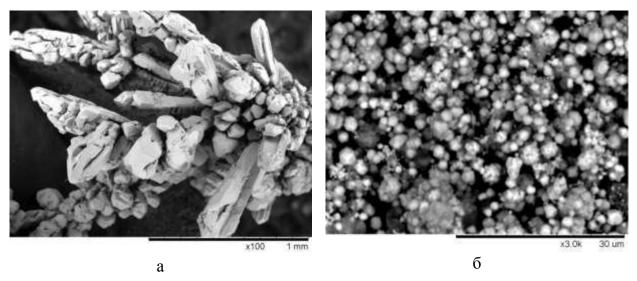


Рисунок 7.2 - СЭМ-снимки продуктов субхлоридного синтеза алюминида титана: (a) крупные кристаллы; (б) дисперсные частицы.

Выявлено, что для **алюминида железа** справедливы те же закономерности, что и для алюминида титана. Образование крупнокристаллического продукта по реакции $3\text{FeCl}_2 + 4.5\text{AlCl} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al} + 3.5\text{AlCl}_3$ с содержанием Al 10 мас. % наблюдается в зоне смешения хлорида железа (II) и субхлорида алюминия (рисунок 7.3a). При этом состав кристаллов не зависит от отношения [AlCl]:[FeCl₂]. Состав мелкодисперсной фракции (рисунок 7.36) меняется в широком диапазоне: от 74% Fe, 23% Al при мольном отношении [AlCl]:[FeCl₂] = 1.9 до 33% Fe, 62% Al при отношении 7.5.

Для определения оптимальных условий восстановления иодида алюминия металлическим цинком изучено влияние различных факторов на протекание данной реакции и охарактеризованы полученные продукты. Восстановление иодида алюминия выполнялось двумя способами: в запаянной кварцевой ампуле при повышенном давлении и в стеклянной пробирке при нормальном давлении в атмосфере аргона.

Восстановление AII_3 с помощью гранулированного металлического цинка в запаянной кварцевой ампуле проводилось при температуре 500° С и повышенном давлении в течение 4-6 ч. Затем ампула с продуктами реакции медленно охлаждалась в течение ~ 18 ч до комнатной температуры и вскрывалась. Обнаружено, что в результате протекания реакции восстановления с участием жидкой и газовой фаз AII_3 на поверхности гранул Zn образуется дендритная «шапка» AI-Zn сплава (рисунок 7.4 а-в).

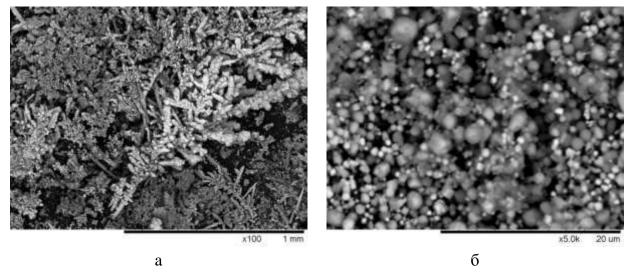


Рисунок 7.3 -СЭМ-снимки (а) кристаллов и (б) мелкодисперсного порошка алюминида железа.

По данным элементного анализа содержание алюминия в сплаве составило 70 – 75%, при этом содержание алюминия в дендритах выше, чем в подошве металлической гранулы. Наличие металлического алюминия также подтверждено данными рентгенофазового анализа.

Восстановление AII_3 в стеклянной пробирке при нормальном давлении в атмосфере аргона, температуре 340—420°С проводилось с помощью металлического цинка в виде гранул и свежеполученного порошка. Порошок Zn (рисунок 7.4г) получали осаждением металла из газовой фазы восстановлением оксида цинка углеродом (активным углем) при 900°С в потоке аргона.

Проведение реакции восстановления при $360\text{--}420^{\circ}\text{C}$ сопровождается кипением AII_3 , при этом конденсация паров в верхней части пробирки с меньшей температурой приводит к возврату реагента в реакционную зону. Также при этом наблюдается образование оплавленного металлического продукта, поэтому восстановление AII_3 порошком цинка проводилось при температуре 340°C (ниже температуры кипения AII_3).

Обнаружено, что при восстановлении AII_3 гранулами Zn при 420°C в течение 3 ч образуется сплав Al-Zn в виде шарика с содержанием Al 60-65%, при этом образования металлических дендритов не наблюдается. Восстановление AII_3 при 340 °C цинковым порошком в течение 15 минут приводит к образованию губки Al-Zn сплава (рисунок 7.4д, рисунок 7.5), при этом расплавления продукта не наблюдалось.

Для предотвращения кипения AII_3 при $380-420^{\circ}$ С и нормальном давлении реакция восстановления проводилась в присутствии иодида калия с образованием двойных и тройных солевых систем AII_3-KI , $AII_3-KI-ZnI_2$. В результате получен AI-Zn сплав с содержанием алюминия $\sim 15\%$, что связано, вероятно, с понижением активности AII_3 в составе двойной и тройной соли.

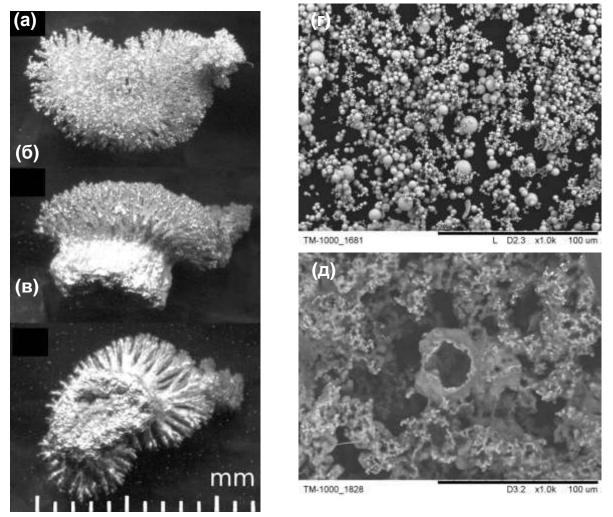


Рисунок 7.4 - Гранула металлического цинка после реакции с расплавом и парами AlI_3 в запаянной кварцевой ампуле при 500° C (а-в); порошок металлического цинка, полученный из газовой фазы (г); губка Al-Zn сплава, полученная при 340° C (ниже температуры кипения AlI_3) (д).

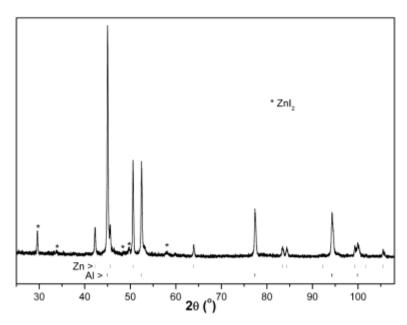


Рисунок 7.5 - Рентгенограмма губки Al-Zn сплава, полученной восстановлением AlI $_3$ с помощью порошка Zn при 340°C, P = 0.1 МПа. Элементный состав продукта — 80% Al, 18% Zn, 2% ZnI $_2$.

Для получения тонких пленок, стойких к низким температурам, ударам, химической агрессии были использованы порошки сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полученные ИК СО РАН, с размерами частиц 100-150 мкм, молекулярной массой $6\cdot10^6$ г/моль. Для получения на их основе материалов с высокой диэлектрической проницаемостью в СВЧ диапазоне, стойких к солнечной радиации, в них вводились многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) диаметром 7 нм и длинной 2-2.5 мкм, полученные в ИК СО РАН, и диаметром 15-40 нм, полученные в НаноТехЦентре (г. Тамбов).

Образцы композитов были получены по следующей методике. Порошок МУНТ в ксилоле обрабатывался ультразвуком интенсивностью 290 Вт/см² в течение 30 минут для формирования суспензии. В суспензию МУНТ с температурой 144°С засыпался порошок СВМПЭ. Далее производилось ультразвуковой обработкой интенсивностью 290 Вт/см² в течение 30 минут при температуре 144°С (температура кипения ксилола) для формирования однородной смеси. После остывания суспензия фильтровалась и высушивалась при температуре 90°С. Получение пленок осуществляли в пресс-форме горячим прессованием при температуре 160°С и давлении 6 МПа. Были получены экспериментальные образцы в виде дисков диаметром 16 мм и толщиной 1; 0.5 мм.

Диэлектрическая проницаемость (ДП) и комплексная проводимость образцов с 1% содержанием МУНТ, определенные по методике измерения полного импеданса, представлена на рисунке 7.6, где σ '- активная и σ "- реактивная часть комплексной проводимости; ϵ '- активная и ϵ " – реактивная часть диэлектрической проницаемости.

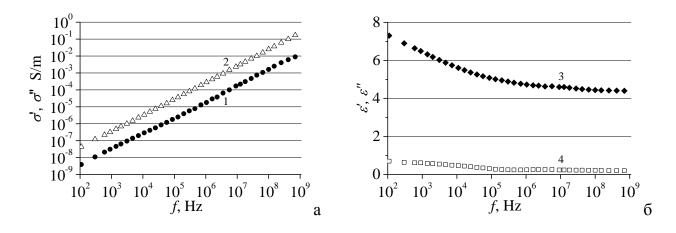


Рисунок 7.6 - Частотные зависимости комплексной проводимости (а) и комплексной диэлектрической проницаемости (б) образца №3: $1 - \sigma'$; $2 - \sigma''$; $3 - \epsilon'$; $4 - \epsilon''$.

Активная и реактивная компоненты проводимости данного материала с ростом частоты пропорционально увеличиваются. Возрастание активной компоненты проводимости широком диапазоне частот обусловлено случайным распределением нанотрубок в объёме материала и отсутствием контактов между такой изолированной системы нанотрубок ними. Наличие

монотонным уменьшением с ростом частоты обоих компонент диэлектрической проницаемости. При этом диэлектрическая проницаемость в 2-3 раза выше, чем у чистого СВМПЭ. Увеличение концентрации МУНТ приводит к увеличению проводимости и соответственно к увеличению потерь в СВЧ диапазоне. При этом ударная вязкость образцов не претерпевает изменений. МУНТ характеризуются поглощением во всем диапазоне солнечной радиации. При введении 1 % МУНТ в полимерную матрицу стойкость к солнечной радиации возрастает более чем в три раза.

Таким образом, установлено, что тонкие пленки с высокой диэлектрической проницаемостью, малыми потерями в СВЧ диапазоне, высокой стойкостью к ударам и вибрациям, стойкостью к химической агрессии и низким температурам могут быть приготовлены горячим прессованием из композита на основе СВМПЭ, полученного ультразвуковой обработкой суспензии СВМПЭ с 1% содержанием МУНТ при температуре кипения высокомолекулярного органического растворителя и последующего удаления растворителя.

Проведено тестирование электрокаталитической активности углеродсодержащих материалов, полученных плазмохимическим способом при различных давлениях, в реакции электровосстановления кислорода до пероксида водорода в щелочном и кислом растворах электролитов при 20°С. Тестированию подвергались три образца углеродного конденсата, синтезированные в углеродно-азотной плазме при давлении азота в камере плазмохимического реактора 1.2, 4.0 и 5.5 атм.

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов углеродсодержащих материалов показал присутствием рефлекса графита и гало в диапазоне углов $5-30~2\Theta^{\circ}$, соответствующее аморфному углероду (рис. 7.7). Межплоскостное расстояние графита для образца 1, синтезированного при давлении 1.2 атм., соответствует 3.39 Å. В образце 3, синтезированном при давлении 5.5 атм., присутствует графит как с межплоскостным расстоянием 3.39 Å, так и с межплоскостным расстоянием 3.46 Å. Межплоскостное расстояние графита образца 2, синтезированного при давлении 4.0 атм., имеет промежуточное значение.

Электропроводность образцов была исследована по следующей методике: углеродный конденсат вручную сжимали двумя плоскопараллельными латунными контактами в кварцевой трубке, высота столбика сжатого конденсата доводилась до 1 мм, и под давлением измеряли его сопротивление. Удельное сопротивление вычисляли по формуле: $\rho = \frac{RS}{\Delta L}$, где R — измеренное сопротивление, Ом; S — площадь поперечного сечения контактов, см²; ΔL — высота столбика спрессованного образца, см. Измерение проводили при давлении $2 \cdot 10^6$ н/м². Установлено, что для образца 1 сопротивление составляет 42.4 Ом/мм, для образца 2 —23.7 Ом/мм, а для образца 3 — 6.8 Ом/мм.

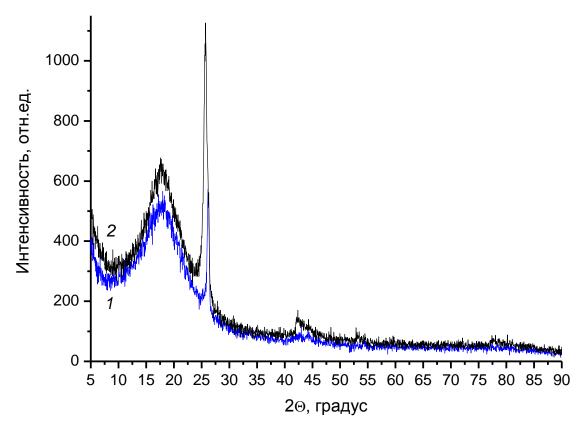


Рисунок 7.7 - Рентгенограммы образца 1 (1) и образца 3(2)

Таблица 7.1. Результаты препаративного электросинтеза пероксида водорода из кислорода в $\GammaДЭ$ на основе новых углеродсодержащих материалах, полученных плазмохимическим способом при различных давлениях.

$N_{\underline{0}}$	Давление в	Состав	i,	Потенциал,	$C H_2O_2$	Вт, %
образца	потоке N_2	электролита	MA/cm^2	В	г/л	DT, 70
			кролита мА/см² В 1 NаОН 20.0 0.45 4 NаОН 40.0 0.9 60.0 1.1 K2SO4 + H2SO4 40.0 0.7 1 NаОН 20.0 0.41 40.0 0.8 K2SO4 + H2SO4 15.0 0.42 40.0 0.46 0.7 20.0 0.5	3.3	25.0	
	1.2	0.5 M NaOH	40.0	0.9	2.9	38.0
			60.0	1.1	3.2	30.0
1	1.2	0.5 M K ₂ SO ₄ + 0.1 H ₂ SO ₄	40.0	0.7	9.0	11.0
			15.0	0.41	2.8	30.0
		0.5 M NaOH	20.0	0.49	5.2	41.0
2	1		40.0	0.8	6.2	41.0
2	4	0.5 M K SO +	15.0	0.42	3.0	30.0
		= :	20.0	0.46	3.3	32.0
		0.1 112304	40.0	0.7	9.0	11.0
			20.0	0.5	0.6	12.0
		0.5 M NaOH	40.0	0.9	3.2	32.0
3	5.5		60.0	1.0	2.6	17.0
3	5.5	0.5 M K-SO	20.0			
			40.0	0.8	0.9	16.0
		0.1 112504	60.0			

Полученные углеродсодержащие материалы были использованы в виде композитов с фторопластом -4Д (Φ –4Д) качестве рабочих слоев в моделях 2-х слойных газодиффузионных электродов (ГДЭ). Количество Ф-4Д в композите рабочего слоя составляло 20 мас. %. Электровосстановление кислорода проводили в гальваностатическом режиме в 3-х электродной ячейке при габаритных плотностях тока 15, 20, 40 и 60 мА/см². Выход по току пероксида водорода (Вт) определяли за 5 часов электролиза. Количественное содержание пероксида водорода в католите определяли методом перманганатометрии. Потенциал измеряли на фронтальной стороне электрода относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (хсэ). Экспериментальные результаты представлены в таблице 7.1. Установлено, что наиболее высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода пероксида водорода показал В щелочном электролите до углеродсодержащий материал (образец 2), синтезированный при давлении 4.0 атм. На нем получен пероксид водорода с выходом по току 41.0%.

Заключение

Изучение взаимосвязи кристаллической структуры перовскитов $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$ с упорядоченным (*Y*-) и разупорядоченным (*P*-) распределением катионов Sr^{2+}/Gd^{3+} по A-позициям кристаллической решетки с их поведением в реакции окислительных превращений метана показало, что в V- и P-структурах существенно различаются концентрации анионов O^{2-} , имеющих различный состав и конфигурацию локального окружения А-катионами, что обуславливает повышенную селективность У-формы перовскита в реакции ОКМ. Таким образом, одним из способов, обеспечивающих создание оптимальной структуры катализатора основе редкоземельных кобальтатов, модифицированных щелочноземельных металлов, является возможность целенаправленного создания и регулирования количества кислород-содержащих центров/анионных вакансии с различным локальным окружением.

Методом твердофазного синтеза при температуре 1000° С была получена серия образцов на основе $Ca_2Fe_2O_5$ оксидной системы $CaO-Fe_2O_3$ с варьированием содержания Fe_2O_3 0-70 мас.%. На основании данных исследования образцов методами $P\Phi A$, мессбауэровской спектроскопии и каталитических характеристик в ОКМ можно предположить, что активные центры в образцах с содержанием Fe_2O_3 до 57 мас.% в условиях проведения процесса ОКМ стабилизируется на границе $Ca_2Fe_2O_5/CaO$, $Ca_2Fe_2O_5$ имеет объемно-центрированную решетку высокотемпературной формы.

В режиме термопрограммированной реакции исследована реакционная способность ферросфер серии S1 в процессе окисления коксовых отложений, образовавшихся на ферросферах в процессе крекинга четырех видов нефтяного сырья с разным содержанием асфальтенов: асфальтенистой и парафинистой нефтей и их прямогонных остатков (мазутов). Показано, что значительная часть коксогенных отложений из нефтей по сравнению с мазутами находятся в более конденсированном состоянии, а реакционная способность ферросфер в их окислении ниже.

Выполнено исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных

свойств стеклокристаллических мембранных материалов в отношении He и H_2 на примере узких фракций алюмосиликатных ценосфер с оболочкой кольцевой структуры в широком диапазоне изменения состава (мас. %): $SiO_2 - 58$ -68, $Al_2O_3 - 21$ -37, муллит -1-50, кварц -1-7, кристобалит -0-15, анортит -0-2, стеклофаза -30-93. Установлено, что проницаемость оболочки ценосфер определяется составом и особенностями строения стеклофазы, связанными с формированием расширенной структуры, облегчающей проницаемость газов.

Для теоретического описания диффузионных характеристик силикатных материалов разработана система параметров, рассчитываемых на основании топологического анализа энергетического ландшафта системы «диффундирующий атом — мембранный материал», включающая локальные (глобальный минимум, функция распределения вокселей по энергии) и комплексные (перколяционные кластеры, их скелетоны, траектории минимальной энергии) показатели. Показана хорошая корреляция указанных показателей с коэффициентом диффузии гелия.

Установлено, что в системах $Na_2O-Cs_2O-H_2O-(SiO_2-Al_2O_3)_{creкло}$ на основе микросфер с $(SiO_2/Al_2O_3)_{crek,no}=2,7-3,7$ при 150°C протекает кристаллизация фаз состава $(Na_nCs_{1-n})AlSi_2O_6\cdot nH_2O$ с топологией каркаса типа анальцим (ANA) и различным содержанием цезия из серии твердых растворов анальцим-поллуцит (Pol). В системах Na_2O -SrO- H_2O -(SiO₂-Al₂O₃)_{стекло} не образуется Sr-фаз структурного типа формируется фаза силиката стронция на поверхности а лишь микросферического продукта кристаллизации при степени извлечения Sr из раствора до 99 %. Микросферы с высоким содержанием стеклофазы (91-94 мас. %) обладают реакционной способностью взаимодействия повышенной В отношении растворенным Cs, при этом степень извлечения Cs из реакционных сред достигает 99 % при соответствующем мольном соотношении $Cs/Al_{cтекло}/2Si_{cтекло}$. Для всех систем содержание Cs и Sr в Cs/Sr-содержащих фазах не определяется отношением Cs⁺/Na⁺ и Sr^{2+}/Na^{+} в реакционном растворе, а связано с общим содержанием Cs и Sr в системе. Выявленные закономерности кристаллизации ANA фаз могут служить основой одностадийного процесса извлечения и иммобилизации в минералоподобной форме радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr из щелочных радиоактивных отходов.

Методом одностадийного аэродинамического разделения золы-уноса впервые получены морфологически однородные узкие фракции дисперсных микросфер с d_{max} – 2, 3, 4, 10 мкм, содержание SiO₂ 65-67, Al₂O₃ 22-26, стеклофазы 65-67, кварца 12-17, муллита 17-19, Fe-содержащей шпинели 1-2 мас. %. Установлено, что с ростом d_{max} наблюдается уменьшение содержания SiO₂, увеличение Al₂O₃ и Fe₂O₃; в фазовом составе прослеживается монотонное снижение содержания фазы кварца, увеличение муллита и Fe-содержащей шпинельной фазы. В зависимости от содержания SiO₂, Al₂O₃ и FeO в составе индивидуальных микросфер диаметром менее 2.5 мкм выделены три основные группы, образованные с участием различных прекурсоров минеральных форм исходного угля: продуктов генезиса внутренних глинистых минералов и продуктов гидротермального замещения алюминия слоистых минералов иллит-монтмориллонитовой группы.

Изучены 4 фракции микросфер системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, полученные из высококальциевой летучей золы КТЭЦ-2, и выполнены испытания прочности на сжатие ($\sigma_{cж}$) образцов, приготовленных из 100% каждой из фракций. Установлено, что возрастанию прочности способствует увеличение дисперсности и количества аморфной фазы в исходных фракциях микросфер, а также уменьшение количества фазы свободного CaO. Для наиболее дисперсной фракции с добавкой 0,6% суперпластификатора Melflux получены образцы с высокой $\sigma_{cж}$, нарастающей во времени от 17 до 72 МПа на 1-120 сутки. Комплексом методов установлено, что прочность материала обеспечивается тонкодисперсной смесью гидратных фаз, основными из них являются эттрингит и слабокристалличные гидраты силикатов (алюмосиликатов) кальция с частичным замещением Si, Al и Ca на Fe и Mg.

С применение МПР определена и уточнена полная модель кристаллической структуры анальцима, включая координаты атома водорода. С использованием полной структурной модели выявлены регулярные различия в составе и структурных деталях образцов чистого анальцима и его композита с оксидом циркония. коррекции Разработана методика эффектов микропоглощения фаз ДЛЯ рентгенофазового анализа с количественного учетом специфики поверхностного слоя и ограниченной толщины порошкового образца. МПР определены кристаллические структуры серии новых координационных соединений барбитуратов кобальта и бария. Определена структура нового двойного молибдата эрбия и циркония $Er_2Zr(MoO_4)_5$. Выявлены структурные особенности образцов лантан-замещенных апатитов с разной степенью замещения, полученных путем механохимического синтеза.

Установлена зависимость морфологического и элементного состава продуктов субхлоридного синтеза алюминидов титана и железа от температуры и соотношения реагентов. Определены оптимальные условия восстановления иодида алюминия металлическим цинком, изучено влияние различных факторов на протекание данной реакции и охарактеризованы полученные продукты. Методом ИЗ композита на основе сверхвысокомолекулярного горячего прессования полиэтилена и многостенных углеродных нанотрубок приготовлены тонкие пленки с высокой диэлектрической проницаемостью, малыми потерями в СВЧ диапазоне, высокой стойкостью к ударам и вибрациям, стойкостью к химической агрессии и Тестирование низким температурам. электрокаталитической углеродсодержащих материалов, полученных плазмохимическим способом в углеродазотной плазме, показало, что наиболее высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода до пероксида водорода в щелочном электролите имеет углеграфитовый материал, полученный при давлении в потоке азота в 4.0 атм.

<u>Программа ФНИ, пункт V.46</u> Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо-и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Программа СО РАН V.46.1</u> Разработка физико-химических основ и методов охраны окружающей среды и переработки техногенных отходов и неорганического сырья на базе принципов «зеленой химии» и каталитических систем

<u>Проект V.46.1.1</u> Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов

№ гос.рег. AAAA-A17-117021310220-0 № ИСГЗ ФАНО 0356-2016-0504 № ИКРБС AAAA-Б18-218021390018-7

Научный руководитель проекта: д.х.н. В.И. Кузьмин

Успехи в создании эффективных и экологически безопасных технологий переработки минерального и вторичного металлургического сырья в значительной мере определяются знаниями явлений в поверхностных слоях на границах раздела фаз и гетерофазных процессов, в условиях, когда химические реакции протекают с участием компонентов различных фаз. Фундаментальные исследования в этой области с применением современных методов и подходов важны не только как физико-химические основы для совершенствования имеющихся и разработки принципиально новых технологий в обогащении и металлургии, но и могут найти применение в материаловедении и синтезе перспективных неорганических функциональных материалов.

Целью выполняемых по проекту исследований являлось углубленное изучение поверхностных явлений и гетерофазных химических превращений, и разработка основ для создания высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов, и получения высокотехнологичных материалов.

При выполнении НИР с использованием современных методов (РЭМ, СТМ, РФЭС и др.) изучались как природные и техногенные объекты (руды, минералы, технологические отходы), так и получаемые новые материалы. Значительное внимание уделялось автоклавным (гидротермальным) процессам вскрытия и осаждения, разрабатывались и исследовались новые процессы экстракции, сорбции, осаждения и др. Комплексность исследований создает перспективы использования результатов работы для создания технологий переработки минерального сырья полного цикла.

В работе по проекту в 2017 году решались следующие задачи:

- Получение данных об иммобилизации промежуточных продуктов и наночастиц при восстановлении хлоридных комплексов платины и палладия сульфид-ионами в водных растворах, на поверхности графита и оксидных носителей;
- Разработка и исследование нового селективного процесса экстракционного извлечения скандия из хлоридных растворов сложного состава смесями на основе трибутилфосфата (ТБФ) с молекулярным йодом;
- Изучение закономерностей извлечения и разделения редкоземельных элементов в системах со смешанными бинарными экстрагентами;
- Исследование закономерностей экстракции серебра дисульфидом бис-(2,4,4триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в присутствии протонодонорных добавок из хлоридных растворов;
- Разработка и исследование процесса автоклавной переработки концентратов благородных металлов, содержащих упорные формы оксида палладия;
- Изучение особенностей реакционно-ионообменного синтеза железо-иттриевых гранатов при изоморфном замещении катионов иттрия на гадолиний;
- Разработка методик синтеза поверхностно-активных поликомпонентных систем на основе диоксида циркония, модифицированного анионами и катионами редких и редкоземельных элементов;
- Изучение химического состава и структурных свойств поверхности и объема наноструктурированных углеродных материалов, полученных из угольного сырья;
- Исследование геохимических фазовых состояний цветных и благородных металлов техногенных отходов.

По проекту работали 59 человек из лабораторий гидрометаллургических процессов и проблем освоения недр, из них 48 — научные сотрудники: 7 докторов наук, 23 кандидата наук, 4 аспиранта очной формы обучения. Из списка исполнителей 21 сотрудник — молодые ученые в возрасте до 35 лет, из них: 9 — кандидаты наук. В работе принимали участие сотрудники лабораторий рентгеновских и спектральных методов анализа, молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН, центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН, студенты и магистры ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет».

В соответствии с государственным заданием было опубликовано 26 статей (17 – в базах WoS и Scopus и 9 – в базе РИНЦ).

Материалы научных исследований доложены на IX международном Конгрессе «Цветные металлы минералы», Международной И на научной конференции «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2017)», на Международном Российско-Казахстанском Симпозиуме «Углехимия и экология Кузбасса» в гор. Кемерово, также были представлены доклады на молодежных университетских и региональных конференциях.

Результаты и обсуждение

Этап 1. Изучение иммобилизации промежуточных продуктов и наночастиц, образующихся при восстановлении хлоридных комплексов платины и палладия сульфид-ионами в водных растворах, на поверхности графита и оксидных носителей. Ответственный исполнитель д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин

Ранее нами были изучены некоторые особенности процесса восстановления тетрахлороауро-, гексахлороплатиновой и тетрахлоропалладиевой кислот сульфидом водных растворах и обнаружены долгоживущие промежуточные (преднуклеационные) субмикронные жидкие структуры, что указывает на неклассический механизм нуклеации и роста наночастиц и возможные необычные свойства таких систем. Проведены исследования временных изменений морфологии и размеров промежуточных структур, в основном, на примере комплексов золота и, в меньшей степени, палладия, их взаимодействия с сульфидными подложками (минералами). Однако многие вопросы относительно химического интермедиатов, их трансформации в растворе и при осаждении на различные подложки, которые важны для понимания механизма нуклеации и физико-химии процессов, представляющих интерес с точки зрения поведения благородных металлов в природных средах и переработки минерального сырья, получения функциональных (нано)материалов на их основе, остаются нерешенными. Основной целью настоящего этапа работы было изучение состава поверхностных продуктов, образующихся при взаимодействии пиролитического графита и ряда оксидных подложек с растворами сульфидного восстановления H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 разной степени «старения».

Экспериментальная часть.

Химические реактивы, использованные в работе, были квалификации «чда» и выше. Растворы H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 , стабилизированные 6M HCl, хранили в темноте, рабочие растворы готовили разбавлением деионизованной водой. В типичном эксперименте в конической колбе на 50 мл смешивали необходимые для задания молярного отношения S/Me объемы растворов соответствующей хлорокомплексной кислоты и сульфида натрия (0,05 M), при общей концентрации металла 0,3 мМ, энергично перемешивали в течение 1 мин и оставляли реагировать при комнатной температуре. Реакционный раствор анализировали методом динамического рассеяния света и измерений дзета-потенциала с помощью прибора ZetaSizerNano(Malvern), и оптической спектроскопии (спектрометр Shimadzu 3600). Кроме того, были получены спектры тонкой структуры рентгеновского PtL-края поглощения (XANES и EXAFS) реакционного раствора; спектры были измерены на канале BM23 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция).

После определенного времени реакции каплю раствора (золя) наносили на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (далее пирографит), позволяли высохнуть на воздухе и изучали с помощью РФЭС, АСМ сразу и после промывки остатка водой для удаления растворимых соединений. Для осаждения на оксидные носители раствор перемешивали с порошкообразными оксидами α -Fe₂O₃, γ -Al₂O₃, CuO, TiO₂, SiO₂ с помощью магнитной мешалки в течение

30 мин, осадок отделяли и промывали водой декантацией. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия), оснащенном энергоанализатором PHOIBOS 150 MCD-9 с возбуждением монохроматизированным излучением Al анода. Для обзорных спектров применялась полоса пропускания энергоанализатора 20 эВ, для узких сканов – 10эВ, для поправки на подзарядку использовали максимум C1s углеводородородных загрязнений (285,0 эВ). Разложение спектров S 2р_{3/2,1/2}, Pt 4f_{7/2,5/2} и Pd 3d_{5/2,3/2} проводили, после вычитания фона по Ширли, максимумами гауссово-лоренцевской формы со спин-орбитальным расщеплением дублетных линий 1,19 эВ, 3,37 эВ и 5,2 эВ и отношением площадей 0,5, 0,75 и 0,67, соответственно, с помощью программного пакета CasaXPS.

Результаты и обсуждение

1.1~Продукты восстановления H_2PtCl_6 сульфидом натрия

Уже через несколько минут после смешения растворов сульфида натрия и гексахлороплатинат-иона происходит, по данным EXAFS, образование связей Pt - S, причем Pt имеет координационное число 6, а доля связей Pt – Cl не превышает 10% и постепенно снижается со временем «старения». DLS показывает образование продуктов с гидродинамическим диаметром около 100 нм, растущих до 150-200 нм в течение порядка 2 ч, после чего размер стабилизуется, а затем начинает снижаться, что сопровождается, как правило, осцилляциями (шумом) измеряемого диаметра. Мы полагаем, что, как и в случае золота, расслоение пересыщенного по сульфиду платины раствора приводит к образованию «плотных капель», внутри которых при достижении ими достаточно больших размеров (вероятно, около 200 нм) происходит нуклеация твердой фазы сульфида платины. Таким образом, нуклеация протекает постепенно, а не одновременно во всем объеме раствора, как предполагает классический механизм. Визуально образующийся коллоидный раствор агрегативно устойчив от 5-6 ч до нескольких дней, затем наблюдалось постепенное выпадение хлопьев аморфного осадка. Устойчивость капель и золя растет с ростом содержания серы и рН.

Нами получены спектры РФЭС продуктов взаимодействия H_2PtCl_6 с сульфидом натрия при нескольких начальных молярных отношениях (наиболее подробно при 1:3 и 1:5), осажденных на пирографите по истечении различных времен с момента смешивания реагентов. Спектры платины в общем случае могут быть разложены на три дублета с энергиями связи $Pt 4f_{7/2}$ около 72,6 эВ, 73,9 эВ и 75,0 эВ, которые можно отнести к формам Pt(II)-S, Pt(IV)-S и Pt(IV)-Cl, соответственно. Доля хлорокомплекса Pt(IV), как и в спектрах рентгеновского поглощения растворов, была незначительной; доля Pt(IV), связанной с серой, уменьшается со временем реакции, а вклад компоненты связи Pt(II)-S увеличивается (рисунок 1). Спектры S2p можно, в общем случае, описать четырьмя дублетами, отвечающими дисульфидной, полисульфидной, а также сульфитной или тиосульфатной и сульфатной формам. Кислородсодержащие анионы сохраняются после тщательной промывки образца и, видимо, являются адсорбатами (дзета-потенциал частиц коллоидов отрицательный даже в кислой среде), стабилизирующими золи.

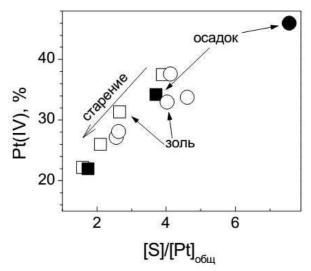


Рисунок 1 — Изменение состава платина- и серусодержащих продуктов реакции при исходном молярном отношении реагентов Na₂S/H₂PtCl₆ = 3:1. (□ – высушенная, промытая и повторно высушенная капля гидрозоля, ■ - осадок) и 5:1 (○-

высушенная, промытая и повторно высушенная капля гидрозоля, ● - осадок)

Отношение интенсивностей поли- и дисульфидной компонент близко к 3 и очень слабо уменьшается (т.е., вклад дисульфида растет) с увеличением времени старения. При старении гидрозолей с разным исходным составом реакционной смеси, происходит постепенное уменьшение атомного отношения S/Pt в продукте от 5 и высокого начального содержания сульфида) соответствующих примерному составу PtS₂ (рисунок 1). Одновременно сигнал компоненты Pt(IV)-S, достигающий 50% отн. для свежеприготовленного раствора, уменьшается до примерно 20%, но не исчезает полностью. Т.о., до 80% платины в составе продуктов имеет степень окисления +2. Можно предположить, что твердая фаза представлена сильно разупорядоченным нестехиометрическим дефицитным) сульфидом платины, возможно, со слоистой структурой, как в PtS₂. Одной из причин нестехиометрии может также быть присутствие полисульфидных комплексов платины в качестве интермедиата в составе плотных капель и/или поверхностных форм на частицах.

Таблица 1. — Элементный состав продуктов восстановления H_2PtCl_6 сульфидом натрия в водных растворах при молярном отношении $[Na_2S]_0/[H_2PtCl_6]_0$ 3:1, иммобилизованных на различных подложках

Подложка	Продолжительность	Атомная концентрация элемента, %					
	реакции	Pt	S	О	C	Ме _{подл}	Cl
						ожки	
ВОПГ	2 ч.	4,9	23,0	7,0	62,0	-	3,1
ВОПГ	1 сут.	9,4	16,9	20,6	36,1	-	17,0
CuO	2 ч.	0,4	4,2	32,0	58,0	12,21	0,0
CuO	1 сут.	3,6	11,9	31,2	41,9	11.39	0,0
TiO ₂	2 ч.	0,8	3,3	36,9	47,2	11,9	0,0
TiO ₂	1 сут.	1,0	3,4	37,5	47,5	10,6	0,0

РФЭС анализ продуктов, осаждающихся на дисперсных оксидах, показал, что наибольшее количество иммобилизованной платины и серы обнаруживается, помимо пирографита, на оксидах меди (+2) и титана (рутиле) (таблица 1), и снижается в ряду CuO, TiO₂, α -Fe₂O₃, γ -Al₂O₃ и SiO₂. Поверхностные концентрации платины и серы возрастают при предварительном старении раствора. В целом, для состава Pt продуктов наблюдаются те же закономерности, что и на пирографите; так, старение приводит к понижению отношения S/Pt. Однако на оксиде меди почти полностью исчезает форма Pt(IV)-S, а концентрация серы выше, чем для продуктов на пирографите. Последнее объясняется взаимодействием серы с оксидом и подтверждается появлением в спектре Cu 2р компоненты Cu(I)-S (932,15 эВ), вклад которой по мере старения гидрозоля немного увеличивается (рисунок 2а), причем линия моносульфидных ионов (менее 162 эВ) практически отсутствует.

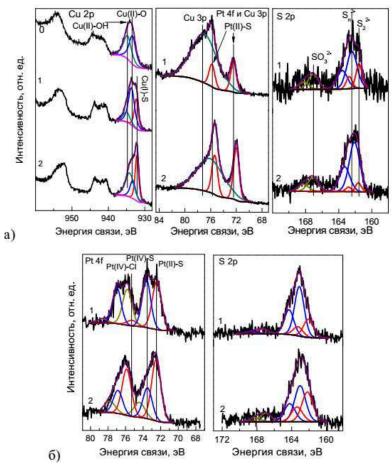


Рисунок 2 - Рентгеновские фотоэлектронные спектры продуктов реакции при мольном отношении реагентов $Na_2S/H_2PtCl_6=3:1$, сорбированных на CuO. (a) TiO_2 (б), через 2 часа (1) и через 1 сутки (2) после смешивания реагентов. (0) - Cu 2p спектр исходного промытого водой CuO

1.2 Продукты взаимодействия H_2PdCl_4 с сульфидом натрия в водных растворах, иммобилизованные на пирографите и оксидных подложках

Реакция сульфида натрия и H_2PdCl_4 в водном растворе протекает гораздо быстрее, чем в случае с платиной, и эффект старения выражен слабее, что, очевидно, связано с бо́льшей лабильностью хлорокомплексов Pd(II) по сравнению с комплексами Pt(IV). Элементный анализ поверхности продуктов, осажденных на пирографите, выполненный $P\Phi$ ЭС (таблица 2), показал, что атомное отношение S/Pd близко к 2, и изменение химического состава со временем реакции (старением золя)

невелико, то есть содержание серы меньше, чем для системы S-Pt. Около 90% палладия связано с серой, и 90% серы находится в виде моносульфидных анионов.

Избранные данные по количеству и распределению химических форм палладия и серы, закрепляющихся на различных носителях приведены в таблицах 2 и 3. Количество и состав продуктов, иммобилизованных из раствора на оксидах, зависят как от природы подложки, так и от времени старения золя. Поверхностная концентрация Pd уменьшается в ряду TiO_2 , CuO, α - Fe_2O_3 , SiO_2 , γ - Al_2O_3 и обычно выше для состаренных золей; отношение S/Pd близко к 3 для небольшой продолжительности реакции, причем часть серы находится в дисульфидной форме, и снижается со временем.

Таблица 2. – Элементный состав поверхности различных подложек после иммобилизации продуктов реакции в растворе при исходном молярном отношении Na₂S/H₂PdCl₄=3:1

Подложка	Продолжительность	Атомная концентрация элемента, %					
	реакции, ч	Pd	S	О	C	Меподложки	Cl
пирографит	2	6,65	14,2	19,3	59,9	-	0,0
пирографит	24	6,0	14,2	13,6	66,2	-	0,0
CuO	2	1,5	4,1	31,5	55,5	5,5	2,0
CuO	24	1,1	1,5	33,4	59,2	4,9	0,0
TiO ₂	2	2,0	6,5	41,5	38,4	11,8	0,0
TiO ₂	24	3,2	7,8	37,3	40,9	11,1	0,0
α-Fe ₂ O ₃	2	1,0	3,1	42,1	45,7	8,2	0,0

Таблица 3. — Химические формы Pd и S в продуктах реакции (2 и 24ч) при молярном отношении $Na_2S/H_2PdCl_4=3:1$, иммобилизованные на различных носителях, по данным $P\Phi \ni C$

Образец	Pd(II)-Cl, %	Pd(II)-S, %	S ²⁻ , %	S_2^{2-} , %	S_n^{2-} , %	SO ₃ ²⁻ , %
пирографит, 2 ч	14,1	85,9	90,8	3,8	0,0	5,4
пирографит, 24 ч	3,2	96,8	90,9	5,7	0,0	3,4
ТіО ₂ ,2ч	6,06	93,7	25,2	36,7	27,8	10,3
TiO ₂ , 24 ч	10,8	88	70,7	22,0	0,0	7,3
СиО,2 ч	26,6	50,1	68,2	17,5	0,0	14,3
CuO, 24 ч	12,6	65,6	46,7	12,6	24,0	16,7

На поверхности CuO концентрация палладия по мере старения золя даже уменьшается, тогда как, отношение S/Pd заметно снижается, при этом вклад компоненты Cu(I)-S с ростом времени старения золя также несколько снижается.

Выводы по этапу: При взаимодействии растворов гексахлороплатината и Na_2S образуются 100-200 нм интермедиаты, в которых Pt имеет степени окисления +2 и +4 и координационное число 6, связано c Sв поли- (\sim 70%) и дисульфидной форме. Со временем отношение S/Pt уменьшается до 2, а доля Pt(IV) до 20%. $PdCl_4^{2-}$ быстро превращается в наночастицы, близкие κ PdS_2 . Наибольшее количество Pt и Pd закрепляется на оксидах CuO и TiO_2 , CuO частично сульфидируется, Pt(IV) и полисульфидные лиганды восстанавливаются. Напротив, из Pd-содержащих сред осаждаются продукты c0 повышенным содержанием серы и дисульфидных групп.

Этап 2. Исследование экстракционного извлечения скандия из хлоридных растворов сложного состава смесями на основе трибутилфосфата (ТБФ). Ответственный исполнитель д.х.н. В.И.Кузьмин

Интерес к скандию в последние годы существенно вырос, расширяются области его применения. В технологии производства этого металла одной из важных проблем является разработка процессов селективного извлечения скандия из растворов солянокислого выщелачивания сложного состава.

Нами установлено, что проблема вполне успешно может быть решена экстракцией хлорида скандия смесью трибутилфосфата с молекулярным йодом [1]. Значительное усиление экстракции в присутствии йода (рисунок 3) обусловлено образованием слабо гидратированных комплексов с хлорид-ионами типа: $Cl(I_2)^-$ и другого состава. В упрощенном виде процесс можно записать в виде межфазной реакции (1).

$$Sc^{3+}_{(B)} + 3Cl^{-}_{(B)} + mL_{(o)} + nI_{2(o)} \leftrightarrow ScCl_3 \cdot L_m \cdot (I_2)_{n(o)}$$
 (1)

Для величины коэффициентов распределения ($D_{Sc3+} = C_{Sc3+(o)}/C_{Sc3+(B)}$):

$$\lg D_{Sc^{2+}} = \lg K_{(1)} + 3 \lg C_{Cl_{(B)}^{-}} + n \lg C_{I_{2(o)}} + 4 \lg \gamma_{\pm} + m \lg C_{L(o)}$$
 (2)

Здесь и далее, подстрочные индексы (в) и (о) обозначают принадлежность компонента к водной и органической фазам, соответственно.

Установлено, что в соответствие с уравнением реакции, повышение в водной фазе активности хлорид-ионов за счет добавления слабоэкстрагируемых солей, например, хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов, приводит к росту извлечения скандия в органическую фазу. Зависимость коэффициентов распределения скандия от концентрации хлорид-иона в этой систем имеет степенной характер, оценочно, пропорционально величине $a^3_{\text{CI}^-(B)}$.

Добавки йода в органическую фазу усиливают экстракцию также некоторых других металлов, в частности, использованных высаливателей — хлоридов калия и магния. При исследовании поведения хлорида магния было обращено внимание на то, что по мере насыщения органической фазы этим высаливателем, отношение содержаний концентраций экстрагируемого хлорид-иона в составе комплексной соли заметно превышает содержание йода, достигая 1,5 раз. Полученный результат может быть объяснен образованием в органической фазе при ее насыщении хлоридом магния смешанных солей типа $MgCl(Cll_2)\cdot pL$, формально образованных HCl и комплексной кислотой — $H[Cll_2]$.

Одним из наиболее важных показателей экстракции является ее избирательность. Для оценки селективности извлечения скандия в исследуемой системе сопоставлена экстракция различных солей металлов из смеси их хлоридов в присутствии хлорида аммония. Полученные данные по изменению коэффициентов распределения металлов от концентрации молекулярного йода в органической фазе показали, что добавки йода в наибольшей степени влияют на экстракцию хлоридов скандия и лития. По величине коэффициентов распределения для 80% раствора ТБФ в присутствии 0,3М йода металлы располагаются в ряду:

 $Fe^{3+} > Ga^{3+} > \textbf{S}c^{3+} > Li^{+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Na^{+} > In^{3+} > Al^{3+} > K^{+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Ba^{2+} > Sn^{2+} > Sr^{2+} > Cr^{3+} > Rb^{+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Cs^{+} > Y^{3+} > \sum Ln^{3+}$

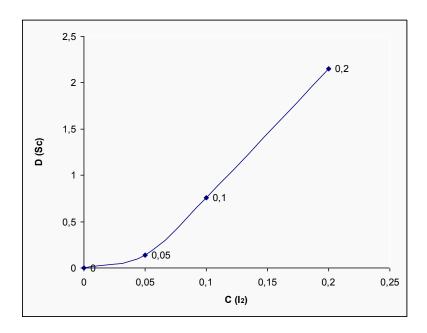


Рисунок 3 - Влияние добавок молекулярного йода на экстракцию скандия из растворов KCl трибутилфосфатом (органическая фаза - $C_{Tb\Phi}$ = 80% (в толуоле); C_{12} ~var; водная фаза - $C_{KCl(\mu ex.)}$ = 5 M; $C_{ScCl3(\mu ex.)}$ = 0,05 M.)

Из сложной смеси щелочных, щелочноземельных, редких и цветных металлов скандий извлекается смесью ТБФ с йодом наиболее эффективно, несколько уступая лишь железу (3+) и галлию (3+). Для последних элементов добавки йода практически не влияют на величины коэффициентов распределения, что обусловлено извлечением их в виде комплексных солей, типа NH_4FeCl_4 и NH_4GaCl_4 .

Высокая селективность экстракции хлорида скандия смесями ТБФ с молекулярным йодом создает хорошие перспективы по использованию этого процесса для извлечения скандия из растворов солянокислого выщелачивания скандий-содержащего сырья. При анализе влияния концентрационных параметров на извлечение скандия были обнаружены противоречия экспериментальных данных с описание межфазной реакции экстракции хлорида скандия, ТБФ и йода.

Так, согласно процессу экстракции (1) концентрация скандия в органической фазе должна возрастать в степенной зависимости от концентрации хлорида скандия в водной, по крайней мере, вдали от насыщения экстрагента, что и наблюдается при экстракции большинства солей ТБФ. Для систем с йодом экспериментальная зависимость имеет практически линейный вид (рисунок 4, зависимость 2).

Противоречива также логарифмическая зависимость коэффициентов распределения скандия от концентрации трибутилфосфата (рисунок 5). Тангенс угла наклона прямой должен соответствовать сольватному числу экстрагента в комплексе (m), согласно уравнению (2), полученному из выражения для константы равновесия. Однако, полученное значение меньше 1 и составляет около 0,6. Как правило, для большинства солей сольватное число с ТБФ составляет 2-3.

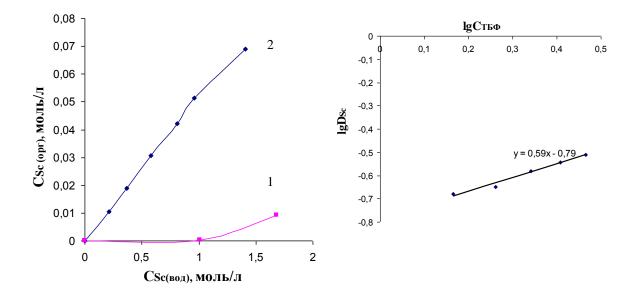


Рисунок 4 - Изотерма экстракции хлорида скандия. Экстрагент: 80% ТБФ в гептане 1) без йода; 2) с йодом 0.15 моль/л; водная фаза: хлорид скандия различной концентрации.

Рисунок 5 - Влияние концентрации трибутилфосфата ($\lg C_{T Б \Phi}$) на извлечение хлорида скандия (D_{Sc}). Экстрагент: растворы ТБФ в присутствии 0.2 М йода; водная фаза: хлорид скандия 1 М.

Предположено, что противоречивость данных может быть связана с электролитической диссоциацией продуктов экстракции в органической фазе. Для её оценки изучена электропроводность экстрактов, полученных в различных условиях.

Установлено, что действительно добавление молекулярного йода к растворам хлорида скандия в ТБФ (рисунок 6) приводит к резкому росту удельной электропроводности, которая достигает величины почти в 40 мксм/см при концентрации хлорида скандия около 0,009 моль/л и 120 мксм/см — для концентрации 0,038 моль/л. Перегиб зависимостей, соответствует эквивалентным значениям концентрации йода, первой - около 0,009 М йода и второй — близкой значению 0,038 М, что отвечает образованию комплексов с отношением хлорид скандия-йод равном 1 к 1. Вероятнее всего, реакция протекает с образованием на первой стадии сольваторазделенных ионных пар (реакция 3) с вытеснением аниона СІГ₂ сольватирующим реагентом ТБФ из внутренней координационной сферы комплекса во внешнюю. Далее, образовавшаяся ионная пара диссоциирует на ионы по реакции (4). Некоторый дальнейший рост электропроводности, видимо, связан с образованием дисольвата при избытке йода.

$$L_{p}ScCl_{3} \cdot I_{2} + L \leftrightarrow [ScL_{p+1}ScCl_{2}]^{+}(ClI_{2})^{-}$$
(3)

$$[\operatorname{ScL}_{n+1}\operatorname{ScCl}_2]^+(\operatorname{ClI}_2)^- \longleftrightarrow [\operatorname{ScL}_{n+1}\operatorname{ScCl}_2]^+ + (\operatorname{ClI}_2)^- \tag{4}$$

Установлено, что зависимость удельной электропроводности органических растворов от концентрации хлорида скандия в системах «ScCl $_3$ -ТБФ-йод» линейны для концентраций ТБФ 80% и 100%. При этом зависимости для концентраций ТБФ 80% и 100% и практически совпадают друг с другом. Эти данные свидетельствует о практически полной электролитической диссоциации продукта экстракции.

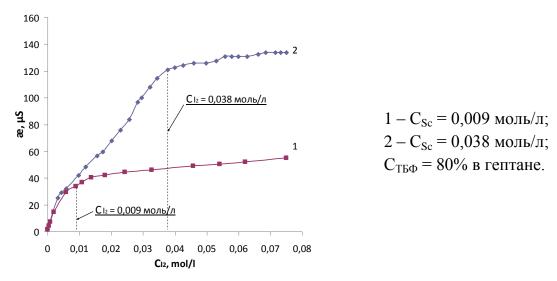


Рисунок 6 — Зависимость удельной электропроводности растворов хлорида скандия в трибутилфосфате от концентрации молекулярного йода.

Значительное снижение электропроводности наблюдается при уменьшении концентрации ТБФ ниже 80% при постоянных значениях хлорида скандия и йода. Это явно указывает на образование значительной доли не диссоциируемых комплексных форм хлорида скандия в органической фазе.

С учетом полученных данных проведен анализ экстракционного процесса скандия в изучаемых системах. Определены составы продуктов и оценена константа равновесия гетерогенной реакции экстракции.

Установлено, что в области ненасыщенной скандием органической фазы для концентрированных растворов ТБФ (80% и выше) экстракция хлорида скандия удовлетворительно описывается гетерогенной реакцией (5) с константой равновесия (6). Образование комплексного дисольват-аниона (XI_2) $_2$ ранее нами было установлено для галогенидов щелочных металлов в аналогичных системах.

$$\operatorname{Sc}^{3+}_{(B)} + 3\operatorname{Cl}_{(B)}^{-} + \operatorname{L}_{(O)} + 2\operatorname{L} \cdot \operatorname{I}_{2(O)} \longleftrightarrow \left[\operatorname{ScL}_{3}\operatorname{ScCl}_{2} \right]^{+}_{(O)} + \operatorname{Cl}(\operatorname{I}_{2})^{-}_{2(O)}$$
 (5)

$$K_2 = C_{Sc(o)}^2 / (C_{Sc(B)} \cdot C_{Cl-(B)}^3 \cdot C_{L(o)}^2 \cdot C_{L(o)} \cdot \gamma_{\pm}^4)$$
(6)

Из данных изотерм экстракции рассчитаны концентрационные константы равновесия для процесса с образованием моносольвата $(Cll_2)^-$ и дисольвата $(Cll_2)_2^-$. Результаты расчетов приведены в таблице 4.

Таблица 4. – Расчет констант экстракционного равновесия по изотермам извлечения хлорида скандия смесью ТБФ и йода ($C_{\text{ТБФ}}$ = 80%, $C_{\text{I2(o)}}$ = 0,15 M)

Исходные данные									
$C_{Sc(B)}$	0,065	0,21	0,37	0,58	0,81	0,96	1,41		
$C_{Sc(o)}$	0,0032	0,0104	0,019	0,031	0,042	0,052	0,069		
Расчетные зна	Расчетные значение константы равновесия K_1 при образовании комплексного аниона (CII_2)								
K ₁	1,39	0,14	0,055	0,026	0,014	0,012	0,0056		
Расчетные значение константы равновесия K_2 при образовании комплексного аниона $Cl(I_2)_2$									
K_2	9,88	1,14	0,57	0,39	0,35	0,52	3,13		

Как видно из приведенных данных, для первого варианта процесса, константа равновесия процесса непостоянна и снижается с величины 1,39 до 0,0056. Для второго варианта (образование дисольватного йодидного комплекса) - получены

вполне приемлемые величины для константы равновесия. Причем ход изменения полученной величины достаточно хорошо соответствует изменению коэффициентов активности водных растворов хлоридов трехзарядных металлов (γ^4_{\pm}). К сожалению, в литературных источниках отсутствуют необходимые данные для хлорида скандия и об этом можно судить косвенно по изменению коэффициентов активности от концентрации хлоридов других трехзарядных металлов, в частности РЗМ.

Выводы по этапу: Выполнены исследования по экстракции скандия из хлоридных растворов смесями $TБ\Phi$ с молекулярным йодом. Установлено, что добавки йода значительно усиливают извлечение скандия трибутилфосфатом, очевидно, за счет образования гидрофобных анионов CII_2 и $(CII_2)_2$, входящих в состав экстрагируемых комплексов скандия. Коэффициенты распределения металла увеличиваются с ростом концентрации $TБ\Phi$ и йода в органической фазе и хлоридиона — в водной. В качестве высаливателя могут быть использованы хлориды щелочных, щелочноземельных и других слабо экстрагирующихся катионов металлов. Из органической фазы хлорид скандий легко реэкстрагируется водой. В ряду из 35 металлов скандий по экстрагируемости в изученной системе уступает лишь железу(3+) и галлию(3+), что создает широкие перспективы практического использования процесса для извлечения скандия из растворов солянокислого выщелачивания минерального сырья.

Установлена значительная электролитическая диссоциация образующихся комплексных хлоридов скандия с ТБФ и йодом в органической фазе, которая области ТБФ 80-100%. приближается к полной концентрации Электропроводность растворов хлорида скандия возрастает наиболее значительно соотношении хлорид скандия/йод, соответствующем моносольвата. В избытке йода образуется дисольват, что установлено из анализа закономерностей межфазного распределения хлорида скандия в системах. Учет электролитической диссоциации в органической фазе позволяет адекватно описать межфазный процесс извлечения хлорида скандия в исследуемых системах. Оценены составы образующихся продуктов и концентрационная константа экстракции хлорида скандия для изученных систем.

Этап 3. Изучение закономерностей извлечения и разделения редкоземельных элементов в системах со смешанными бинарными экстрагентами. Ответственный исполнитель к.х.н. С.Н. Калякин

В ряду различных катионообменных экстрагентов, используемых для разделения РЗМ, наиболее высокую селективность обеспечивают фосфорсодержащие органические кислоты. Применение бинарных экстрагентов (органических солей), полученных на основе стехиометрических смесей указанных катионообменных и известных анионообменных экстрагентов (органических аминов), позволяет проводить реэкстракцию металлов без применения концентрированных растворов минеральных кислот. Бинарная экстракция неорганических солей лантаноидов (LnB_3) может быть описана следующим уравнением (7) основной гетерогенной реакции (без учета специфических взаимодействий в органической фазе, в частности, процессов сольватации):

$$Ln_{(e)}^{+3} + 3B_{(e)}^{-} + 3R_x NH_{(4-x)}A_{(o)} + 3R_x NH_{(4-x)}B_{(o)},$$
 (7)

где $R_xNH_{(4-x)}A$ — бинарный экстрагент, (соль, образованная амином и органической кислотой HA), символы (о) и (в) обозначают принадлежность компонентов к органической и водной фазам, соответственно.

Переход катиона и аниона экстрагируемой неорганической соли является сопряженным и обратимым, соответственно, реэктракция может быть проведена водой. Отмеченная особенность бинарной экстракции обеспечивает возможность создание новых, экономически эффективных технологий разделения РЗМ.

Основной проблемой, препятствующей практическому применению многих фосфорсодержащих бинарных экстрагентов, является ограниченная растворимость продуктов экстракции РЗМ в органической фазе. Ранее нами было установлено, что в смесях нескольких бинарных экстрагентов растворимость образующихся в органической фазе соединений лантаноидов может значительно повышаться, однако, при этом часто наблюдается снижение селективности извлечения лантаноидов. Кроме того, в смесях нескольких бинарных экстрагентов проявляются различные синергетические эффекты.

Таким образом, целью представленного исследования является изучение закономерностей извлечения и разделения РЗМ в системах, содержащих несколько бинарных экстрагентов, и выбор наиболее перспективных систем для их практического использования.

Для получения бинарных экстрагентов использовали следующие коммерческие реагенты: ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота, коммерческое название - Cyanex 272 (C272); 2-этилгексил-моно-2-этилгексил эфир фосфоновой кислоты, одно из коммерческих названий - P507 (P507); ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК); каприновая кислота (RCOOH); диоктиламин (ДОА); триоктиламин (ТОА). В качестве разбавителей применяли толуол и Isopar L – смесь изопарафинов C_{11} - C_{12} .

Для исследованных составов бинарных эктрагентов наиболее высокая растворимость образующихся в ходе экстракции соединений лантаноидов в органической фазе ($LnA_{3(o)}$) наблюдается для экстрагентов, полученных на основе Р507, смесей Р507 с Д2ЭГФК (при их молярном соотношении больше 0,5) и смесей на основе Д2ЭГФК и RCOOH (при их молярном соотношении 1:3) (таблица 4). С повышением концентрации экстрагентов предельная концентрация $LnA_{3(o)}$ (при отсутствии гелеобразования и 3 фазы) в большинстве случаев увеличивается. Для второго компонента бинарных экстрагентов - вторичных или третичных аминов растворимость $LnA_{3(o)}$ чаще всего выше для ТОА. При сравнении экстракции хлоридов и нитратов лантаноидов предельная растворимость $LnA_{3(a)}$ выше в нитратных системах. Отмеченные закономерности интерпретированы следующим образом: образующиеся в ходе экстракции в органической фазе соли лантаноидов с катинообменным экстрагентом могут быть сольватированы избытком бинарного экстрагента (в области низких концентраций) и (или) нитратом амина (в области насыщения экстрагента). При учете процессов сольватации избытком $R_x N H_{(4-x)} A$ уравнение (7) может быть преобразовано к виду (8):

$$Ln_{(s)}^{+3} + 3NO_{3(s)}^{-} + (3+s) \cdot NR_x H_{(4-x)} A_{(s)} \leftrightarrows \left(LnA_{3(s)} \right) \cdot \left(NR_x H_{(4-x)} A \right)_s + 3NR_x H_{(4-x)} NO_{3(s)}, \quad (8)$$

где s — сольватное число. Для описания изотерм межфазного распределения РЗМ (концентрационных зависимостей коэффициентов распределения металлов — D_{Ln}) при бинарной экстракции, может быть использовано уравнение 9:

$$D_{Ln} = K_{ex} \cdot \left[R_x N H_{(4-x)} A \right]^{\frac{3+s}{4}}, \tag{9}$$

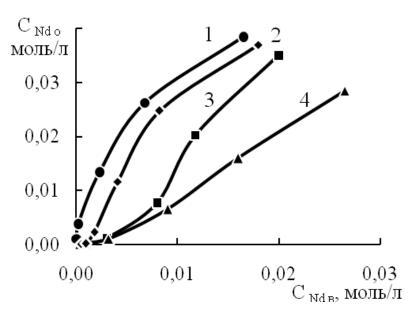
где K_{ex} — условная константа равновесия гетерогенной реакции (8) (без учета коэффициентов активностей ионов и соединений в водной и органической фазах).

Таблица 4. - Экстракция нитрата, хлорида неодима и самария смесями бинарных экстрагентов, разбавитель Isopar L, исходная концентрация солей в водной фазе $5 \cdot 10^{-4}$ M, *- $2 \cdot 10^{-3}$ M, **-0.05 M, pH 5. C_{Sm} max $0.\phi$. - растворимость продукта

№	Экстрагент	анион	C _{Sm} max o.ф.	D _{Nd}	$\beta_{Sm/Nd}$	Синерг. эфф.
1	RCOOH 0,1 /TOA 0,1	NO ₃	0,0008	2,8	1	
2	RCOOH 0,2 /TOA 0,2	NO ₃	0,0011	0,88*	1*	
3	RCOOH 0,3 /TOA 0,3	NO ₃	0,003	320	1	
4	RCOOH 0,6 /TOA 0,6	NO ₃	0,004	67*	1,2*	
5	Д2ЭГФК 0,1/ТОА 0,1	NO ₃	0,0007	14,3	9	
6	Д2ЭГФК 0,2/ТОА 0,2	NO ₃	0,001	31*	10*	
7	Д2ЭГФК 0,2/ДОА 0,2	NO ₃	0,0004	1	1,7	
8	P507 0,1/TOA 0,1	NO ₃	>0,022	170	6,7	
9	P507 0,2/TOA 0,2	NO ₃	>0,04	≥500		
10	P507 0,2/TOA 0,2	Cl	0,0011	240	9	
11	P507 0,2/TOA 0,2	NO ₃	>0,04	2,3**		
12	Р507 0,2/ДОА 0,2	NO_3	0,002	550	3,0	
13	C272 0,1/TOA 0,1	NO_3	0,006	46	9,6	
14	С272 0,1/ДОА 0,1	NO_3	0,005	24	4,9	
15	C272 0,2/TOA 0,2	NO_3	0,0022	13*	6,2*	
16	P507 0,1/RCOOH 0,1/ TOA 0,2	NO_3	0,0035	36	7,9	-
17	Д2ЭГФК 0,1/ RCOOH 0,1/TOA 0,2	NO ₃	0,0055	350	1	+
18	C272 0,1/ RCOOH 0,1/TOA 0,2	NO ₃	0,0037	470	1	-
19	Д2ЭГФК 0,1/ RCOOH 0,3/TOA 0,4	NO ₃	>0,02	19*	1,8*	+
20	Д2ЭГФК0,1/ RCOOH 0,3/ДОА 0,4	NO ₃	>0,02	1,3**	3**	
21	Д2ЭГФК 0,2/ RCOOH 0,6/TOA 0,6	NO ₃	>0,02	1,2**	3,4**	
22	P507 0,1/ RCOOH 0,3/ TOA 0,4	NO_3	0,014	66	1,1	-
23	C272 0,1/RCOOH 0,3/TOA 0,4	NO_3	0,0036	300	3,7	-
24	Д2ЭГФК0,025/Р507 0,075/ТОА 0,1	NO ₃	>0,02	4,1*	4,3*	
25	Д2ЭГФК0,025/Р507 0,075/ТОА 0,1	Cl	0,005	6,7	7,2	
26	Д2ЭГФК 0,05/Р507 0,05/ТОА 0,1	NO_3	>0,02	4,3*	3,8*	
27	Д2ЭГФК 0,05/Р507 0,05/ТОА 0,1	Cl	0,001	4,6	5,0	
Прод	олжение	•				
No	Экстрагент	анион	C _{Sm} max o.ф.	D _{Nd}	$\beta_{Sm/Nd}$	Синерг. эфф.

28	Д2ЭГФК 0,075/Р507 0,025/ТОА 0,1	NO ₃	>0,005	32	4,1	
29	Д2ЭГФК 0,1/Р507 0,1/ТОА 0,2	NO_3	>0,033	280	1,2	+
30	Д2ЭГФК 0,1/Р507 0,1/ДОА 0,2	NO_3	0,0022	110	2,1	
31	P507 0,1/C272 0,1/TOA 0,2	NO_3	0,0037	190	2,8	
32	Д2ЭГФК 0,1/С272 0,1/ТОА 0,2	NO ₃	0,0036			
33	Д2ЭГФК 0,2/RCOOH 0,6 /TOA0,8	NO ₃	>0,02	2,9**	4,7**	
34	Д2ЭГФК0,2/RCOOH0,6/TOA0,8/ТБФ1,2	NO_3	>0,038	14**	2**	+
35	P507 0,2/TOA 0,2 / TOA NO ₃ 0,05	NO ₃	>0,035	0,27		-
36	P507 0,2/TOA 0,2 / TOA NO ₃ 0,1	NO ₃	>0,03	0,1		-

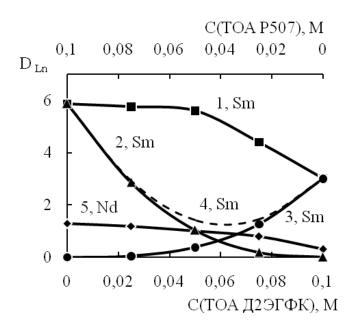
В соответствии с уравнением (9), (при отсутствии высаливающих добавок в водной или органической фазах) для использованных в работе бинарных экстрагентов изотермы экстракции солей РЗМ линейны на начальном участке (рисунок 7, изотерма 1). При высоких концентрациях солей D_{Ln} уменьшается, изотермы «выходят» в область насыщения экстрагента.



- 1 0,2М Р507, 0,2М ТОА, рН водной фазы 5,0
- 2 0,2M P507, 0,2M TOA, водная фаза 0,005M HNO₃
- 3 0,2M P507, 0,2M TOA, 0,05M TOA NO₃, pH воднойфазы 4,2
- 4 0,2M P507, 0,2M TOA, 0,1M TOA NO₃, pH водной фазы 4,5

Рисунок 7 - Изотермы экстракции $Nd(NO_3)_3$ бинарными экстрагентами на основе P507 и TOA, разбавитель Isopar L.

На основании оценки предельных концентраций $LnA_{3(o)}$, соответствующих насыщению изотерм и концентрационных зависимостей $C(R_xNH_{(4-x)}A) - D_{Ln}$ (рисунок 8, кривые 2, 3) рассчитаны сольватные числа s (входящие в уравнения 8, 9) составляющие для различных экстрагентов от 1 до 4. Экстрагенты с высокимиs характеризуются более высокой предельной растворимостью $LnA_{3(o)}$.



- 1, 5 концентрации Д2ЭГФК 0-0,1 M, P507 0,1-0 M, TOA 0.1 M
- 2 концентрации TOA P507 0,1-0 M
- 3 концентрации ТОА Д2ЭГФК 0-0,1М
- 4 -Сумма D_{Sm} , для кривых 2, 3

Разбавитель Isopar L, исходная концентрация нитратов металлов 0,001M, рН 3

Рисунок 8 – Синергетический эффект при экстракции нитратов лантаноидов смесями бинарных эктрагентов на основе Д2ЭГФК, Р507, ТОА.

В экстракционных противоточных каскадах последовательного ДЛЯ разделения пар P3M оптимальные значения D элементов должны быть близки к 1, при использовании бинарных экстрагентов наиболее простым приемом изменения D_{In} является изменение концентрации экстрагента (в соответствии с уравнением 9). Однако при их низком значении уменьшается емкость экстрагента (соответственно для сохранения производительности процессов разделения требуются большие объемы растворов). Так как при бинарной экстракции D_{Ln} зависит от природы как катиона, так и аниона экстрагируемой соли, замена нитрат-иона на хлоридзначительно уменьшает D_{Ln} (однако в хлоридных системах высокая растворимость $LnA_{3(a)}$ только для состава Д2ЭГФК 0,2 M, RCOOH 0,6 M TOA 0,8 M). Также форма изотерм экстракции на начальном участке может быть скорректирована введением высаливающих добавок в органическую фазу – избытка соли амина с неорганическим анионом (рисунок 8, изотермы 3, 4) или уменьшением рН (рисунок 8, изотерма 2), при этом происходит конкурирующая экстракция минеральной кислоты, также по механизму бинарной экстракции. Показано, что повышение экстракционной емкости возможно путем введения в составы нейтральных сольватирующих реагентов, например ТБФ (таблица 4), однако при этом уменьшается селективность экстракции, особенно для РЗМ тяжелой группы.

Для исследованных бинарных экстрагентов селективность извлечения РЗМ повышается в ряду: RCOOH<C272 \leq P507<Д2 \ni ГФК. В смесях двух бинарных экстрагентов селективность, как правило, определяется тем экстрагентом, который в индивидуальном виде имеет более высокие значения D_{Ln} (таблица 5). Второй экстрагент, при этом, в значительной мере выступает как сольватирующая добавка, однако, так как он может в большей степени сольватировать исходный реагент или продукты экстракции, в подобных эктракционных системах возможен соответственно отрицательный или положительный синергетический эффект (таблица 4). Пример метода оценки положительного синергетического эффекта приведен для данных на

рисунке 8: кривая 1 - изменение D_{Sm} при различных соотношениях экстрагентов ТОА Д2ЭГФК и ТОА Р507 (при их постоянной общей концентрации) расположена выше чем сумма (кривая 4) зависимостей D_{Sm} от $C(R_xNH_{(4-x)}A)$ для индивидуальных экстрагентов (кривые 2, 3).

Таблица 5. - Коэффициенты разделения (β Ln/La) и коэффициенты распределения (\lg D) нитратов в ряду P3M, Σ [Ln³⁺] = $2\cdot10^{-3}$ моль/л, разбавитель толуол

	Д2ЭГФ /ДОА 0	,	Д2ЭГФ /RCOO /ДОА 0	Н 0,3	Д2ЭГФ /RCOO /TO/	,	Д2ЭГФК 0,1 /RCOOH 0,1 /ДОА 0,2		RCOOH 0,1 /ДОА 0,1	
	lg D	$\beta_{Ln/La}$	lg D	β _{Ln/La}	lg D	$\beta_{Ln/La}$	lg D	β _{Ln/La}	lg D	$\beta_{Ln/La}$
La	-0,92	1	0,08	1	-0,16	1	-0,65	1	-0,35	1
Ce	-1,00	0,8	0,60	3,3	0,18	2,2	-0,57	1,2	-0,14	1,6
Nd	-0,71	1,6	0,97	7,8	0,64	6,4	-0,19	2,9	-0,11	1,7
Sm	-0,34	3,8	1,31	17,1	1,01	15,1	0,34	9,6	0,17	3,3
Eu	-0,06	7,3	1,36	19,2	1,11	18,7	0,55	15,9	0,23	3,8
Gd	0,00	8,4	1,39	20,2	1,09	18,1	0,57	16,4	0,26	4,1
Tb	0,50	26,4	1,40	20,7	1,28	27,7	0,61	18,1	0,41	5,7
Dy	0,82	54,8	1,52	27,3	1,34	32,2	0,66	20,4	0,44	6,2
Но	0,91	68,0	1,56	30,3	1,41	37,4	0,67	20,7	0,50	7,2
Er	1,47	249	1,66	37,4	1,53	49,2	0,76	25,3	0,57	8,3
Tm	2,20	1328	1,88	62,6	1,75	82,5	0,89	34,3	0,70	11,4
Yb	2,40	2090	2,00	92,7	1,97	136,0	1,19	68,2	0,84	15,5
Lu	2,64	3623	2,21	132,9	2,23	247,0	1,37	104,1	0,94	19,4

Выводы по этапу: Установлено образование сольватов бинарных экстрагентов с образующимися при экстракции солями P3M органических кислот. Соответственно, при извлечении солей P3M смесями бинарных экстрагентов один из экстрагентов (с меньшими значениями D_{Ln}) может выступать как сольватирующий компонент, вследствие чего, проявляются синергетические эффекты различной направленности. Это позволяет в широком диапазоне изменять экстракционные параметры систем, важные для их практического применения: растворимость продуктов экстракции, селективность извлечения P3M, экстракционную емкость, коэффициенты и форму изотерм межфазного распределения.

Этап 4. Исследование закономерностей экстракции серебра дисульфидом бис-(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в присутствии протонодонорных добавок из хлоридных растворов.
Ответственный исполнитель к.х.н. И.Ю. Флейтлих

В процессе хлоридного выщелачивания цинкового сырья серебро, совместно с другими металлами (Cu, Pb, Zn, Ni) переходит в раствор. Очевидно, что его необходимо извлекать как по экономическим соображениям, так и с точки зрения получения чистых незагрязнённых продуктов.

Известные методы выделения серебра из концентрированных хлоридных растворов, основанные на цементационном осаждении более активными металлами, например, цинком, имеют существенные недостатки, а именно: осаждение серебра при повышенной температуре (T °C = 50-100), периодичность процесса, низкое качество конечного продукта [2].

Самыми эффективными процессами извлечения серебра из таких растворов являются процессы жидкостной экстракции. Наилучшие результаты по экстракции серебра как с точки зрения эффективности извлечения, так и избирательности, получены в системах с фосфортиосодержащими нейтральными экстрагентами, в триизобутилфосфинсульфидом (TIBPS, Cyanex 471X). Однако, существенно эффективность этого экстрагента снижается при высоких концентрациях хлорид-иона в растворе (≥ 4,0 моль/л HCl) и главное, его селективность по отношению к основным металлам-примесям всё же недостаточно высока (коэффициенты разделения для пар Ag (I)/Cu (II), Ag (I)/Fe(III) и Ag (I) /Pb(II) составляет 9, 23 и 111, соответственно) [3].

Поэтому, поиск и изучение новых эффективных экстрагентов для извлечения серебра из хлоридных растворов по-прежнему актуален.

В начале работы с дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты предполагалось, что ПО сравнению монодентатным триизобутилфосфинсульфидом в случае дисульфида дитиофосфиновой кислоты, который, является полидентатным реагентом, открываются новые возможности в связи с появлением хелатных эффектов, приводящих к повышению эффективности и избирательности экстракции серебра. Полученные в последующем результаты полностью подтвердили выдвинутую гипотезу - дисульфид бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты оказался намного эффективнее и избирательнее триизобутилфосфинсульфида [4]. В процессе исследования также выяснилось, что в присутствии октилового спирта (протонодонорная добавка) имели место аномально высокие коэффициенты распределения серебра.

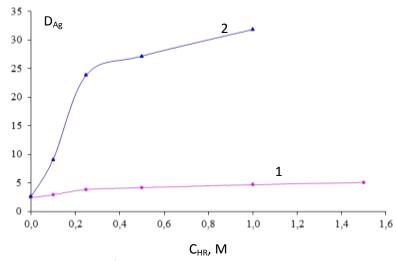
Поскольку влияние протонодонорных добавок на извлечение серебра из хлоридных растворов ранее не изучалось и представляет отдельный научный и практический интерес, исследования по экстракции серебра с дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в присутствии добавок различного строения целесообразно было продолжить.

Нами изучена экстракция хлорида серебра из солянокислых растворов дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (L) в толуоле в отсутствии и присутствии протонодонорных добавок (HR). Концентрация дисульфида изменялась в интервале $0,005 \div 0,1$ M, AgCl $-(0,1 \div 2,24)\cdot 10^{-3}$ M, концентрация добавок от $0,1 \div 6,3$ M. В качестве добавок использовали: н-октиловый спирт, п-трет-бутилфенол, 2,6-диметилфенол, ди-орто-трет-бутилфенол, каприловую кислоту и разветвлённую монокарбоновую кислоту — Versatic 10.

Предварительно было показано, что для установления равновесия при экстракции серебра дисульфидом из хлоридных растворов необходимо не менее 60 минут времени перемешивания фаз, тогда как при экстракции серебра из нитратных растворов достаточно 2-5 минут. Такое различие объясняется разным ионным состоянием серебра в этих растворах: серебро в азотнокислых растворах не образует комплексных ионов, тогда как в концентрированных хлоридных растворах серебро присутствует, преимущественно, в анионных формах, $[AgCl_n]^{n-1}$, где n=2-4.

Введение HR в органическую фазу, содержащую дисульфид, по-разному влияет на экстракцию серебра из нитратных и солянокислых растворов. Так при экстракции серебра в присутствии н-октилового спирта в первом случае экстракция ухудшается, тогда как во втором - возрастает. Очевидно, что в первом случае превалирует взаимодействие дисульфида с HR, понижающее активность экстрагента, тогда как во втором - определяющим становится взаимодействие HR с экстрагируемым соединением [AgCl·2L], способствующее увеличению экстракции серебра.

На рисунке 9 показано влияние октилового спирта (кривая 1) и п-трет-бутил фенола (кривая 2) на извлечение серебра. Извлечение серебра в присутствии обеих добавок возрастает, однако, в смесях с п-трет-бутилфенолом (кривая 2) экстракция проходит намного эффективнее, чем со спиртом (кривая 1). Очевидно, что увеличение экстракции в системе с фенолом обусловлено увеличением кислотности и, соответственно, протонодонорной способности этого реагента. Действительно, кислотность п-трет-бутилфенола (рКа = 10,23) намного превосходит кислотность октилового спирта (рКа = 19).



Органическая фаза: $0.025~\mathrm{M}$ L в толуоле + HR 1- HR - n-октиловый спирт; 2- HR — трет-бутилфенол Водная фаза: $4~\mathrm{MHCl},~\mathrm{C}_{\mathrm{Ag(B)}}$ - 0.95-1.0- $10^{-3}~\mathrm{M}$

Рисунок 9 - Влияние добавок на извлечение серебра дисульфидом (L).

На эффективности экстракции сказывается также строение HR. В таблице 6 приведены данные по экстракции серебра дисульфидом в присутствии 2,6-диметилфенола (\mathbb{N}_2 3) и ди-орто-трет-бутилфенола (\mathbb{N}_2 5).

Таблица 6 - Влияние протонодонорных добавок различного строения на извлечение серебра дисульфидом (L) из солянокислых растворов в толуоле. Водная фаза: 4 M раствор HCl, $CAg(B) \approx 101,2\,$ мг/л. Органическая фаза: 0,025 M L + 0,5 M HR в толуоле.

No	добавка	С _{Ад} , мг/л (в.ф., после экстракции)	С _{Ад} , мг/л (орг)	D_{Ag}	S	рКа
1	L без HR	28,45	72,75	2,56	-	-
2	п- трет-бутил фенол	3,81	97,38	25,5	9,96	10,23
3	2,6-диметилфенол	12,50	88,70	7,10	2,77	10,59
4	н-октиловый спирт	19,65	81,55	4,15	1,62	19
5	ди-орто-трет- бутилфенол	23,12	78,08	3,38	1,32	11,7
6	каприловая кислота	6,63	94,57	14,26	5,57	4,89
7	Версатик 10	8,13	93,07	11,45	4,47	4,89

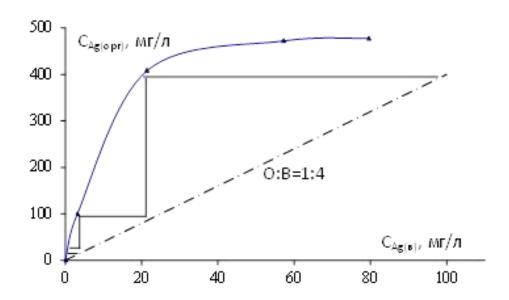
Очевидно, что два третичных радикала в орто-положении создают большие стерические препятствия при сольватации экстрагируемого комплекса молекулами фенола. Видно, что в этих системах коэффициенты распределения серебра существенно ниже, чем в системе с п-трет-бутилфенолом (№2).

В системах с монокарбоновыми кислотами (\mathbb{N}_{2} 6 и 7) коэффициенты распределения серебра оказались существенно меньше, чем в присутствии п-трет-бутилфенола (\mathbb{N}_{2}). Низкая активность монокарбоновых кислот объясняется их склонностью к самоассоциации в органической фазе, что в значительной мере препятствует сольватации экстрагируемого комплекса серебра.

Введение вышеуказанных добавок во всех случаях приводило к возрастанию экстракции, т.е. к синергетическому эффекту (S, таблица 6). Получен следующий ряд эффективности добавок: трет-бутилфенол > каприловая кислота > Versatic 10 > 2,6-диметилфенол > н-октиловый спирт > ди-орто-трет-бутилфенол. С увеличением концентрации соляной кислоты в водной фазе коэффициент распределения серебра падает, что обусловлено комплексообразованием серебра в водной фазе, а также смещением равновесия экстракции в сторону исходных компонентов. Анализ экстракционных закономерностей показал, что для смесей дисульфида с трет-бутилфенолом состав экстрагируемого комплекса отвечает формуле [AgCl·HR·2L].

Практический интерес для извлечения серебра представляют смеси дисульфида (L) с трет-бутилфенолом. На основании полученных данных, можно считать оптимальными следующие условия извлечения серебра из солянокислых растворов: состав водной фазы: 2,0 - 4,0 М HCl; 90-110 мг/л Ag; количество примесей переменно (см. например, таблицу 7);

<u>состав органической фазы</u>: 0,04 - 0,05 М дисульфида; 0,4-0,5 М алкилфенола в растворителе (ароматические растворители типа Shellsol A150).



Водная фаза: 4,0 M раствор HCl, $C_{Ag(B)} \approx 103,2$ мг/л. Органическая фаза: 0,05 M дисульфид + 0,5 M п-трет.бутилфенол в толуоле, $V_{B}:V_{opt} \neq const$, $\tau=1$ час, $T=22^{\circ}C$

Рисунок 10 - Изотерма экстракции серебра.

При отношении органической и водной фаз (O:B) = 1:4 и трёх ступенях экстракции степень извлечения серебра составила 99,5% (рисунок 10). При этом имело место крайне небольшое извлечение металлов-примесей (таблица 7, где $\beta_{Ag/M}$ – коэффициент разделения серебра с другими металлами).

Таблица 7. - Экстракция серебра из хлоридных растворов дисульфидом в смеси с п-трет-бутилфенолом в толуоле в присутствии примесей Орг. фаза. – 0,05 М дисульфида + 0,5 М п-трет-бутилфенола в толуоле. Водная фаза: 4,0 М раствор HCl , содержащий в г/л: $C_{Ag(\mu cx.)}$ = 0,105 г/л; Co (2,35), Ni (2,42), Cu(2,54), Zn (2,15), Fe(III) (2,18) и Na (2,24) в виде хлоридов, τ – 1 час, T=22°C

	HCl	Ag	Ni	Cu	Co	Zn	Fe(III)	Na
В.ф., г/л	4,0 M	3,18 мг/л	2,415	2,52	2,35	2,13	2,16	2,21
Орг.ф., г/л		101,82 мг/л	0,005	0,016	0,02	0,018	0,022	0,026
D _{Ag и M}		32,02	0,0021	0,006	0,0085	0,0085	0,010	0,012
$\beta_{Ag/M}$	-		15248	5336	3767	3767	3202	2668

Реэкстракция серебра из органической фазы может быть, как и ранее [3], осуществлена растворами тиомочевины в смеси с серной кислотой.

Выводы по этапу: впервые изучена экстракция серебра из хлоридных растворов растворами дисульфида бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты в присутствии различных протонодонорных добавок (HR). Введение добавок во всех случаях приводило к возрастанию экстракции, что обусловлено образованием в органической фазе комплексного соединения состава [AgCl·HR·2L]. Установлено, что смеси дисульфида с алкилфенолами превосходят индивидуальный дисульфид по эффективности извлечения серебра (его извлечение за три ступени составляет $\approx 99,5$ %). Показана возможность использования данных смесей для высокоселективного извлечения серебра из солянокислых растворов, содержащих примеси металлов (Ni, Cu, Co, Zn, Fe(III), Na). Смеси дисульфида бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты с алкилфенолами могут быть успешно применены при переработке различных технологических серебросодержащих растворов. Выбраны оптимальные условия извлечения серебра.

Этап 5.Автоклавная переработка концентратов, содержащих благородные металлы. Ответственный исполнитель к.х.н. О.В.Белоусов

Металлы платиновой группы характеризуются высоким значением потенциала ионизации, благодаря чему при нормальных условиях они весьма устойчивы к действию различных реагентов, в том числе минеральных кислот. Протекание такого процесса возможно в присутствии окислителей, например, кислорода. Наименее устойчив в этих средах палладий. Так, азотная, серная кислоты и особенно царская водка растворяют металлический палладий весьма эффективно [5-7], в связи с чем в аффинажном производстве при переводе в раствор материалов, содержащих металлический палладий, трудностей не возникает.

Оксид палладия (II), полученный при осаждении из водных растворов, легко растворяется в соляной кислоте (уравнение 10):

$$PdO + 4HCl = H2PdCl4 + H2O$$
 (10)

Однако в аффинажной практике встречаются концентраты благородных металлов, в которых палладий присутствует в виде модификации оксида палладия, плохо растворимого в хлоридных системах [8]. Даже в царской водке растворимость такой формы оксида палладия не превышает 60%.

В литературе встречаются указания о нахождении оксида палладия (II) в двух формах [8-11]: растворимой и нерастворимой в соляной кислоте. Согласно Γ . Реми [9], нерастворимый в кислотах (в том числе в царской водке) оксид палладия (II) получают при нагревании порошка палладия в токе кислорода. По мнению автора работы [9], растворимость оксида палладия обусловлена присутствием в нем воды. При этом содержание H_2O может варьироваться, и вплоть до температуры $500-600^{\circ}C$ PdO еще не окончательно теряет воду, хотя при этой температуре начинается его диссоциация. В работе [10] Л.С. Кравчук и др., используя комплекс физико-химических методов (УФ-спектроскопию, РФА и РФЭС), показали, что алюмопалладиевые катализаторы, полученные пропиткой оксида алюминия раствором нитрата палладия с последующей прокалкой на

воздухе при температуре 500°C, содержат оксид палладия в двух состояниях. В одном состоянии фаза PdO не реагирующая с соляной кислотой, в другом дисперсный оксид палладия(II) не образующий фазы, но легко вступающий во взаимодействие с HCl.

В платино-палладиевых концентратах содержание устойчивой к кислотному растворению формы PdO достаточно велико, при этом в таких концентратах содержится значительное количество SiO₂. Сотрудниками Красноярского завода цветных металлов предложен пирометаллургический способ переработки [7]. Суть метода заключается в карботермическом восстановлении оксидов палладия, включая его упорную модификацию, до металлического состояния. Кремнезем переводится в шлаковую фазу с последующим отделением тяжелого сплава благородных металлов, содержащего легко вскрываемую гидрохлорированием фазу металлического палладия.

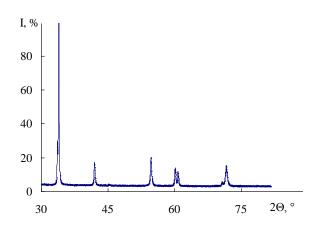
При всей своей эффективности пирометаллургические процессы отличаются высокой энергоемкостью и плохим воздействием на экологию. В связи с этим все большее внимание привлекают гидрометаллургические технологии [11-15]. Среди них особое место занимают автоклавные процессы. В современной гидрометаллургии они относятся к одним из наиболее стремительно развивающихся и приобретают все большее значение при переработке сырья, содержащего цветные металлы, на этапах вскрытия руд, концентрирования и разделения компонентов [11-15]. При этом автоклавные технологии не только дополняют традиционные пирометаллургические процессы, но и успешно конкурируют с ними [14]. Наличие существенных преимуществ автоклавных технологий (экологическая безопасность, эффективное использование реагентов, и т.д.) служит толчком к разработке подходов решения конкретных задач в металлургии благородных металлов [12].

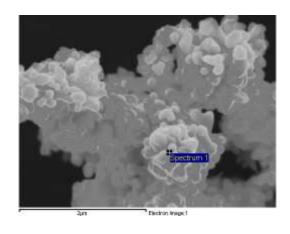
В настоящей работе изучена возможность перевода устойчивой модификации PdO в металлическую форму, легко вскрываемую гидрохлорированием.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали устойчивую модификацию оксида палладия, полученную по заимствованной в работе [9] методике. Согласно рентгенографическим данным (рисунок 11 а.), других фаз, кроме PdO, зафиксировано не было. Уширение дифракционных линий свидетельствует о хорошей кристаллизации материала. Вычисленная по уравнению БЭТ площадь поверхности составляет 2,7 м²/г. Приведенные сведения подтверждаются электронно-микроскопические исследованиями, представленными на рисунке 11,б.

Поскольку в литературе отмечено [8], что наличие кремнезема осложняет аффинаж платиновых металлов, в качестве модельного материала использовали эквимольную смесь кремнезема и оксида палладия. Рентгенофазовый анализ показал, что дифракционные линии PdO по сравнению с первым образцом существенно уширены, что может свидетельствовать о меньших, чем в предыдущем случае, размерах кристаллитов оксида палладия. Удельная площадь поверхности материала равна 370 м²/г.





а) рентгенограмма

б) фрагмент электронно-микроскопического изображения

Рисунок 11 – Строение исходного оксида палладия.

Кроме того, использовали типовой платино-палладиевый концентрат (КПП), химический состав которого приведен в таблице 8.

Таблица 8. – Содержание элементов платино-палладиевого концентрата (КПП)

Благородные металлы, мас. %										
Pt	Pd	Rh	Ir	Rı	1	Au	Ag			
4.65	21.6	0.15	0.035	0.0	7	0.83	1.75			
	Неблагородные элементы, мас. %									
Te	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Se			
0.91	0.48	0.78	1.25	1.47	1.22	0.14	2.28			

Конструкция и методика проведения автоклавных экспериментов детально описана в работах [11, 16].

Восстановление оксида палладия и растворение кремнезема проводили в 3 М растворах NaOH с добавкой формиата натрия (в 1,5-кратном избытке от стехиометрии реакции 11) при повышенных температурах.

$$PdO + HCOONa = Pd + NaOH + CO_2.$$
 (11).

Через 2 часа взаимодействия при температуре 180° С устойчивой модификации оксида палладия со щелочным раствором формиата натрия отделение твердой фазы от раствора легко реализуется декантацией, это не удивительно, поскольку площадь поверхности осадка, рассчитанного по уравнению БЭТ, составляет не более $0,1~\text{m}^2/\text{г}$. При этом в растворе палладий не обнаружен, а осадок однофазен и, согласно рентгенографическим данным (рисунок 12), представляет собой Pd (0).

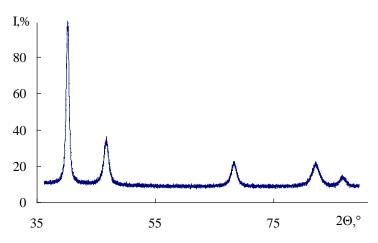


Рисунок 12 – рентгенограмма палладия (0) (продукта восстановления оксида палладия).

Масса палладия соответствует загружаемому количеству исходного вещества, то есть при этих условиях происходит количественное восстановление оксида палладия.

Исследование процессов восстановления оксида палладия на фоне кремнезема представляет значительный интерес с точки зрения аффинажного производства, так как его количество в платино-палладиевых концентратах может составлять более 50 %. В таблице 9 сведены результаты взаимодействия смеси $PdO - SiO_2$ со щелочным раствором формиата натрия. Уже через 30 минут контакта эквимольной смеси кремнезема и устойчивой модификации оксида палладия со щелочным раствором формиата натрия при температуре 130 °C происходит полное растворение высокодисперсной фазы SiO_2 и восстановление около 96 % оксида палладия. Отделение осадка несколько затруднено, поскольку величина площади поверхности составляет 19 м²/г. Увеличение времени автоклавирования приводит к уменьшению площади поверхности и, как следствие, к улучшению разделения жидкой и твердой фаз. Глубина восстановления при автоклавировании в течение 120 минут составила 99 %.

Таблица 9. – Результаты взаимодействия смеси $PdO - SiO_2$, в 3 M растворе NaOH с 1,5-кратным избытком формиата натрия

№	Время, мин	% восстановления PdO	$S_{\text{nob}}, M^2/\Gamma$				
		130°C					
1	30	95,8	18,7				
2	60	96,8	6,7				
3	120	99,2	4,4				
		180°C					
4	30	98,3	10,5				
5	60	99,3	5,3				
6	90	100	3,7				

Согласно представленным в таблице 9 данным, при 180°С с увеличением времени закономерно растет глубина взаимодействия. Устойчивая модификация оксида палладия количественно восстанавливается до металлического состояния в

течение 120 минут. Кроме того, улучшаются показатели отделения палладия (0) от раствора.

Исследование типового платино-палладиевого поведения изучали при соотношении т:ж = 1:4, близкому к технологически рациональному. Установлено, что при температуре 180°C в 20 % растворе NaOH с добавкой формиата натрия происходит уменьшение массы твердой фазы на 37 – 40 %, главным образом, за счет растворения кремнезема. Из других примесных элементов в раствор переходят до 70% мышьяка, 30% сурьмы и по 10 % теллура, олова и свинца (от их исходного количества). При этом содержание БМ в растворе не превышает предела обнаружения методом АЭС ИСП. На фоне сложного состава идентифицировать изменение фазового состава достаточно проблематично. Гидрохлорирование исходного платинопалладиевого концентрата позволяет вскрыть порядка 80% платины и 59 % палладия. Вскрытие осадков после автоклавной обработки существенно улучшает эти показатели: так, платины выщелачивается не менее 98 %, а палладия свыше 80%. Повышение концентрации формиата натрия приводит К количественному восстановлению оксида палладия, предотвращению растворения благородных металлов, но при этом существенно снижается растворение примесных элементов.

Выводы по этапу: Разработан процесс эффективного восстановления оксида палладия в концентратах благородных металлов, обеспечивающий последующее глубокое растворение благородных металлов гидрохлорированием. Это достигается обработкой концентратов щелочными растворами формиата натрия в автоклавных условиях. Показано, ЧТО c ростом температуры увеличивается восстановления и улучшаются показатели отделения твердой фазы от раствора. обработка обеспечивает также щелочная уменьшение концентрата до 40 % с переводом в раствор основного количества кремнезема, мышьяка и до 30 % Te, Se, Sn, Sb, Pb. При этом в растворе практически отсутствуют БМ.

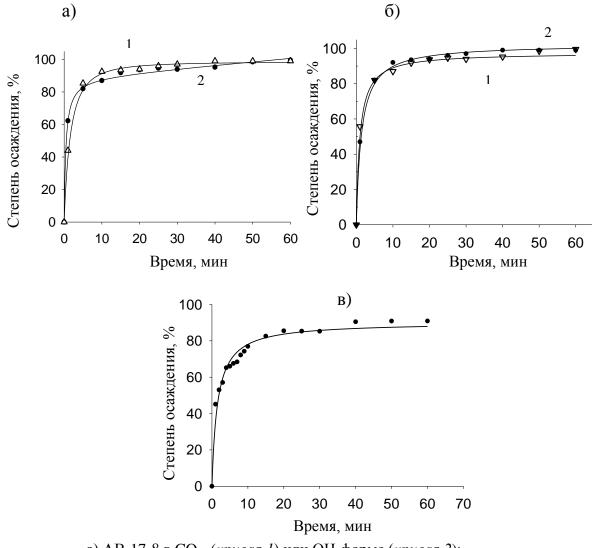
Этап 6. Изучение особенностей реакционно-ионообменного синтеза железо-иттриевых гранатов при изоморфном замещении катионов иттрия на гадолиний. Ответственные исполнители: чл.кор.РАН Г.Л.Пашков, д.х.н. С.В.Сайкова

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой граната находят множество применений в различных сферах науки и техники и могут быть использованы в качестве компонентов люминесцентных и керамических проводящих материалов, в ядерной медицине, а также в устройствахмагнитного хранения данных. [17-19]. Согласно теории Нееля, решетку феррит-гранатов стоит рассматривать как состоящую из трех подрешеток, в двух из которых расположены ионы Fe^{3+} , а в третьей ионы Y^{3+} или ионы редких или редкоземельных элементов. Отрицательное взаимодействие между первыми двумя подрешетками обуславливает результирующую намагниченность феррит-гранатов. Для её регулирования ионы Y^{3+} замещают ионами (R^{3+}) Gd^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} и др. Данный процесс является

эффективным при условии близости радиусов (r) замещающих ионов и ионов железа: $rR^{3+}/rFe^{3+} \le 1,7$ [17].

В работе проведено исследование процесса реакционно-ионообменного осаждения ионов гадолиния и железа (III) (прекурсор) с целью получения допированного $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ионом Gd^{3+} , где x=3,0. Для получения прекурсора железо-гадолиниевого граната, приводили в контакт в течение часа смесь растворов 0.25 MGdCl_3 и $0.25 \text{ MFe}_2(SO_4)_3$, взятыхв стехиометрическом соотношении Gd/Fe=3:5, с полуторным молярным избытком анионита при комнатной температуре. В ходе синтеза варьировали тип противоиона (ОН или СО₃), тип функциональной группы, применяя сильноосновные (AB-17-8 и Purolite A400) и слабоосновный анионит (PuroliteA847). В предварительных экспериментах установили, что для эффективного осаждения следует выбирать концентрацию исходных растворов 0,25 М, при концентрации моль/л выше 0,5проведение синтеза затруднительно, увеличивается количество твердой фазы (осадок, анионит), что осложняет разделение фаз и получение продукта. Также, проводить анионообменный синтез из разбавленных растворов (<0,1 М) нецелесообразно, так как в этом случае образуется минимальное количество осадка. При повышении температуры синтеза с 23 ⁰C до 60 ⁰С количество осадка увеличивается не более чем на 0,5-1 %, а поскольку увеличение температуры усложняет технику проведения процесса, то предпочтительнее использование комнатной температуры. Кроме того определили, что для практически полного осаждения металлов достаточно 1,5-2-кратного молярного избытка анионита над стехиометрией процесса.

Для получения стехиометрических прекурсоров $Gd_3Fe_5O_{12}$ необходимо определить время и степень совместного анионообменного осаждения гадолиния и железа (III), которые определяли кондуктометрическим методом путем контроля электропроводности системы. В ходе осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, а катионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к снижению электропроводности раствора. В результате по уменьшению электропроводности можно судить о степени протекания реакции осаждения металлов от времени при комнатной температуре. Полученные данные (рисунок 13) говорят, о том, что в случае использования сильноосновных анионитов AB-17-8 и A 400 (рисунок 13 а и б) степень осаждения катионов достигает 98 % за 40 минут вне зависимости от типа противоиона. При использовании слабоосновного анионита A847 степень осаждения составляла 91% за то же время, однако, выход осадка составлял не более 60%, что, вероятно, связано с недостаточно высокой степенью перевода металлов в осадок вследствие образования коллоидных растворов.



а) АВ-17-8 в СО₃ -(кривая 1) или ОН-форме (кривая 2);
 б) А400 в СО₃-(кривая 1) или ОН-форме (кривая 2);
 в) А847 в ОН- форме

Рисунок 13 — Зависимость степени осаждения гадолиния и железа (III) от времени с использованием различных анионитов.

Полученные кондуктометрические данные согласуются с результатами анализа системы по распределению катионов металлов по фазам в результате синтеза, приведенные в таблице 10. Видно, что использование в качестве реагента-осадителя сильноосновных анионитов АВ-17-8 и А400 в карбонатной форме приводит к образованию прекурсоров стехиометрического состава (образец 2 и 4, таблица 10), выход осадков составил около 95%, а в фазе анионита (элюат) после синтеза удерживалось не более 3% катионов металлов. Стоит отметить, что при использовании АВ-17-8 и А400 в гидроксидной форме наблюдалось образование плотного поверхностного осадка на зерне анионита, который препятствовал ионному обмену и не смывался с анионита после синтеза, что в итоге давало повышенное содержание катионов с элюатах 7,2-7,4 % (образец 1 и 3, таблица 10).

Таблица 10. – Условия и результаты реакционно-ионообменного осаждения ионов гадолиния и железа (III) при совместном присутствии

зца	Исходный		Распределе в хо,	юш 1/Fe		
№ образца	р-р	Осадитель	Контакт- ный р-р		Осадок	Соотнош е- ниеGd/Fe
1	GdCl ₃ +Fe ₂ (SO ₄) ₃	AB-17-8(OH)	8,3	7,4	84,3	0,51
2	$GdCl_3+Fe_2(SO_4)_3$	AB-17-8(CO ₃)	1,6	2,8	95,6	0,60
3	$GdCl_3+Fe_2(SO_4)_3$	A400(OH)	5,2	7,2	87,6	0,52
4	$GdCl_3+Fe_2(SO_4)_3$	A400(CO ₃)	4,2	3,1	92,7	0,60
5	$GdCl_3+Fe_2(SO_4)_3$	A847(OH)	16,3	24,3	59,4	0,25

В случае использования слабоосновного анионита А847(ОН), выход осадка составил около 60 % и наблюдается довольно высокое содержание катионов в фазе анионита 24,3 % и в контактном растворе 16,3 % (образец 5, таблица 10), что, вероятно, связано с образованием золя. В результате проведенного исследования установили, что реакционно-ионообменное осаждение ионов гадолиния и железа (III) предпочтительнее вести при использовании АВ-17-8 в карбонатной форме в течение 40 мин, в этом случае достигается желаемое стехиометрическое соотношение катионов в осадке и выход продукта максимальный.

Для получения граната $Gd_3Fe_5O_{12}$ прекурсоры (образец 3 и 4) обжигали при температурах 700-1000 °C в течение 3 часов. По данным РФА (рисунок 14) установили, что чистая фаза граната образуется после трехчасового обжига только для стехиометрического по составу прекурсора (образец 4) при температуре не ниже 900 °C. Образец 3, с нарушенной стехиометрией, после обжига даже при 1000 °C кристаллизуется в продукт, содержащий смесь $GdFeO_3$, Gd_2O_3 , Fe_2O_3 и незначительное количество $Gd_3Fe_5O_{12}$

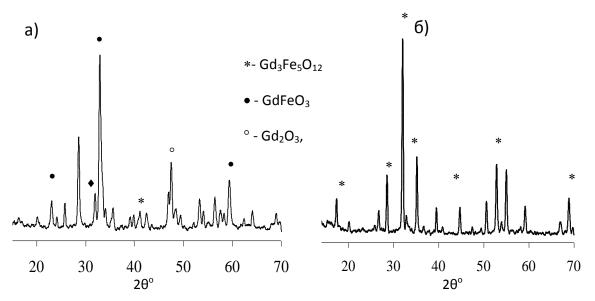


Рисунок 14 – Рентгенограммы продуктов, полученных обжигом образцов при 900 °C.

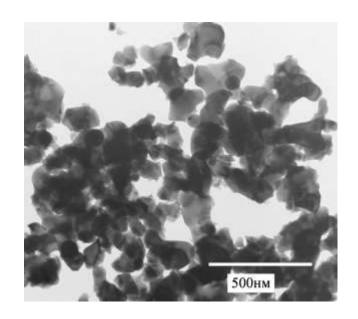


Рисунок 15 — Микрофотография ПЭМ $Gd_3Fe_5O_{12}$, полученного обжигом образца 4 при 900 °C.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии $Gd_3Fe_5O_{12}$, полученного обжигом образца 3при 900 °C, представлены на рисунке 15.

Выводы по этапу:В ходе проведенного исследования изучено влияние различных факторов на реакционно-ионообменное осаждение ионов гадолиния и железа (III) и выполнен подбор условий синтеза $Gd_3Fe_5O_{12}$. Установлено, что синтез прекурсоров следует вести из смеси 0,25 M растворов $GdCl_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, взятых в стехиометрическом соотношении Gd:Fe=3:5, с полуторным молярным избытком анионита $AB-17-8(CO^{2-}_3)$ при комнатной температуре в течение 40 мин. Для получения феррит-граната $Gd_3Fe_5O_{12}$ полученный осадок высушивали при 100 °C и далее подвергали обжигу при 900 °C в течение 3 часов.

Этап 7.Разработка методик синтеза поверхностно-активных поликомпонентных систем на основе диоксида циркония, модифицированного анионами и катионами редких и редкоземельных элементов.Ответственный исполнитель к.х.н.Л.И. Кузнецова

Метастабильные модификации диоксида циркония входят состав огнеупорных и керамических материалов, ионных проводников, наноразмерных композиций с уникальными каталитическими и сорбционными свойствами [20-22]. Для получения модифицированного различными добавками (катионами и анионами) диоксида циркония применяются различные методы: синтез гидроксидных предшественников с последующей термической обработкой, механохимически синтез, золь-гель технология и др. При получении модифицированных гидроксидных предшественников используются методы прямого и обратного осаждения, для характерны градиенты концентраций либо осадителя компонента), либо исходного вещества (раствор соли). Формирование осадка осуществляется при изменяющемся рН реакционной среды, что определяет неоднородность структурных свойств после термической обработки.

Для получения образцов модифицированного диоксида циркония предложен и реализован безградиентный способ совместного осаждения гидроксидов циркония, лантана, иттрия и скандия (рисунок 16). Для придания поверхностной кислотной активности осуществляли нанесение вольфрамат-анионов. Безградиентный метод основан на организации двух независимых потоков растворов осадителя и осаждаемого катиона с регулируемой скоростью подачи в реакционный объем, что позволило поддерживать постоянство рН в процессе осаждения. В реакционном сосуде осуществлялись интенсивное перемешивание и постоянный мониторинг рН и температуры.

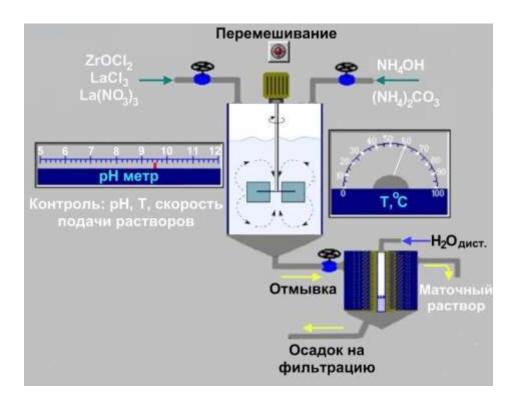


Рисунок 16 – Схема синтеза гидроксидов методом осаждения.

Содержание катионов-модификаторов (La, Y, Sc) варьировали в интервале 1,5-10 ат.% в расчете на сумму катионов. В качестве осадителя использовали водные растворы аммиака или карбоната аммония (3,6 и 1,5 моль/л), исходные соли — нитраты или хлориды соответствующих металлов (0,5 моль/л) квалификации ч.д.а., рН варьировали в интервале 8-10 при отклонении ±0,2 (таблица 11). Полученные гели выдерживали в маточном растворе 3-24 часа (старение) при различных температурах, осадок отмывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы СГ в промывных водах. Осадки сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу при 110 °С в течение 24 ч.

В разделе отчёта приняты следующие обозначения, например, ZrMe10 – катион-модифицированный гидроксид циркония, Me – La, Y, Sc, 10 – содержание

катиона-модификатора в ат.%; 2_600 — оксид, полученный из сухого осадка №2 (таблица11) прокаливанием при $600\,^{\circ}$ С.

Таблица 11.-Условия получения катион-модифицированного гидроксида циркония

№	Шифр образца	Исход-ное	Осадитель	pН	Т старения, °С	Время	Сте-
П.П		соедине-				старения, ч	пень
		ние					осаж-
_	7.0 (011)	7.00)	0.5	20		дения
1	$ZrO_x(OH)_{4-2x}$	ZrOCl ₂	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,97
2	La(OH) ₃	LaCl ₃	$(NH_4)_2CO_3$	8,2	20	3	0,68
3	$La(OH)_3$	LaCl ₃	$(NH_4)_2CO_3$	9,2	20	3	0,86
4	ZrLa10	LaCl ₃	$(NH_4)_2CO_3$	9,1	20	3	0,17
5	ZrLa10	LaCl ₃	$(NH_4)_2CO_3$	8,7	60	3	0,18
6	ZLa10	LaCl ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	8,9	60	3 при 60 °C,	0,79
			, ,,2			21час при	
						25 °C	
7	ZrLa10	LaCl ₃	$(NH_4)_2CO_3$	8,9	95, обратный	7 при 95°C,	0,68
					холодильник	17 час при	
						25 °C	
8	La(OH) ₃	LaCl ₃	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,62
9	La(OH) ₃	LaCl ₃	NH ₃ •H ₂ O	10	75	3	0,76
10	ZrLa10	LaCl ₃	NH ₃ •H ₂ O	9,5	60	3	0,73
11	ZrLa10	LaCl ₃	NH ₃ •H ₂ O	9,5	60	3 при 60 °C,	0,78
			3 2-	- ,-		21час при	
						25 °C	
12	ZrLa10	LaCl ₃	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,75
13	ZrLa10	La(NO ₃) ₃	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,98
14	ZrLa5	La(NO ₃) ₃	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,96
15	ZrLa10	LaCl ₃	NH ₃ •H ₂ O	10,0	20	3	0,73
16	ZrSc1,5	$Sc(NO_3)_3$	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,94
17	ZrSc5	$Sc(NO_3)_3$	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,96
18	ZrSc10	$Sc(NO_3)_3$	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,95
19	ZrY1,5	$Y(NO_3)_3$	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,98
20	ZrY5	$Y(NO_3)_3$	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,96
21	ZrY10	$Y(NO_3)_3$	NH ₃ •H ₂ O	9,5	20	3	0,97

По данным таблицы 11 видно, что природа осадителя оказывает существенное влияние на степень осаждения получаемых образцов. При применении в качестве осадителя $(NH_4)_2CO_3$ степень осаждения лантансодержащего гидроксокарбоната составляет 0,68-0,86. При осаждении раствором аммиака она уменьшается до 0,62, при повышении температуры старения осадка до 75 °C возрастает до 0,76.

Для бинарных цирконий-лантановых образцов степень осаждения карбонатом аммония не превышает 0,2 (образцы 4, 5) и возрастает лишь с увеличением времени и температуры старения (образцы 6, 7). При использовании раствора аммиака

эффективность осаждения бинарного гидроксида увеличивается в 4-4,5 раза независимо от температуры старения (образцы 10-12). При осаждении из смеси растворов нитрата лантана и хлорида циркония достигается практически полное осаждение гидроксидной системы (образцы 13-14). Для скандий- и иттрийсодержащего гидроксида циркония в оптимизированных условиях также достигается практически полное осаждение (образцы 16-21).

Для получения оксидных образцов гидроксиды подвергали термической обработке в кварцевом реакторе на воздухе при температурах 600, 900, 1050 °C.

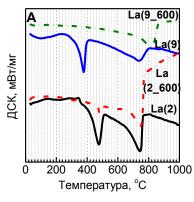
Термический анализ. На рисунке 17 представлены профили кривых ДСК и потери массы для высушенных и предварительно прокаленных при 600 °C лантансодержащих образцов. Для образца №2, осажденного карбонатом аммония, эндоэффект на кривой ДСК около 480 °C сопровождается потерей массы (~19%), что может соответствовать разложению гидроксокарбоната лантана до оксокарбоната лантана [23]: $2LaOHCO_3 \rightarrow La_2O_2CO_3 + H_2O + CO_2$.

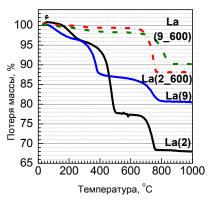
Эндоэффект при 740 °C с потерей массы 10 % связан с разложением оксокарбоната до оксида лантана: $La_2O_2CO_3 \rightarrow La_2O_3 + CO_2$.

Для образца №9, осажденного аммиаком, эндотермический эффект на кривой ДСК около 380 °C сопровождается потерей массы 8,5% и соответствует потере гидроксильных групп и гидратной воды [24]: La(OH)₃ \rightarrow LaOOH + H₂O.

Эндотермический эффект около 740 °C с потерей массы (7%) соответствует образованию оксида лантана: $2\text{LaOOH} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

После термической обработки гидроксидных образцов при 600 °C в течение 3 часов на кривой ДСК наблюдаются эндотермические эффекты в высокотемпературной области, сопровождающиеся потерей массы 9-11 %, что, повидимому, связано с доразложением оксокарбоната лантана (рисунок 17, кривая 9 600) и гидроксооксолантана (рисунок 17, кривая 2 600).





ZrLa(10)
ZrLa(13)
ZrY(21)
ZrSc(18)

ZrSc(18)

Zr(1)

0 200 400 600 800 1000
Температура, °С

Рисунок 17 – Кривые ДСК (А) и потери массы (Б) для образцов №2, №9 и образцов оксида лантана, полученных прокаливанием №2 и №9 при 600 °С. (Обозначение образцов согласно таблице 11).

Рисунок 18 – Кривые ДСК для образцов исходного гидроксида циркония и модифицированного катионами La, Y и Sc.

На рисунке 18 представлены профили ДСК кривых для немодифицированного гидроксида циркония и с добавками катионов-модификаторов. Для всех образцов в

температурной области от 100 до 200 °C наблюдался эндотермический эффект, обусловленный удалением влаги и процессом дегидратации с общей потерей массы 15-20 %. Для гидроксида циркония, не содержащего добавок, на кривой ДСК, кроме указанного низкотемпературного эндоэффекта, фиксировался четко выраженный экзотермический эффект без изменения массы при температуре 444 °C, что связано с процессом кристаллизации оксидной фазы. Модифицирование гидроксида циркония катионами Y и Sc приводит к увеличению температуры кристаллизации на 8-10 °C по сравнению с немодифицированным образцом (рисунок 18). При введении катионов La наблюдалось значительное (на 180 °C) повышение температуры кристаллизации независимо от типа прекурсора лантана, используемого при осаждении Zr-La гидроксида.

Рентгеноструктурный анализ. По данным рентгеновской дифракции при термической обработке немодифицированного гидроксида при 600 и 900 °C формируется, в основном, моноклинная форма ZrO₂, доля тетрагональной формы составляет 10-12 отн.%. При введении катионов модификаторов (Sc, Y, La) фазовый формирования независимо OT температуры представлен Me^{3+} катионов метастабильной преимущественно твердым раствором тетрагональной модификации (рисунок 19) [25]. Размер кристаллитов t-ZrO₂, сформированного при 600 °C, практически не зависит от типа катиона-модификатора и составляет 12-15 нм. С ростом температуры до 900 °C размер кристаллитов возрастает в последовательности: ZrLa10 (17-20 нм) <ZrY10 (27 нм) <ZrSc10 (42 нм).

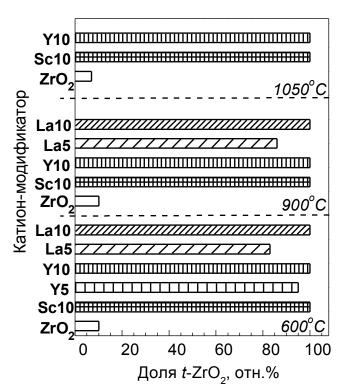


Рисунок 19 - Доля фазы твердого раствора на основе метастабильного диоксида циркония, полученного прокаливанием модифицированного гидроксида при 600, 900 и 1050 °C.

Модифицирование Zr-Me гидроксидных образцов вольфрамат-анионами с последующей термической обработкой не приводит к существенному изменению

фазового состава и размера кристаллитов образующихся модификаций диоксида циркония.

 $^{*)}$ Съёмку дифрактограмм проводили в лаборатории рентгеновских и спектральных методов анализа (н.с. Бондаренко Г.Н.), съёмку кривых ДСК - в лаборатории процессов синтеза и превращения углеводородов (н.с. к.х.н. Фетисова О.Ю.)

Выводы по этапу: Разработаны методики синтеза и получены образцы наноразмерных оксидных систем на основе диоксида циркония, модифицированного катионами La, Y, Sc и вольфрамат-анионами.

Предложен безградиентный способ синтеза поликомпонентных гидроксидных предшественников оксидных фаз, позволяющий сформировать при термической обработке фазовооднородые образцы твердых растворов на основе метастабильных модификаций диоксида циркония.

Этап 8. Изучение химического состава и структурных свойств поверхности объема наноструктурированных углеродных материалов, полученных Ответственный исполнитель и3 угольного сырья. д.х.н. П.Н. Кузнецов

Углеродные материалы широко используются в различных областях техники: в приготовлении сорбентов широкого назначения, носителей катализаторов, ионообменников, наполнителей при приготовлении композитных материалов, других изделий, в качестве сырья для технологической переработки с получением различных химических веществ и энергии. Эффективность их использования во многом определяется химическим составом, структурными свойствами поверхности и объема. Ранее нами было установлено [26,27], что реакционная способность буроугольных карбонизатов в процессах паровой газификации и окислительной деструкции в большой степени зависит от содержания в них соединений железа, кальция и других щелочноземельных элементов.

Целью настоящего этапа являлось изучение состава функциональных групп, содержащих углерод, кислород, азот, а также форм нахождения кальция и железа на поверхности пористых углеродных материалов, полученных из различных бурых углей, динамики поверхностного состава в ходе термопаровой обработки.

Использовали образцы бурого угля КАБ с содержанием минеральных веществ от 4,2 до 14,8 мас.%. Отдельные образцы подвергали частичной деминерализации обработкой 1,0 N HCl при комнатной температуре в атмосфере азота. Карбонизацию углей осуществляли в кварцевом трубчатом реакторе в потоке азота при температуре при 700 °C. Полученные карбонизаты подвергали газификации с водяным паром в том же реакторе при 700 °C в течение 45 мин.

Приняты следующие обозначения: карбонизаты, полученные из исходных и частично деминерализованных углей, обозначены как Bor_nC и Bor_nAC , а после газификации - как Bor_nCG и Bor_nACG , соответственно.

Результаты и обсуждение

В зольной части углей, помимо основных соединений кремния и алюминия, в существенном количестве присутствовали соединения кальция (от 10,7 до 38,1 % в

зависимости от угля). Концентрация Mg была в 4-6 раз меньше, чем Ca, содержание Fe варьировало от 1,6 до 10,9 мас.%. Щелочные металлы (Na и K) присутствовали в очень малых концентрациях (около 0,1 мас.%). При кислотной обработке достигалось практически полное извлечение из углей соединений щелочных металлов, Ca и Mg. Степень извлечения Fe, в зависимости от угля, изменялась от 50 до 90 %.

Полученные из углей карбонизаты имели преимущественно микропористую структуру с удельной поверхностью от 74 до 239 м²/г. Величины степени обгарапосле термопаровой активации-газификации различались от 3 % до 69 % независимо от величины удельной поверхности исходных образцов. Высокую реакционную способность (степень обгара 68,7-53,8 %) проявляли карбонизаты из углей с повышенным содержанием кальция. Пористая структура после активации представлена преимущественно мезопорами с удельной поверхностью до 753 м²/г. Карбонизаты из деминерализованных углей показывали очень низкую степень обгара (не более 6 %), после газификации имели невысокую удельную поверхность и сохраняли микропористое строение.

Концентрационное распределение элементов в углеродных образцах По XPS спектрам на поверхности углеродных образцов в существенном количестве обнаруживались C, O, Si и Ca, а также в незначительном количестве S, N, Fe и Na. В таблице 12 приведены атомные концентрации, нормированные на суммуC(1s)+O(1s)+Ca(2p)+Si(2p)+N(1s)=100%. Из таблицы 12 видно, что газификация приводила к уменьшению поверхностной концентрации углерода и накоплению кислорода, кальция, кремния и железа.

Таблица 12. - Содержание элементов на поверхности карбонизатов до и после газификации по данным XPS

Ognoori	Co. 2400 9/	Ofran 9/	Атомный %					
Образец	Са, мас.%	Обгар, %	С	О	Ca	Si	N	
Bor ₁ C	2,1	0	86,1	11,0	1,4	0,8	0,7	
Bor ₁ CG	2,7	27,8	81,2	14,7	2,1	1,4	0,6	
Bor ₂ C	2,6	0	87,7	9,9	1,0	0,7	0,7	
Bor ₂ CG	7,2	68,7	82,7	13,3	2,5	0,9	0,6	
Bor ₃ C	2,5	0	82,2	14,3	2,0	1,5	0,7	
Bor ₃ CG	4,3	53,8	77,0	17,8	2,9	3,1	0,8	
Bor ₂ AC	0,01	0	92,7	6,0	0,2	0,6	0,7	
Bor ₃ AC	0,03	0	87,1	8,2	-	2,1	0,9	
Bor ₃ ACG	0,03	5,9	90,0	7,9	_	1,5	0,5	

Концентрация азота несколько уменьшалась, однако атомное отношение N/C почти не изменялось, т.е. удаление азотсодержащих групп с поверхности при газификации происходило синхронно с углеродными.

При сопоставлении данных XPS и химического анализа установлена повышенная концентрация кальция на поверхности углеродных образцов в сравнении с объемом (таблица 13), что может быть обусловлено склонностью его соединений локализоваться преимущественно на поверхности и/или их более высокой

дисперсностью по сравнению с дисперсностью углеродистых частиц. Отметим, что, по данным [28], Ва и Sr в тех же условиях концентрировались преимущественно в объеме углеродных частиц.

Таблица 13. - Изменение концентрации кальция на поверхности и в объеме углеродных образцов в ходе паровой газификации

Образец	Обгар, %	Отношение Са/С ат.	
		объем	поверхность
Bor ₁ C	0	0.007	0.016
Bor ₁ CG	27,8	0.011	0.026
Bor ₂ C	0	0.08	0.012
Bor ₂ CG	68,7	0.026	0.033
Bor ₃ C	0	0.010	0.024
Bor ₃ CG	53,8	0.022	0.037

Анализ химических форм элементов на поверхности

Анализ углерод- и кислородсодержащих групп на поверхности углеродных образцов изучали по спектрам C1s и O1s XPS и XANES. В спектрах О 1s XPS и О XANES наблюдали широкие и асимметричные полосы в области от 530 до 536 эВ, характерной для различных соединений кислорода как в органических, так и минеральных веществах, что затрудняло их идентификацию. Ниже приведены данные по содержанию кислородсодержащих функциональных групп, полученных из спектров C1s XPS, в которых положение пика C1s чувствительно к типу связанного с ним кислорода. Типичные С 1s XPS спектры (рисунок 20) показывали широкие полосы (максимум при 284,7±0,2 эВ) с асимметрией в сторону более высоких энергий, обусловленной связями с кислородом. Путем разложения на отдельные Гаусс-Лоренцевские составляющие было установлено, что атомы углерода на карбонизатов поверхности находились в основном (65-71 %) «графитоподобных» структур. На углерод, связанный с кислородом, приходилось от 29 до 38 %. На поверхности карбонизатов и газификатов из исходных углей в заметном количестве (4-6 %) присутствовали также карбонатные группы.

Обработка паром при 700 °C сопровождалась существенным уменьшением «графитоподобного» углерода (С) и накоплением кислородсодержащих групп – карбонатных (СООМе), эфирных и гидроксильных (ОН) и карбоксильных (СООН) (рисунок 21). При этом состав поверхности частично деминерализованных карбонизатов, отличавшихся очень низкой активностью, оставался практически неизменным.

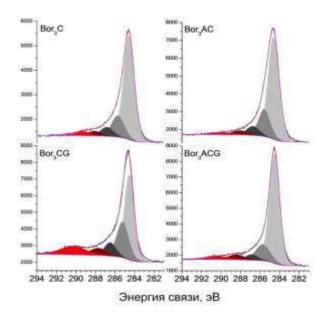


Рисунок 20- Спектры C 1s XPS для исходных и соответствующих газифицированных карбонизатов.

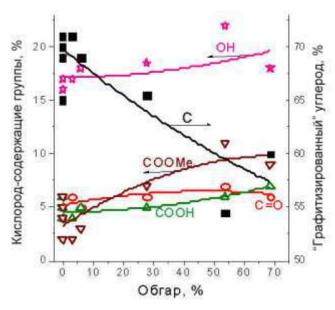


Рисунок 21 - Изменение в распределении углеродных и углерод-кислородных групп на поверхности различных карбонизатов в зависимости от степени обгара при паровой газификации.

Азотсодержащие группы определяли по спектрам N 1s XPS. Отнесение полос производили согласно [29,30]. Было установлено, что азотсодержащие группы на поверхности карбонизатов представлены преимущественно (51-65)%) шестичленными ароматическими пиридиновыми циклами (N₁ группы, энергия связи $398,7\pm0,2$ eV) и пятичленными ароматическими пиррольными циклами и/или циклами пиридонового типа, где пиридиновый атом азота связан с кислородсодержащим заместителем (N₂ группы, энергия связи 400,3±0,2). В карбонизатах из исходных углей в небольшом количестве присутствовали также азотсодержащие циклы в центре графенового слоя (N_3 группы, энергия связи $401,4 \pm 0,2$ эВ). Последние в ходе паровой обработки превращались в структуры с окисленным азотом (N₄ группы, энергия связи 402-404 эВ). Кроме того, наблюдалось частичное превращение N_2 и N_3 групп с образованием дополнительных N_1 пиридиновых групп. На поверхности деминерализованных образцов присутствовали лишь N_1 и N_2 группы, последние в ходе газификации частично превращались в N_1 группы.

Kanbuuŭcodepжauue частицы. Спектры Са 2р XPS показывали дублетные пики $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, характерные для оксида, карбоната, сульфата кальция. Химическую природу кальцийсодержащих частиц удалось выявить по спектрам Са XANES, которые отличаются повышенной чувствительностью к координационному окружению. Из Са XANES спектров на рисунке 22видно, что частично газифицированный карбонизат (кривая Bor_2CG) имеет два отчетливо выраженных дуплета, которые характерны для кальцита [31]. В отличие от этого, в спектре для негазифицированного карбонизата поглощение на низкоэнергетической стороне основных пиков L_2 и L_3 (кривая Bor_2C) проявляется в виде слабо заметного плеча, что характерно для арагонита, где кальций имеет более высокое координационное число (9), чем в кальците (6) [31]. Арагонит, как известно, относительно нестабилен и

склонен к полиморфному переходу в кальцит. Было сделано предположение, что его стабилизация на поверхности негазифицированных карбонизатов может быть обусловлена химическим связыванием с углерод-кислородными функциональными группами, аналогично тому, как это имеет место в природных биоминеральных системах, где взаимодействие между макромолекулами и образующимися в органоминеральной среде неорганическими частицами обеспечивает стабилизацию нанодисперсных и метастабильных оксидов, сульфидов, карбонатов [32]. В условиях газификации действие паров воды приводило к гидролизу межфазных связей, что сопровождалось полиморфным переходом арагонита в кальцит.

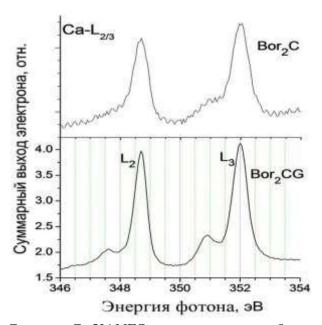


Рисунок 22 - Спектры Ca XANES для исходного карбонизата (Bor2C) и после реакции с паром (Bor2CG).

<u>Железосодержащие частицы</u>. В спектрах Fe XANES для углеродных образцов наблюдали хорошо выраженный пик при 708,5 эВ со слабым плечом при 707,0 эВ.

Из анализа полученных данных сделан вывод, что соединения железа на поверхности изученных карбонизатов представлены в основном нанодисперсным оксидом FeO (возможно Fe_3O_4).

В небольшом количестве присутствовали также частицы металлического железа или, возможно, карбида. По спектрам Fe XANES не наблюдалось заметного изменения состояния железа в ходе газификации.

 $^{*)}$ Исследование методами XPS и XANES выполнено совместно с д.х.н. Θ .Л. Михлиным.

Выводы по этапу: Методами химического анализа, рентгеновской дифракции и методами XPS и XANES изучен элементный состав, химические формы углерода, кислород- и азотсодержащих функциональных групп, а также формы нахождения кальция и железа на поверхности микро- и мезопористых пористых углеродных материалов, полученных из бурых углей с разным содержанием минеральных

веществ. Установлено, что нативный кальций в полученных карбонизированных образцах углей локализуется преимущественно на углеродной поверхности в виде нанодисперсных частиц карбоната арагонитной модификации. При термопаровой обработке арагонитные частицы претерпевают полиморфный переход в нанодисперсную форму кальцита. Установлена динамика функционального состава поверхности карбонизированных углей в ходе термопаровой газификации.

Этап 9. Исследование геохимических фазовых состояний цветных и благородных металлов техногенных отходов. Ответственный исполнитель д.т.н. А.Г. Михайлов

Фильтрационный массоперенос цветных и благородных металлов в массиве при восходящем капиллярном движении водных растворов привносит изменения в геохимические фазовые состояния металлов в материале хвостов обогащения полиметаллических руд Норильского промышленного узла. Представлены изменения геохимических фазовых состояний закономерности процессе длительного экспериментального периода фильтрационной миграции цветных и благородных металлов. Изучено геохимическое фазовое смещение цветных и благородных металлов.

Материал отходов флотационного обогащения лежалых хвостов медно-никелевых руд Норильского промышленного узла в исходном состоянии имеет следующее распределение содержания цветных и благородных металлов (рисунок 23).

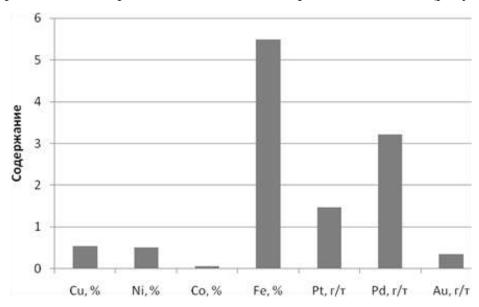


Рисунок 23 - Содержание цветных и благородных металлов в исходной пробе.

Массоперенос и фильтрационные возможности растворов на водной основе в миграции цветных и благородных металлов связаны с потенциалами растворимых геохимических фазовых состояний для возможного их фазового перехода.

В совокупном замкнутом объеме реального техногенного объекта суммарные изменения содержаний цветных и благородных металлов вряд ли возможны. Отмечены лишь локальные смещения минералообразования. Эти процессы в условиях гипергенеза происходят постоянно с разной интенсивностью, как правило, волнообразно. Литературные данные также подтверждают эпизодические и,

зачастую, высокоскоростные гипергенные масштабные преобразования техногенных массивов. Экспериментальные исследования фильтрационного капиллярного движения водных растворов подтвердили геохимические изменения первичных минералов руд цветных металлов и позволили определить ряд важных параметров. Подтверждено, что в результате хранения без присутствия фильтрационных процессов интенсивному гипергенезу подвержены руды приповерхностного слоя аэрации. Нижние горизонты в условиях обводненности массивов геохимическому выветриванию подвержены в значительно меньшей степени. Окисление протекает в течение достаточно длительного периода. Наложение постоянно направленной рН-нейтральных, фильтрации даже водных, растворов обусловливает интенсификацию гипергенных процессов. Направленность фильтрационных потоков предопределит направленное смещение концентраций контролируемых элементов цветных и благородных металлов в условиях интенсификации процессов гипергенеза. Длительные экспериментальные исследования подтвердили эти предположения. В условиях материала отходов флотационного обогащения полиметаллических руд гипергенез ведет в основном к образованию сульфатов, карбонатов и гидрооксидов. Формируемый набор техногенных минералов на основе гипергенгеза сплошных и вкрапленных руд Октябрьского месторождения Норильского промышленного узла является ожидаемым, вследствие превалирующих процессов окисления при хранении в приповерхностой зоне. Фильтрационные процессы лишь интенсифицируют эти преобразования. Оценка миграционного потенциала цветных и благородных металлов в массиве отходов может служить важным параметром выветривания. С этой целью в ходе экспериментов контролировались геохимические фазовые характеристики элементов как во времени, так и по высоте экспериментального массива. Для каждого состава, исходных первичных минералов и технологических преобразований является уникальным. Он определяется такими факторами, как условия, характер и кинетика геохимического взаимодействия, состав первичных протекания минералов, применяемые реагентные режимы технологической обработки при обогащении что свидетельствует о сложности распознавания физико-химических процессов выветривания, происходящих в массивах хвостов обогатительных фабрик. В связи с потенциальным расширением миграционной возможности элементов цветных и благородных металлов был изучен мобилизационный потенциал цветных и благородных металлов в условиях направленного фильтрационного движения водных потоков сравнении co слабокислыми растворами сульфитных (лигносульфонатов) В массиве лежалых хвостов обогащения. Фильтрация осуществлялась в вертикальной колонне с направлением восходящим движения фильтрационного потока. Высота колонны составляет 1,1 м и оборудована промежуточными отводами (на уровнях 17, 40, 63 см). Рабочий исходный раствор подается в колонну снизу и после фильтрации продукционный раствор удаляется из процесса. Опробование осуществлялось ежедневно по всем точкам пробоотбора с определением химического состава. В растворе контролировали содержание Cu, Ni, Co, Fe, Mg, Pt, Pd, Au. Для определения фазового состава минеральных форм проводился геохимический анализ в начале и в конце каждого этапа.

Минералогический анализ исходного материала показал, что сульфиды цветных металлов составляют 60-70%, а в оксидных фазах - до 15-20%. Золото (~ 87%) и платина (~ 19%) представлены органическими формами, основная часть платины (~ 45%) связана с оксидами железа и марганца, палладий (~ 61%) связан с сульфидными минералами. Экспериментально установлен переход цветных и благородных металлов из лежалых хвостов в водорастворимую обменную фазу. Благородные металлы переходят в обменную фазу интенсивнее, чем медь, никель, кобальт, что соответствует ранее полученным результатам. Отмечено содержание в растворе золота и платины – до 0,0006 мг/л, палладия – до 0,018 мг/л. Максимальное содержание Au в растворе достигло на 5 – 7-й день активации, Pt и Pd – на 2 – 3-й день. В дальнейшем концентрация компонентов в растворе снижалась линейно ~ 1 -1,5 % в сутки. Невысокое содержание в растворе ионов меди, кобальта и никеля, мг/л: Си до 1,8, Со до 0,11, Ni до 4,1 объясняется тем, что они находятся в исходном материале в наименее растворимой форме в виде сульфидов. Это препятствует их интенсивному перераспределению. В практически нейтральной водной фазе минеральной среды миграционные формы меди, никеля и кобальта очень низкие. Выявлено, что с увеличением времени фильтрации через слой хвостов происходит возрастание содержания меди, кобальта и никеля в растворе, которое коррелирует с содержанием железа в растворе. Это свидетельствует о том, что цветные металлы адсорбируются на соединениях железа, например, на его гидроксидах (в большем количестве медь и кобальт, в меньшем - никель) и переходят в раствор по мере разложения железосодержащих минералов пирротина и халькопирита и выделения в раствор соединений железа. Подтверждением этому служит достаточно активный переход геохимических фаз в течение времени экспериментов. Соотношение фаз геохимического анализа металлов в разных стадиях длительного эксперимента соответственно отличается друг от друга (рисунки 24, 25).

Фазовая доля сульфидов цветных металлов и кристаллических оксидов железа и марганца при водной фильтрации (нейтральная рН) возросла в 1,2-2,5 раза. При водной восходящей фильтрации происходит вымывание из массива и удаление водорастворимых карбонатных, сульфатных и органических соединений. За весь контролируемый период проведения экспериментальных исследований произведено выщелачивание водорастворимых соединений цветных металлов в совокупном объеме выше, как показывают расчеты, исходных содержаний в массиве.

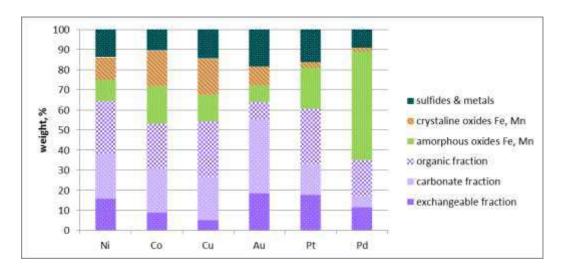


Рисунок 24 - Исходное распределение фазового геохимического состава цветных и благородных металлов в лежалых флотационных отходах Норильского промышленного узла.

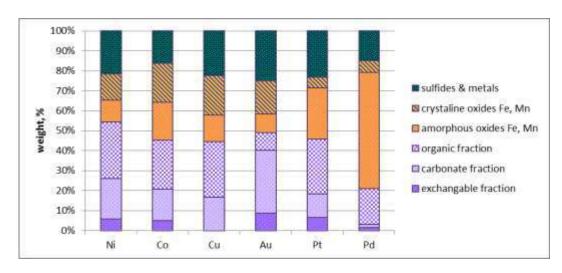


Рисунок 25 - Распределение фазового геохимического состава цветных и благородных металлов в лежалых флотационных отходах Норильского промышленного узла после 18 месяцев водной фильтрации.

К концу эксперимента содержание водорастворимых фаз цветных металлов стало минимальным, но все геохимические фазы в материале присутствуют. Расчеты, основанные на среднем содержании в растворе, скорости фильтрационного потока и времени процесса непрерывной фильтрации, показывают, что количественно было извлечено водорастворимых соединений цветных металлов больше исходного для Cu на 30-35%, для Co и Ni-25-28%. Это свидетельствует о наличии в массиве процессов гипергенеза, причем его интенсивность коррелирует с параметрами фильтрационного водного потока.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать обоснованные предположения о протекающих в процессе гипергенеза переходах геохимических фазовых состояний цветных и благородных металлов при водной фильтрации, причем интенсивность геохимических преобразований зависит от скорости фильтрационного потока. За период эксперимента в 4 месяца в водорастворимые фазовые состояния перешли 25 – 35% цветных металлов.

Заключение

- 1. Изучено образование в водных растворах H_2PtCl_6 - Na_2S и H_2PdCl_4 - Na_2S и взаимодействие с поверхностью пирографита и оксидов металлов интермедиатов и наночастиц сульфидов платины и палладия. При действии на гексахлороплатинат сульфид-ионов образуются 100-200 нм интермедиаты, в которых Pt имеет степени окисления +2 и +4 и координационное число 6, связанные с серой в полисульфидной (около 70-75%) и дисульфидной форме. Со временем соотношение S/Pt уменьшается до 2, а доля Pt(IV) до 20%; золь устойчив от 5-6 ч до нескольких суток, затем постепенно выпадает осадок аморфного сульфида платины. Палладий быстро образует наночастицы, близкие по составу к PdS_2 , где практически полностью связан с моносульфидными анионами. Наибольшее количество Pt и Pd закрепляется на оксидах CuO и TiO_2 , и, как правило, оно выше для состаренных золей. Взаимодействие продуктов с CuO приводит к сульфидированию подложки и, повидимому, ускоренному восстановлению Pt(IV) и полисульфидных лигандов. Поверхностные продукты иммобилизации из сульфидных палладиевых сред имеют повышенное содержание S и дисульфидных групп, снижающиеся при старении золей.
- 2. Установлено существенное повышение извлечения и селективности экстракции хлорида скандия трибутилфосфатом в присутствии молекулярного йода. В ряду из 35 металлов скандий по экстрагируемости в изученной системе уступает лишь железу(3+) и галлию(3+), что создает широкие перспективы практического использования процесса для извлечения скандия из растворов солянокислого выщелачивания минерального сырья. Установлена значительная электролитическая диссоциация образующихся комплексных хлоридов скандия с ТБФ и йодом в органической фазе Оценены составы образующихся продуктов и концентрационная константа экстракции хлорида скандия.
- 3. Изучена экстракция хлоридов и нитратов РЗМ смесями бинарных экстрагентов на основе диалкилфосфатов-, диалкилфосфинатов-, диалкилфосфонатов-, и карбоксилатов- алкиламинов (вторичных и третичных). Установлено образование сольватов бинарных экстрагентов с образующимися при экстракции солями РЗМ органических кислот. Соответственно, при извлечении солей РЗМ смесями бинарных экстрагентов один из экстрагентов (с меньшими значениями DLn) может выступать как сольватирующий компонент, вследствие чего проявляются синергетические эффекты различной направленности. Это позволяет в широком диапазоне изменять экстракционные параметры систем, важные для их практического применения: растворимость продуктов экстракции в органической фазе, селективность извлечения РЗМ, экстракционную емкость, коэффициенты и форму изотерм межфазного распределения.
- 4. Впервые исследована экстракция серебра из хлоридных растворов растворами дисульфида бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты [L] в присутствии различных протонодонорных добавок (HR). Введение добавок во всех изученных случаях приводило к возрастанию экстракции, что обусловлено образованием в органической фазе комплексного соединения состава [AgCl·HR·2L]. По величине синергетического эффекта добавки располагаются в ряду: пара-трет-

бутилфенол > каприловая кислота > Versatic 10 > 2,6-диметилфенол > n-октиловый спирт > ди-орто-трет-бутилфенол. Определены оптимальные условия для экстракционного извлечения серебра в этих системах.

- 5. Получены новые экспериментальные данные по автоклавному обогащению платиновых концентратов, содержащих упорную форму оксида палладия. Установлено, что при автоклавной обработке в щелочных растворах формиата натрия происходит восстановление устойчивой модификации оксида палладия, что существенно улучшает показатели вскрытия концентрата при гидрохлорировании. Показано, что с ростом температуры увеличивается скорость восстановления, и улучшаются показатели отделения твердой фазы от раствора.
- 6. Разработан способ получения двухкомпонентной оксидной системы феррита железа и гадолиния, основанный на анионообменном осаждении металлов с образованием прекурсоров, имеющих гомогенный характер распределения в исходной матрице, что обеспечивает значительное снижение температуры твердофазной реакции и формирование однофазных материалов.
- 7. Разработаны методики синтеза и получены образцы наноразмерных оксидных систем на основе диоксида циркония, модифицированного катионами La, Y, Sc и вольфрамат-анионами. Предложен безградиентный способ синтеза поликомпонентных гидроксидных предшественников оксидных фаз, позволяющий сформировать при термической обработке фазовооднородые образцы твердых растворов на основе метастабильных модификаций диоксида циркония.
- 8. Получены новые данные по элементному составу и формам нахождения углерода, кислорода, азота, кальция и железа на поверхности пористых карбонизированных углей с разным содержанием минеральных веществ. Определена активность карбонизатов и динамика поверхностного состава при термопаровой газификации.
- 9. Изучены геохимические преобразования сульфидов цветных металлов в условиях гипергенеза при восходящем капиллярном фильтрационном потоке рН- нейтральных водных растворов. Определена кинетика перехода сульфидов в обменные, карбонатные и органические формы.

Список использованной литературы

- 1. Патент РФ №2590550. Способ извлечения скандия из хлоридных растворов. Авт.:Кузьмин В.И. , Кузьмина А.А. Опубл. 10.07.2016. Бюл. № 19.
- 2. Патент РФ № 2399687. Способ извлечения серебра из концентрированных хлоридных растворов. Авт.:НаторхинМ.И., ГаршинА.П. Опубл. 20.09.2010. Бюл. № 26.
- 3. Capela, R.S.; Paiva, A.R. Extraction of silver from concentrated chloride solutions: use of tri-n-butyl and tri-n-octylphosphine sulphides. // In *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference*, ISEC'02. Cape Town, South Africa, May 17–21, 2002; Johannesburg, South Africa, 2002. V. 1. P. 335–340.
- 4. ГригорьеваН.А., Флейтлих И.Ю. Экстракция серебра из хлоридных растворов нейтральными фосфортиосодержащими реагентами // Сборник докладов IX международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск, Россия, 12-15 сентября, 2017. С. 1380-1381.
- 5. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Часть 1. // M.: Mup.- 1969. 298 с.

- 6. Гинзбург С. И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. // М.: Наука. 1972. 617 с.
- 7. Патент РФ № 2180008. Способ переработки концентрата благородных металлов. Авт.:Ефимов В.Н., Короленко В.В., Шамов В.Н. и др. Опубл. 27.02.2002. Бюл. № 6.
- 8. Сидоренко Ю.А., Ефимов В.Н. // Цветные металлы. 1996. №5. С. 73-77.
- 9. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.2. // М.: Мир. 1966. С. 364. (Remy H. Lerbuch der Anorganiscen Chemie. 1961).
- 10. Kravchuk L. S., Valieva S. V., Zaretskii M. V. The 2 States Of Palladium Oxido In Pd Alumina Catalyst // Reaction kinetics and catalysis letters. − 1981. −V. 18. − № 1-2. − C. 95-99.
- 11.Belousov O.V.; Belousov N.V.; Ryumin A.I., Borisov R.V. Behavior of platinum metal concentrates under autoclave conditions // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. I. 1. P. 31-34
- 12.Белоусов О. В., Дорохова Л.И., Чмышкова Т.И., Жижаев А.М. Автоклавное окислительное вскрытие геологических проб золотосодержащих руд // Цветные металлы. -2005. № 3. С. 13-15.
- 13. Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов // Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2009. Т. 1-3.
- 14. Тимошенко Э.М., Корсунский В.И., Кубасов В.Л. // Цветные металлы. 1996. №4. С. 16-18.
- 15.Заражевский В.И., Гребнев В.В., Фесик Е.В., Мальчиков Г.Д. // ЖОХ. 2008. Т.78. № 11. С.1761–1763. (Zarazhevskii V.I., Grebnev V.V., Fesik E.F., Malchikov G.D. // Russ. J. General Chemistry. 2008. Т. 78. № 11. С. 1997-1999).
- 16.Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V. et al. // Langmuir.-2011.-V.27. Is. 18. P. 11697–11703.
- 17. ChengZh., H. Yang, L. Yu. Saturation magnetic properties of $Y_{3-x}Re_xFe_5O_{12}(Re: Gd, Dy, Nd, Sm and La)$ nanoparticles grown by a sol–gel method // J. Mater Sci: Mater Electron. 2008. V. 19. P. 442–447.
- 18. Kimura T., Takizawa H., Uheda K., Shimada M. Microwave synthesis of yttrium iron garnet powder // Journal of the American ceramic society. 1998. V. 81. Is. 1. P. 2961-2964.
- 19.Kefeni K.K., Msagati T.A.M., Mamba B.B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterization and applications in electronic device. // Mater. Sci. Eng. B 215. -2017.
- 20. Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия математика. -2010. -T. 1. № 1. С. 26-36.
- 21.Иванов А.В., Кустов Л.М. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов // Росс.хим. журнал. 2000. № XLIV. С. 21-51.
- 22. Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Kovalchuk V.I., Mikhlin Y.L. Bulk and surface characterization and isomerization activity of $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ catalysts of different preparations // React. Kinet. Mechan. Catal. -2014. -V. 113. -P. 69-84.
- 23.Bakiz B., Guinneton F., Arab M., Benlhachemi A., Gavarria J.R. Elaboration, characterization of LaOHCO₃, La₂O₂CO₃ and La₂O₃ phases and their gas solid interactions with CH₄ and CO gases // M. J. Condensed matter. -2010. V. 12. N = 1. P. 60-67.
- 24. Yamamoto O., Takeda Y., Kanno R., Fushimi M. Thermal decomposition and electrical conductivity of $M(OH)_3$ and MOOH (M = Y, Lanthanide) // Solid State Ionics. -1985. V. 17. -P. 107-114.
- 25.Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Бондаренко Г.Н., Фетисова О.Ю., Кузнецов П.Н. Исследование влияния промоторов на термохимические превращения гидроксида циркония // Стекло и керамика. 2017. №11. С. 18-23.
- 26.Kuznetsov P.N., Kolesnikova S.M., Kuznetsova L.I. Steam gasification of different brown coals catalysed by the naturally occurring calcium species // Int. J. Clean Coal Energy. 2013. V.2. P. 1-11.
- 27. Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Mikhlin Y.L. Chemical forms and distribution of naturally occurring calcium in brown coal chars // Fuel. 2015. V.162. P. 207-210.

- 28.Matsuoka K., Yamashita T., Kuramoto K., Suzuki Y., Takaya A., Tomita A. Transformation of alkali and alkaline earth metals in low rank coal during gasification // Fuel. 2008. V.87. P. 885-893.
- 29.Pels J R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q., Thomas K.M. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis//Carbon.–1995.–V.33.–P.1641-1653.
- 30.Kelemen S.R., Gorbaty M.L., Kwiatek P.J. Quantification of Nitrogen Forms in Argonne Premium Coals // J. Energy Fuels. 1994. V.8. P. 896-906.
- 31.Brandes J.A., S. Wirick, C. Jacobsen. Carbon K-edge spectra of carbonate minerals # J. Synchrotron Radiat. -2010.-V.17.-P.676-682.
- 32.Benzerara K., Menguy N., López-García P., Yoon T.-H., Kazmierczak J., Tyliszczak T., Guyot F., Brown Jr. G. E. Nanoscale detection of organic signatures in carbonate microbialites // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2006. V.103. P. 9440-9445.

<u>Программа ФНИ, пункт V.46</u> Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо-и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Программа СО РАН V.46.4</u> Развитие физико-химических основ глубокой переработки возобновляемого органического сырья, включая древесину, торф и сапропели, в востребованные химические вещества и функциональные материалы

<u>Проект V.46.4.2</u> Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства.

№ гос.рег. АААА-А17-117021310219-4 № ИСГЗ ФАНО 0356-2016-0505 № ИКРБС АААА-Б18-218021390016-3

Научный руководитель проекта: д.х.н. Н.В. Чесноков

Осина обыкновенная (Populustremula L.) является одним из широко распространенных видов лиственных пород деревьев Сибири, на долю коры в биомассе дерева приходится около 13-16 мас. %. Накопленные литературные данные свидетельствуют о значительных отличиях в химическом и элементном составе коры и древесины осины. Кора в отличие от древесины имеет более высокое содержание лигнина, пониженное (в несколько раз) содержание целлюлозы и обогащена экстрактивными соединениями, дубильными веществами и микроэлементами.

Одним из направлений утилизации отходов лесозаготовки и переработки древесины является производство нанопористых углеродных сорбентов (НУС). В настоящее время возрастает интерес к получению углеродных сорбентов, способных эффективно адсорбировать пары углеводородов и проявлять молекулярно-ситовые свойства при разделении газовых смесей [1–4]. Для получения нанопористых углеродных сорбентов более эффективны методы химической активации исходного сырья, которые основаны на введении в сырье химических добавок с последующей карбонизацией в инертной среде. В качестве химических промоторов используют такие соединения, как H₃PO₄, карбонаты или гидроксиды и оксиды щелочных металлов и др. [5–8]. При повышенной температуре в процессе карбонизации промоторы способствуют удалению кислорода и других гетероатомов из сырья и развитию пористой структуры углеродного материала. На формирование структуры и сорбционных свойств пористых углеродных материалов в процессе химической

активации влияют такие факторы, как природа и количество химического реагента, характеристики исходного сырья. В тоже время в литературе имеются ограниченные сведения о сравнительном влиянии указанных факторов на строение и свойства НУС, получаемых при химической активации основных компонентов древесного сырья – древесины и коры [9–11].

Актуальной областью применения сорбентов на основе лигноцеллюлозного сырья является энтеросорбция, используемая в медицине и ветеринарии для удаления токсинов различной природы [10,11]. В районах со сложной техногенной обстановкой применение энтеросорбентов вносит важный вклад в обеспечение безопасной жизнедеятельности человека и животных. Следует отметить, что масштабное применение энтеросорбентов в ветеринарии во многом зависит от их стоимости. Поэтому целесообразно расширять сырьевую базу для получения энтеросорбентов за счет привлечения доступных и дешевых материалов. В литературе описаны свойства энтеросорбентов на основе разных видов биомассы – сфагнового мха, торфа и др. [12,13]. Древесные отходы являются наиболее распространенным сырьем на территории России. Ранее в ИХХТ СО РАН был разработан способ получения энтеросорбентов из коры и луба берёзы, которые по своим сорбционным свойствам не уступают промышленным аналогам из гидролизного лигнина [14,15]. Важно отметить, что процесс обработки коры березы сходен с технологией получения «Полифепана», что существенно упрощает внедрение результатов разработки на предприятиях по выпуску энтеросорбентов из гидролизного лигнина. Учитывая отходов древесной коры, представляет интерес разработанный способ для получения энтеросорбентов на основе сырья другой природы, например, из коры осины.

Целлюлозосодержащие материалы, в частности и отходы древесной коры, являются дешевым и доступным сырьем для получения пористых носителей, на основе которых могут быть созданы композитные материалы с различными свойствами. Большой интерес представляют карбамидсодержащие сорбенты на основе различных отходов биомассы (древесные опилки, льнотреста и др.), способные эффективно поглощать формальдегид очистке И аммиак при вентиляционных выбросов ряда производств. Такие материалы характеризуются высокой сорбционной активностью в отношении ряда металлов (цинка, железа, хрома, кадмия и др.), что определяет их потенциал и в процессах очистки сточных вод [16,17].

В литературе описаны азотсодержащие удобрения на основе березовой коры и древесины различных пород, обладающие эффектом пролонгированного действия [18,19]. Такие удобрения имеют огромное значение для решения комплекса экологических проблем в аграрной области. Эффективность применения карбамидсодержащих материалов, особенно в условиях контакта с водными средами, зависит от их устойчивости к вымыванию мочевины водой. Одним из способов

водостойкости повышения является перевод активного компонента В малорастворимую форму. Этот способы традиционно используются в практике получения нанесенных катализаторов. Как известно, на перевод вещества в менее растворимое соединение большое влияние оказывают физико-химические свойства применяемого пористого носителя [20]. В зависимости от своей природы, древесные материалы, применяемые для нанесения активных компонентов, имеют различную капиллярно-пористую структуру и содержат различные функциональные группы. Это существенное влияние водостойкость так же оказывает на получаемых биокомпозитных материалов и, в частности, удобрений [18]. Поэтому разработка способа получения органоминерального удобрения с заданными свойствами на пористом носителе из коры осины является актуальной задачей.

Синтез новых полимеров из возобновляемого растительного сырья – интенсивно развивающаяся область исследований. В 2015-2016 гг. впервые синтезированы продукты альдольной и кротоновой конденсации левулиновой кислоты, левулиновой кислоты и ангеликалактона [21], продукты взаимодействия левулиновой кислоты и фурфурола состава 1:1 [22] и 1:2 [23]. Образование полимера взаимодействием левулиновой кислоты и фуранальдегида в водно-щелочной среде (реакция Михаэля) описано в [24].

Цель работы: разработка новых методов получения из древесины и коры осины пористых материалов для охраны окружающей среды, медицины и ветеринарии, органоминеральных удобрений пролонгированного действия, биодеградируемых сополимеров на основе древесных полисахаридов, изучение строения и свойств получаемых сорбентов, удобрений и сополимеров.

Результаты и обсуждение

Этап 1. Изучение влияния различных активирующих воздействий на состав и термохимические свойства низкосортной древесины осины

Проведено исследование процесса термического разложения биомассы древесины и коры осины с использованием синхронного термического анализа в инертной (аргон) и окислительной атмосфере (воздух) в температурной области 25—800 °C, который характеризует поведение при термолизе трех основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы: гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, а также отражает вклад экстрактивных и органоминеральных веществ [25].

Профиль кривых потери массы вещества (ТГ, ДТГ) в ходе процесса термической деструкции исследованных образцов коры и древесины в атмосфере аргона приведён на рисунке 1. На дифференциальных кривых ДТГ можно условно выделить по четыре температурные области, характеризующие основные стадии терморазложения, сопровождающиеся поэтапной убылью массы вещества с различающейся скоростью.

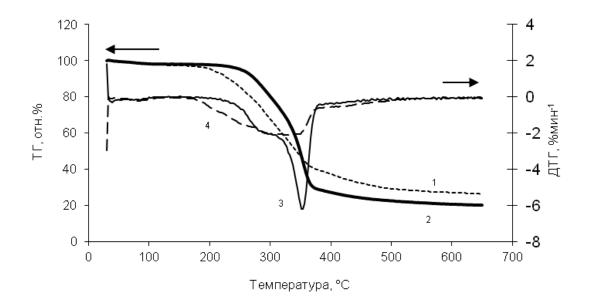


Рисунок 1 — Дериватограммы коры осины — кривые $T\Gamma(1)$, $ДT\Gamma(4)$ и древесины осины — кривые $T\Gamma(2)$ и $ДT\Gamma(3)$, полученные при нагревании образцов в среде аргона

В таблице 1 представлены характеристики основных этапов процесса деструкции древесины и коры осины, оцененные исходя из кривых потери массы (кривые ТГ/ДТГ) и основных этапов (стадий), характеризующихся своими тепловыми эффектами разложения (ДСК).

Таблица 1 – Результаты термогравиметрического изучения в инертной атмосфере древесины и коры осины

	Древесина осины							
No	Диапазон,	T_{max}	ТΓ	ДТГ	ДСК _{тах} , °С	Остаточная		
стадии	T°C					масса, %		
I	30-227	72,4	~3,0	-0,08	73,4	97,04		
II	227-310	255,3	20,9	-1,27	257,2	76,07		
	310-375	352,9	46,8	-3,60	353,7	29,23		
III	375-600	384,0	8.7	-0,46	446,8	20,50		
IV	600-800	-	1,50	-0,04	_	19,0		
			Кора	осины				
I	30-180	80,5	3,4	-0,11	81,5	96,60		
II	180-355	~305	51,6	-1,49	252,4	45,0		
III	355-600	~375	17,3	-0,55	480,0	27,02		
IV	600-800	-	2,3	-0,10	-	24,75		

Примечание: T_{max} -температура максимума на кривой ДТГ, °C; ТГ – потеря массы, % отн.; ДТГ –скорость потери массы в диапазоне, %•мин-1; ДСК $_{max}$ – температура в точке максимума на кривой ДСК, °C.

Начальный этап потери массы вещества, соответствующий, в основном, процессам дегидратации и удаления легколетучих компонентов, подобен для обоих видов изучаемых лигноцеллюлозных объектов растительного происхождения и происходит с невысокой скоростью (~ -0,1% мин-1). Для коры осины терморазложение в интервале температур 30– 180°C сопровождается потерей массы 3,4%, а термодеструкция древесины в диапазоне между 30–227°C (стадия I) приводит к убыли массы около 3%. Трудность описания процесса деструкции биомассы в виде набора отдельных стадий заключается в том, что в классическом виде различные ступени пиролиза не являются четко отличимыми ввиду сложности состава изучаемых объектов и одновременно протекающих реакций разложения компонентов в ходе нагревания [26,27].

При этом известно, что температурные интервалы термической деструкции этих компонентов частично перекрываются [26,28].

Согласно литературным данным [27,29], термическое разложение гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина происходит в преимущественных интервалах 225-325, 305-375 и 250-550°C (± 25 °C), соответственно.

Двухэтапный процесс деструкции древесины на II стадии протекает намного интенсивнее и охватывает интервал между 227°С и 375°С.Значительная потеря массы при термолизе ДО на данной стадии (67,8 % отн.) связана с более высоким содержанием в её составе термически менее стабильных компонентов – гемицеллюлоз и целлюлозы, а также продуктов их превращения [30,31]. Плечо на кривой ДТГ и соответствующие ему точки перегиба при 275 и 310°С (с максимумом при 255,3°С), обнаруженные для древесины осины, вызваны главным образом разложением гемицеллюлоз (рисунок 1, кривая 3), которые легче подвергаются гидролизу и дегидратации, чем другие полисахариды древесины [26,28–30,32]. Этот этап на кривой ДСК рассматривается как совокупность эндотермического и экзотермического процессов [32].

Преимущественное разложение целлюлозы в составе ДО в аргоне ограничивается сравнительно узким интервалом температуры от 310 до 375 °C, обусловленным более высокой степенью упорядоченности структуры, и описывается пиковым значением потери массы при ≈ 353 °C. Средняя скорость убыли массы достигает в этом диапазоне -3,6% мин-1, а потеря массы — 46,9 %. Следует отметить, что температурные максимумы, обнаруживаемые на кривой ДТГ при 352,9 °C и на кривой ДСК при 353,7 °C, практически совпадают. При этом теплота реакции разложения древесины в интервале 310-375 °C составляет -85,2 Дж/г, а скорость потери массы достигает -3,6 % мин-1.

Заключительный IV этап терморазложения древесины осины (при ≥ 600 °C)в атмосфере аргона сопровождается монотонным снижением убыли массы (1,5 % отн.)и образованием углеродного продукта с остаточной массой 19 % вес.

Относительное снижение температуры начала термической деградации коры осины (~180 °C) по сравнению с ДО (227 °C) на II стадии процесса, вероятно, связано с содержанием термически менее стойких компонентов, в том числе, экстрактивных соединений [32,33]. Известно, что экстрактивные вещества и минеральные примеси, в частности, кальций, могут оказывать существенное влияние на основную зону термораспада, смещая её в сторону понижения [34,35].

Как следует из результатов, представленных в обобщенной таблице 2, деградация коры осины в инертной атмосфере описывается в интервале от 180 до 355 °C одним широким пиком на кривой ДТГ (рис. 1, кривая 4) с неявно выраженным максимумом при 305°C. Такое поведение может быть связано с отличающимся составом коры, различным соотношением и степенью взаимодействия основных компонентов и соотнесен, главным образом, с содержанием лигнина и дубильных веществ в биомассе [32]. Размытость и ширина интервала может быть вызвана медленной трансформацией лигнина с образованием мономерных и олигомерных продуктов [25,29,35,36]. Разложение ароматических фракций происходит в ходе вторичных реакций на ІІ и ІІІ стадиях пиролиза, и завершается образованием углеродного остатка массой 24,75 % на заключительном ІV этапе.

Из анализа ДТА изучения следует, что при 300–500 °С происходит формирование фрагментов деструкции в составе как несопряженной, так и сопряженной системы карбонизованного материала [37,38]. Сравнение потери массы вещества при термодеструкции в ходе ДТА со степенью конверсии исходной коры осины в результате карбонизации при определенных температурах (аргон) представлено в таблице 2.

Убыль массы в ТГ экспериментах хорошо соотносится с конечным выходом карбонизованного образца в определенных температурных интервалах, подтверждая, что конверсия лигноцеллюлозного материала при пиролизе коррелирует с термической деградацией основных компонентов в составе коры [28,34,39].

Таблица 2 – Влияние температуры на выход продуктов термопревращения коры осины в среде аргона

Томиополута ОС	Остаточная масса	Выход угля-	Удельная поверхность,
Температура,°С	(% отн.), ТГА	карбонизата, масс. %	$S_{E \ni T}$, M^2/Γ
300	67,05	65,2	≈1
400	36,95	37,2	1,2
500	29,14	30,0	2,9
600	27,01	27,8	10,7
700	25,50	25,8	40,7
800	24,75	25,0	30,6

Температура обработки КО при температурах от 500°С и выше соответствует той стадии карбонизации, когда вслед за удалением всех летучих продуктов терморазложения формируется основная структура угля-карбонизата, соответствующая образованию полукокса [40].

Эффект степени карбонизации коры осины, связывающий температуру с выходом карбонизованного образца, коррелирует с развитием первичной пористости и характеризуется удельной поверхностью, измеренной методом БЭТ. Полученные изучению пористой структуры показали, что образцы карбонизованной при температурах 300-500 °C, имеют слабо развитую удельную поверхность (SБЭТ = 1-3 м2/г). Объяснением этому может служить сложность и конкуренция реакций, вовлеченных при ЭТИХ температурах процесс терморазложения основных полимерных компонентов, каждый из которых вносит вклад в общую пористость [39]. Природа газовой среды, окружающей образец в ходе его нагревания, оказывает существенное влияние на структурные превращения веществ и основные параметры термической деструкции. Результаты ТГА-изучения образцов биомассы осины (ТГ/ДТГ, ДСК) в атмосфере воздуха представлены в таблице 3. Основная зона термического распада и древесины, и коры осины заключена в диапазоне температур от комнатной до 465-520°C и может быть представлена в виде 3-х температурных диапазонов.

Таблица 3 – Характеристика основных параметров термогравиметрического изучения (ТГ/ДТГ, ДСК) древесины и коры осины в среде воздуха

	Древесина осины							
№						Остаточная		
стадии	Диапазон Т, °С	T_{max} , °C	ТΓ	ДТГ	ДСК _{тах}	масса, %		
I	30-235	60,0	3,2	-0,09	71,5	96,8		
II	235-360	318,3	65,2	-2,61	332,0	31,6		
III	360-465	440,0	27,9	-1,33	444,0	3,6		
			Кора осины					
I	30-180	80,5	3,4	-0,11	79,0	96,7		
II	180-355	~305	51,6	-1,49	326,9	45,0		
III	355-520	465,7	39,2	-1,15	472,0	5,7		

ДТГ кривые деструкции ДО в инертной (рис. 1, кривая 3) и воздушной (рис. 2, кривая 3) средах обнаруживают сходство профилей скорости потери массы в интервале температур от комнатной до ~360°С. Это объясняется тем, что термическая деструкция древесины, как в среде аргона, так и воздуха может быть представлена суммой подобных реакций разложения отдельных компонентов, протекающих под действием тепла.

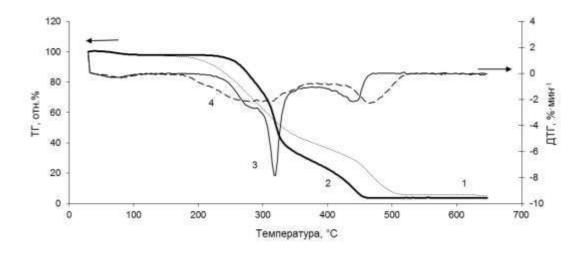


Рисунок 2 – Дериватограммы коры осины – кривые 1, 4 и древесины осины – кривые 2 и 3, соответственно, полученные при нагревании образцов в среде воздуха.

Однако на воздухе процесс разложения углеводов ДО происходит с большей интенсивностью и в более ограниченном температурном диапазоне (235–360 °C). Профиль кривой скорости потери массы описывается узким пиком преимущественного разложения целлюлозы в интервале 280–360 °C с максимумом при 318,3 °C и наличием малоинтенсивного плеча на кривой ДТГ при 280 °C в области разложения гемицеллюлоз. На температурной шкале кроме сдвига максимума разложения на 34,6 °C (318,3 °C против 352,9 °C) изменяется также ширина основного пика разложения, относящегося преимущественно к деструкции целлюлозы. Он сужается до интервала 300-340°C, в котором средняя скорость убыли -4,83 %•мин-1. Высокая симметричность достигает свидетельствует о деструкции целлюлозы как биополимере регулярного строения и может указывать на одинаковую энергию активации, необходимую для разложения близких по строению компонентов – карбогидратов.

Общим для древесины и коры осины является наличие на кривых ДТГ «дополнительного» температурного диапазона окислительной термодеструкции: для ДО между 400 и 465 °C (с максимумом при 440 °C) и при 440–520 °C (максимум при 465,7 °C) – для КО с соответствующими потерями массы 16,72 % и 23,33 %. Двум стадиям терморазложения древесины и коры осины на воздухе, представленным на кривых ДТГ, отвечают по два раздельных пика на кривых ДСК (рис. 3, 1 и 2). Профиль ДСК имеет волнообразный вид с чередованием перекрывающихся тепловых эффектов. Повышение интенсивности пиков на кривых ДСК в атмосфере воздуха по сравнению с аргоном может указывать на интенсификацию процессов теплообмена в порах образца. Наблюдаемые два экстремума с выраженными экзотермическими

эффектами на кривых ДСК коры и древесины осины свидетельствуют о наличие двух основных стадий деструкции: первый пик соотносится с разложением полимерных компонентов биомассы и продуктов их трансформации, а второй, преимущественно, с выгоранием образующегося угля [25].

Исходя из полученной величины суммарного теплового эффекта, определена наибольшая теплота сгорания коры осины (10,4 кДж/г) против 7,7 кДж/г — для древесины.

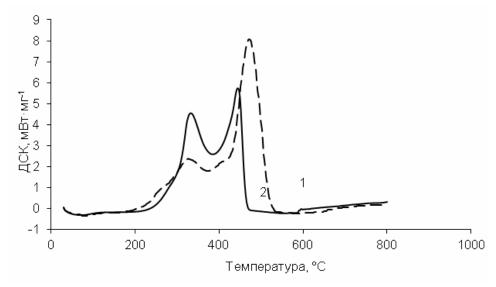


Рисунок 3 – Кривые ДСК для коры (1) и древесины осины (2), полученные в среде воздуха

Основной процесс окислительной термодеструкции коры начинается при более низкой температуре (~180 °C), чем в случае древесины — ~235 °C из-за меньшего содержания целлюлозы. Начальная стадия термического разложения коры осины показывает меньшую интенсивность первого экзоэффекта при температуре 326,9°C в сравнении с древесиной (332 °C). Второй этап термодеструкции, напротив, характеризуется более интенсивным пиком на кривой ДСК для коры при 472°C, чем для древесины (444 °C).

Заключительная III стадия процесса практически является финальной, поскольку завершается разложение всего органического вещества биомассы, включая лигнин, с образованием угольно-минерализованных остатков массой -3,8 для древесины и 4,7% –для коры.

Сравнение главных стадий (II и III) разложения биомассы осины показывает, что процессы деструкции основных структурных компонентов завершаются в воздушной среде в более короткой зоне термораспада, протекают сболее высокой скоростью, сопровождаются убылью массы вещества в двух температурных интервалах. В воздушной среде для коры отмечается сдвиг температуры (~на 40 °C) в сторону понижения максимальной скорости разложения, а для древесины — на 34,6 °C. Наблюдаемые сдвиги максимумов разложения находятся в хорошем соответствии с ранее опубликованными результатами по терморазложению других видов биомассы.

С повышением температуры до 600-700 °C, способствующей завершению стадии термической трансформации отдельных компонентов и структурной

реорганизации карбонизованного остатка с образованием значительного числа пор, значение SБЭТ возрастает до 40,7 м2/г. Последующее снижение удельной поверхности при 800°С до 30 м2/г происходит из-за усадки и сжатия пористой структуры вследствие деградации и разрушения стенок пор [32]. Как следует, в выбранных экспериментальных условиях наиболее заметное развитие пористости в углеродном продукте из коры происходит при степенях конверсии 72–74%, что может иметь определяющее значение для дальнейшего развития пористой структуры в ходе последующей химической активации карбонизованного предшественника в присутствии гидроксида калия.

Этап 2. Изучение термокаталитических и биотехнологических превращений активированной древесины осины, состава и строения образующихся продуктов

Изучено строение и свойства нанопористых углеродных сорбентов, получаемых из исходных и термообработанных при температуре 300–800 °C древесины и коры осины методом щелочной активации при 800 °C в течении 1 ч в присутствии гидроксида калия.

Изотермы адсорбции азота при 77К на образцах НУС, полученных термощелочной активацией древесины осины при 800°С и различном соотношении ДО/КОН, представлены на рисунке 4. Вид полученных изотерм, имеющих резкое увеличение количества адсорбированного азота при низких значениях Р/Ро, указывает на существенно развитую микропористость исследуемых образцов и позволяет отнести их к изотермам I типа. В случае образца НУС, полученного при весовом соотношении ДО/КОН = 1:1 (кривая 1), изотерма имеет более крутой наклон, чем для образцов, полученных при больших соотношениях. Для образцов, описываемых изотермами 2, 3 и 4, характерно более широкое распределение пор по размерам со средними значениями 2,14–2,25 нм.

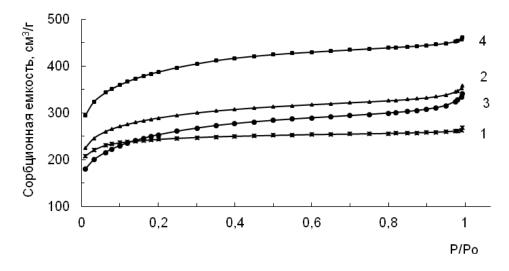


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции азота на образцах НУС, полученных из древесины осины при соотношениях ДО/КОН, равных 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3), 1:4 (4)

Изучение влияния содержания щелочи в смеси ДО+КОН на характеристики пористой структуры полученных углеродных материалов показало что с ростом соотношения ДО/КОН от 1:1 до 1:4 происходит увеличение удельной поверхности и общего объема пор полученных НУС от 848 до 1348 м2/г и 0,40 до 0,70 см3/г, соответственно (табл. 4). Из представленных в таблице 4 данных видно, что, как и в случае с активацией древесины, увеличение количества КОН до 1:4, приводящее к росту общего объема пор, сопровождается повышением размера пор до 2,25 нм с одновременным снижением доли микропор до 67,5 до 60,0 отн. %. При этом формируемая при соотношении 1:4 пористая структура образца из древесины осины имеет максимальный объем микропор и сорбционную емкость по бензолу – 0,58 г/г.

Таблица 4— Влияние соотношения древесины осины и КОН в реакционной смеси на текстурные и сорбционные характеристики нанопористых углеродных материалов

Соотношение,	Удельная поверхность, M^2/Γ		Объем пор, cm^3/Γ		Доля микропор,	Ширина пор, нм	Сорбция бензола,
Γ/Γ	S _{BET}	$S_{\text{микро}}$	общий	микро	% отн.	_	г/г
1:1	848	573	0,40	0,27	67,5	1,97	0,38
1:2	1005	663	0,50	0,33	66,0	2,14	0,43
1:3	1100	767	0,53	0,37	69,8	2,20	0,51
1:4	1348	807	0,70	0,42	60,0	2,25	0,58

Изотермы адсорбции азота при 77К на образцах НУС, полученных термощелочной активацией коры осины при 800°С и различном соотношении КО/КОН, представлены на рисунке 5. В случае образца НУС, полученного при весовом соотношении ДО/КОН = 1:4 (кривая 4), наблюдается изотерма с более пологим наклоном, чем для образцов, полученных при меньших соотношениях. Для этого образца характерно более широкое распределение пор по размерам со средним значением 2,72 нм.

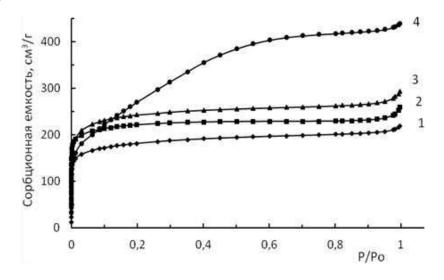


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции азота на образцах НУС, полученных из коры осины при соотношениях КО/КОН, равных 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3), 1:4 (4)

Изучение влияния содержания щелочи в смеси КО+КОН на характеристики пористой структуры полученных углеродных материалов показало, что с ростом соотношения КО/КОН от 1:1 до 1:4 происходит увеличение удельной поверхности и общего объема пор полученных НУС от 621 до 1001 м2/г и 0,34 до 0,68 см3/г, соответственно (таблица 5). Из представленных в таблице 5 данных видно, что увеличение количества КОН в смеси от 1:1 до 1:3 не оказывает существенного влияния на рост объема микропор. При этом наибольшую долю микропор (85,0 % отн.) имеет образец, полученный при соотношении 1:2. Максимальной сорбционной емкостью по бензолу (0,52 г/г) обладает образец НУС, полученный при соотношении 1:3. Повышение содержания щелочи до соотношения 1:4, приводящее к росту суммарного объема пор и удельной поверхности, сопровождается увеличением среднего размера пор до 2,72 нм с одновременным снижением доли микропор до 51,5 % отн. и сорбционной емкости по бензолу до 0,41 г/г.

Таблица 5 — Влияние соотношения коры осины и КОН в реакционной смеси на текстурные и сорбционные характеристики пористых сорбционных материалов

Соотношение,		льная ость, м ² /г	Объем	пор, см ³ /г	Доля микропор,	Ширина пор, нм	Сорбция бензола,
Γ/Γ	S_{BET}	$S_{\text{микропор}}$	общий	микропор	% отн.		г/г
1:1	621	493	0,34	0,27	79,4	2,18	0,28
1:2	751	638	0,40	0,34	85,0	2,13	0,31
1:3	830	668	0,45	0,36	80,0	2,19	0,52
1:4	1001	521	0,68	0,35	51,5	2,72	0,41

Изучено влияние предварительной термообработки в условиях пиролиза образцов древесины и коры осины в атмосфере аргона при вариации температур в интервале 300–800°С на свойства НУС, получаемых при последующей термощелочной активации термообработанных образцов в присутствии КОН при 800 °С.

Изотермы адсорбции азота при 77К на образцах НУС, полученных из предварительно термообработанной древесины и коры осины и подвергнутых термощелочной активацией гидроксидом калия при 800 °C, представлены на рисунках 6 и 7. Вид полученных изотерм свидетельствует о том, все образцы НУС, относятся к изотермам I, характеризующихся высокоразвитой микропористой структурой.

Из приведенных на рисунках 6 и 7 данных видно, что они имеют резкий подъем в области низких относительных давлений Р/Ро и относятся к изотермам І типа. Все полученные изотермы адсорбции-десорбции азота на НУС показывают гистерезис типа Н4 по классификации IUPAC [41], который связывают с присутствием узких щелевидных пор.

Основные характеристики исследуемых образцов НУС представлены в таблицах 6 и 7.

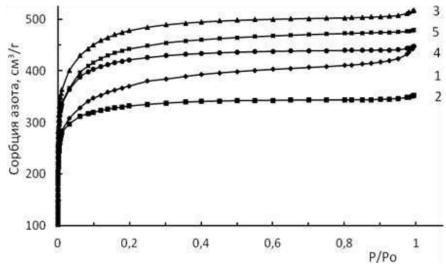


Рисунок 6 – Изотермы сорбции азота при 77К на образцах нанопористых углеродных сорбентов, полученных из термообработанной древесины осины и карбонизованных при 800°С в присутствии КОН, где: ТДО300(1), ТДО400(2), ТДО500(3), ТДО600(4) и ТДО700(5)

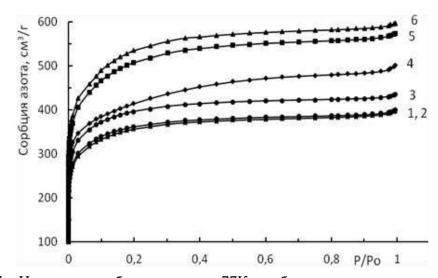


Рисунок 7 — Изотермы сорбции азота при 77К на образцах нанопористых углеродных сорбентов, полученных из термообработанной коры осины и карбонизованных при 800° С в присутствии КОН, где: TKO800 (1), TKO600 (2), TKO700(3), TKO300(4), TKO400(5) и TKO500(6)

Таблица 6 – Характеристики и сорбционные свойства нанопористых углеродных сорбентов, полученных с использованием предварительной термообработки древесины осины и последующей щелочной активации в присутствии КОН при 800°C

последующе	noesiegytomen ment uktribudin b inpregretabili kert inpri ooo e						
		льная	Ofrav	пор, cm^3/Γ	Доля	Ширина	Сорбция
Образец	поверхн	ость, M^2/Γ	Объем	nop, cm /1	микропор,	пор, нм	бензола,
Ооразец	S_{BET}	$S_{\scriptscriptstyle{ ext{MUKPO\PiOP}}}$	общий	микропор	% отн.		г/г
ТДО300	1281	1189	0,69	0,56	81,1	2,16	0,81
ТДО400	1124	1106	0,54	0,52	96,3	1,94	0,50
ТДО500	1642	1591	0,80	0,73	91,2	1,95	0,62
ТДО600	1435	1396	0,69	0,65	94,2	1,93	0,57
ТДО700	1522	1450	0,74	0,67	90,5	1,95	0,61
Зарубежные промышленные углеродные сорбенты						0,35	
Отечественные промышленные углеродные сорбенты						0,24	

где: ТДО – термообработанная древесина осины; цифрами обозначены температуры обработки (°C)

Таблица 7 – Характеристики и сорбционные свойства нанопористых углеродных сорбентов, полученных с использованием предварительной термообработки коры осины и последующей щелочной активации в присутствии КОН при 800°C

Образец		льная гость, м ² /г	Объем	пор, см ³ /г	Доля микропор,	Ширина пор, нм	Сорбция бензола,
Образец	$S_{ m BET}$	S _{микропор}	общий	микропор	% отн.		г/г
TKO300	1428	1254	0,78	0,60	76,9	2,17	0,66
TKO400	1766	1655	0,89	0,77	86,5	2,01	0,69
TKO500	1862	1862	0,92	0,82	89,1	1,99	0,71
TKO600	1476	1358	0,76	0,63	82,9	2,06	0,48
ТКО700	1363	1302	0,67	0,60	89,6	1,97	0,50
TKO800	1245	1188	0,62	0,55	88,7	1,99	0,45
Зарубежные промышленные углеродные сорбенты						0,35	
Отечественн	ые промы	шленные уг.	леродные	сорбенты	<u> </u>		0,24

где: ТКО – термообработанная кора осины, цифрами обозначены температуры обработки(°С)

Установлено, что активирующее действие КОН возрастает по мере повышения температуры обработки древесины осины от 300 до 500 °C и проявляется в увеличении значений удельной поверхности с 1281 до 1642 м2/г, а общего объема пор от 0,69 до 0,80 см3/г. Последующее повышение температуры обработки древесины осины до 600 и 700 °C характеризуется некоторым снижением поверхности и пористого объема получаемых НУС.

Следует отметить отсутствие зависимости в развитии пористой структуры и сорбционной емкости бензола для НУС, получаемых из древесины осины, от температуры предварительной обработки. Так, например, термообработка при 300 °C и последующая активация при 800 °C в присутствии КОН приводит к формированию пористой структуры с долей микропор 81,1 отн. % и средним размером пор 2,16 нм, обладающей максимальной емкостью при сорбции бензола (0,81 г/г). Этому, вероятно, способствует формирование мезопор с размером от 2 до 3,2 нм (рис. 8).

Тогда как образец НУС, полученный при температуре обработки 400 °C, обладает минимальным объемом пор, однако имеет при этом максимальную долю микропор (96,3 отн. %). Высокая доля микропор со средним размером 1,94 нм, наряду с отсутствием мезопор в интервале от 2,0 до 3,3 нм и наиболее низким содержанием микропор 1,0-2,0 нм, определяет низкую сорбционную емкость этого образца по бензолу (0,50 г/r).

Приведенные на рисунке 8 интегральные зависимости изменения объема пор от размера пор, определенные методом DFT по сорбции азота при 77К для образцов НУС, полученных из термообработанной древесины осины показывают, что максимальными значениями микропор в области ультрамикропор (0,5–0,7 нм) обладает образец, полученный из древесины осины термообработанной при 600 °C. Имеющий высокие значения пористого объема в области ультрамикропор (0,5–0,7 нм) и максимальные значения пористого объема в области микро- (1,0–1,3, нм) и супермикропор (1,3-1,75 и 1,75-2,0 нм) характеризуется образец №3, полученный при температуре обработки 500 °C.

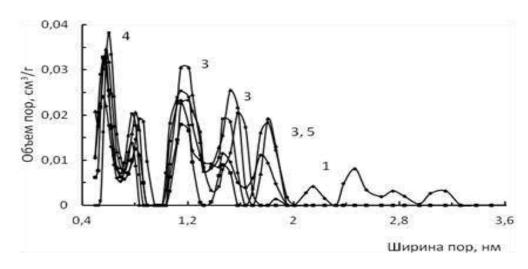


Рисунок 8 – Интегральные зависимости изменения объема пор от размера пор для образцов нанопористых углеродных сорбентов, полученных из термообработанной древесины осины и карбонизованных при 800°С в присутствии КОН, где: ТДО300 (1), ТДО500(3), ТДО600(4) и ТДО700 (5)

Изучение влияния предварительной термообработки коры осины при вариации температур в интервале $300-800^{\circ}$ С на свойства НУС (рисунок 6, таблица 4) показало, что активирующее действие КОН возрастает по мере повышения температуры обработки от 300 до 500 °С и проявляется в увеличении значений удельной поверхности с 1428 до 1862 м 2 /г, а общего объема пор от 0.78 до 0.82 см 3 /г. Последующее повышение температуры обработки древесины осины до характеризуется некоторым снижением поверхности и пористого объема получаемых НУС.

Полученные данные показывают, что в аналогичных условиях из коры и древесины осины возможно получение нанопористых углеродных материалов обладающих близкими характеристиками пористой структуры и сорбционными свойствами. Однако существуют и некоторые отличия. Для образцов НУС из коры осины, в отличие от НУС, полученных из древесины, наблюдается симбатное изменение удельной поверхности и суммарного объема пор и микропор проходящего через максимальные значения полученного для образца из коры термообработанной при 500 °C. Пи этом вариация предварительной термообработки коры, как и в случае древесины, не оказывает существенного влияния на показатели доли микропор, ширины пор и сорбционной емкости бензола.

Приведенные на рисунке 9 интегральные зависимости изменения объема пор от размера пор, определенные методом DFT по сорбции азота при 77К для образцов НУС, полученных из термообработанной коры осины показывают, что в области ультрамикропор 0,46–0,72 нм происходит смещение первого и второго максимума в сторону меньших значений и образование аномально высокого количества ультрамикропор, превышающего практически в 2 раза высоту пиков других образцов НУС, полученных из термообработанной коры и древесины. Первый максимум в области 0,46–0,54 нм для образца, полученного из коры осины термообработанной при 300 °C, соответствует ширине пор 0,48 нм. В области 0,6–0,7 нм также

установлен аномально высокий пик, соответствующий образцу, полученному из коры термообработанной при 600 °C.

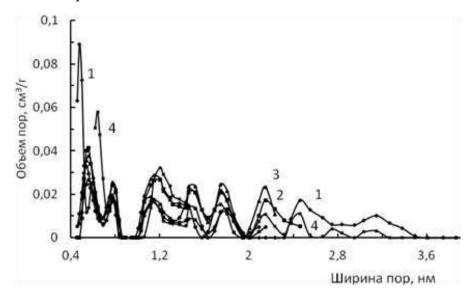


Рисунок 9 — Интегральные зависимости изменения объема пор от размера пор для образцов нанопористых углеродных сорбентов, полученных из термообработанной коры осины и карбонизованных при 800°C в присутствии КОН, где: ККО300 (1), ККО400(2), ККО500(3) и ККО600(4)

Полученные аномально высокие значения пиков в области ультрамикропор для образцов ТКО300 и ТКО600, представляют научный интерес для их более детального изучения. Это связано с тем, что поры с размером менее 1 нм проявляют наиболее высокую емкость при адсорбции водорода [42] и электрохимическую емкость в суперконденсаторах [43].

Еще одним существенным отличием НУС полученным из коры осины является образование более высокого количества тонких мезопор в области от 2,0 до 3,6 нм по сравнению с НУС, полученных из древесины. Примечательным является тот факт, что при повышении температуры термообработки коры выше 600°C образования мезопор практически не происходит. Как следует из сравнения таблицах 1–4 данных, использование предварительной приведенных термообработки древесины и коры осины перед щелочной активацией при 800°C с использованием гидроксида калия позволило увеличить емкость полученных углеродных сорбентов при сорбции бензола на 42-67 вес. %. При этом полученные нанопористые углеродные материалы превосходят зарубежные промышленные углеродные сорбенты по сорбционной емкости по бензолу более чем в 2 раза, а отечественные активные угли марки СКТ-3 и СКТ-10 – более чем в 3 раза.

Этап 3. Исследование строения и свойств пористых сорбционных материалов, получаемых из древесины и коры осины

Энтеросорбент был получен в результате обработки воздушно-сухой коры осины (фракция менее 1,0 мм) 1 % водным раствором NaOH аналогично методике, описанной в работе [15]. Эта методика была доработана с учетом природы сырья и необходимости обеспечить содержание в энтеросорбенте из коры осины остаточных водорастворимых веществ в количестве не более 5 % (уровень, который считается

допустимым для сорбентов медицинского назначения). Для этого процесс щелочного гидролиза целесообразно проводить при следующих условиях: значение гидромодуля равно 15; температура (90 \pm 5) °C; продолжительность обработки 60 мин; интенсивность перемешивания — (130 \pm 15) об./мин. Установлено, что остальные стадии процесса получения энтеросорбента (промывки водой и нейтрализацию) целесообразно проводить при гидромодуле, равном 10. Для нейтрализации остатков щелочи предложено использовать 0,1 N раствор HCl. Энтеросорбент высушивали при температуре (50 \pm 5) °C и измельчали до размера частиц менее 0,25 мм. Выход энтеросорбента составил 52 %. Продукт имел влажность 3,7 % и зольность 3,9 %.

Полученный в результате щелочного гидролиза энтеросорбент из коры осины имеет макропористую текстуру (рис. 10). На стенках отдельных крупных пор хорошо видны многочисленные более мелкие поры размером от 454 до 1110 нм.

Определение сорбционной активности разработанного энтеросорбента из коры осины проводили по метиленовому синему (МС) и желатину — маркерным веществам, моделирующим токсины разной природы и общепринятым для оценки свойств сорбентов медицинского назначения.

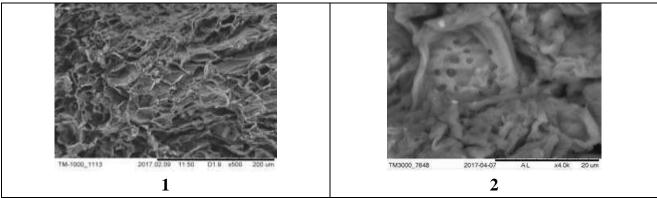


Рисунок 10 – РЭМ изображения поверхности энтеросорбента из коры осины. Увеличение в 500 (1) и 4000 (2) раз.

Исследования показали, что по способности сорбировать МС и желатин энтеросорбент из коры осины превосходит образцы сравнения — промышленные энтеросорбенты «Полифепан» из гидролизного лигнина (табл. 8).

Таблица 8 — Сравнительные характеристики промышленных энтеросорбентов и энтеросорбента из коры осины

Энтеросорбент	A_{MC} , MG/G	$A_{ m жел},{ m M}\Gamma/\Gamma$	ВРВ, % мас.
Полифепан	$58,3 \pm 2,1$	$28,6 \pm 0,9$	$4,2 \pm 0,2$
Полифепан ветеринарный	$51,2 \pm 1,4$	$28,2 \pm 0,9$	$4,6 \pm 0,1$
Энтеросорбент из коры осины	$118,7 \pm 2,1$	$51,0 \pm 1,2$	$3,8 \pm 0,2$

Энтеросорбент Амс, мг/г Ажел, мг/г ВРВ, % мас.

Представленные данные показывают, что предложенные условия обработки коры осины позволяют получать энтеросорбент, сочетающий высокую сорбционную активность по исследуемым маркерам с приемлемым содержанием водорастворимых веществ (табл. 8).

Было установлено, что энтеросорбент из коры осины способен быстро сорбировать исследуемые маркерные вещества — за 30 мин сорбция МС и желатина достигает 89,3 % и 78,3 % от равновесных значений, соответственно. Сорбционное равновесие в модельных растворах МС и желатина достигается через 2 и 3,5 ч, а значения сорбции при этом составляют 128,4 мг/г и 56,1 мг/г, соответственно. Сочетание высокой сорбционной активности и способности к быстрой сорбции исследуемых маркерных веществ свидетельствует об эффективности энтеросорбента из коры осины для удаления токсинов с разной молекулярной массой. На примере метиленового синего, моделирующего токсины с молекулярной массой до 500 атомных единиц массы (креатинин, барбитураты, фосфорорганические соединения и др.), была определена сорбционная емкость энтеросорбента из коры осины при значениях рН растворов 2,0 и 7,5. Эти значения характерны для сред желудка и кишечника.

Сравнение показало, что разработанный энтеросорбент по своей сорбционной емкости в изученных модельных средах существенно превосходит промышленные аналоги. Полученные результаты свидетельствуют о большей эффективности энтеросорбента из коры осины в условиях, моделирующих среду кишечника (табл. 9).

Таблица 9 — Сравнение сорбционной активности энтеросорбента из коры осины и промышленных энтеросорбентов в отношении метиленового синего (MC)

Сорбент	Сорбция МС, мг/г*		
Соросні	pH 2,0	pH 7,5	
Полифепан	27,4	49,8	
Полифепан ветеринарный	25,9	47,7	
Энтеросорбент из коры осины	45,7	78,8	

^{*}модельные растворы содержали 0,9 мас.% NaCl; продолжительность сорбции 1 ч.

Этап 4. Исследование строения и свойств азотсодержащих органоминеральных удобрений пролонгированного действия, полученных на основе коры осины

Предложен способ получения карбамидсодержащего биокомпозитного удобрения с повышенной водостойкостью, включающий пропитку подложки из коры осины водным раствором мочевины и последующее осаждение на ее поверхности малорастворимого нитрата мочевины (табл. 10). Пористую подложку получали обработкой коры осины (фракция 0,5-2,0 мм) 1% водным раствором NaOH аналогично методике, описанной в работе [44]. Нанесение мочевины проводили пропиткой пористой подложки водными раствором мочевины марки ч.д.а различной концентрации. Количество раствора мочевины, применяемого для пропитки, соответствовало влагоемкости подложки. Пропитку карбамидсодержащие подложки раствором азотной кислоты также проводили, исходя изее влагоемкости.

Выявлено, что основное влияние на свойства получаемого органоминерального удобрения оказывают: продолжительности изотермической выдержки пропитанной подложки перед сушкой; количество мочевины, нанесённой на подложку из коры осины; мольное соотношение мочевины и азотной кислоты, используемое при пропитке карбамид содержащей подложки.

Минимальное вымывание азота было достигнуто для образцов удобрений, полученных на основе карбамидсодержащих подложек с минимальным временем их изотермической выдержки перед сушкой (табл. 11).

Таблица 10 – Основные стадии получения органоминерального удобрения на основе подложки из коры осины

Стадия	Условия получения
Пропитка	Водные растворы, содержащие 6,25; 31,25; 62,50; 93,25; 125,00; 156,25 г/л мочевины. Объем пропиточного раствора мочевины - 1,6 см ³ на 1 г подложки
Изотермическая выдержка карбамидсодержащей подложки	Выдержка пропитанного образца в закрытой посуде. Время выдержки от 0,5 до 24 ч; температура (21±1)°С.
Сушка карбамидсодержащей подложки	Температура (100±5)°С. Высушивание до воздушносухого состояния.
Пропитка карбамидсодержащей подложки раствором азотной кислоты	Мольное соотношение мочевины в подложке и азотной кислоты от 1:0,5 до 1:2,0. Плотность азотной кислоты 1,4 г/см 3 . Объем пропиточного раствора кислоты $-$ 1,6 см 3 на 1 г подложки. Пропитка при температуре 0 +2 $^{\circ}$ С.
Выдержка образца	Выдержка пропитанного образца в эксикаторе 24 ч при температуре $(21\pm1)^{\circ}$ С; осушитель – хлорид кальция.
Сушка уморения	Температура (45±5)°С. Высушивание до воздушно-сухого состояния.

Таблица 11 – Вымывание азота из органоминеральных удобрений (ОМУ) в зависимости от времени изотермической выдержки карбамидсодержащей подложки перед сушкой

Содержание мочевины в подложке, % мас.	Время изотермической выдержки подложки, ч	Вымывание азота из подложки, %	Вымывание азота из ОМУ, %*
10	0,5	67,5	38,2
	24	70,3	69,9
25	0,5	83,4	36,4
	24	94,5	95,2

^{* -} общий азот; образцы ОМУ получены в результате пропитки подложки азотной кислотой при мольном соотношение мочевины и кислоты, равном 1:1.

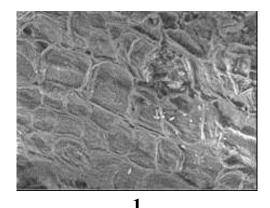
Установлено, что удобрения на основе подложек из коры, содержащих 1 и 5 мас. % мочевины, по устойчивости к вымыванию азота водой существенно уступают удобрениям на основе подложек с большим содержанием мочевины. Кроме того, минимальное вымывание азота для этих удобрений было достигнуто при полуторакратном избытке азотной кислоты, используемой для перевода мочевины в нитратную форму (табл. 12).

РЭМ исследования показали, что подложки, содержащие 1 и 5 мас. % мочевины, характеризуются неравномерностью и низкой плотностью распределения ее кристаллов по поверхности (рис. 11).

Таблица 12 — Влияние количества азотной кислоты, используемой для пропитки подложек из коры осины, на вымывание азота из органоминеральных удобрений (ОМУ) (0,5 ч изотермическая выдержка)

Молярное	Вымывание азота из ОМУ, %*				
отношение мочевины к	Количество мочевины в подложке, %мас.				
кислоте	1	5	10	25	
1:0,2	67,7	67,6	66,9	82,8	
1:0,5	65,2	64,3	52,4	61,6	
1:0,7	60,5	57,7	44,7	49,7	
1:1,0	58,4	54,6	38,2	36,4	
1:1,5	57,9	52,2	40,1	38,2	
1:2,0	69,8	68,1	48,4	48,8	

^{* -} общий азот



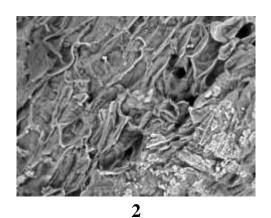


Рисунок 11 — РЭМ изображения поверхности подложек из коры осины, содержащих 1 мас. % (1) и 5 мас. % (2) мочевины. Увеличение в 1000 раз

За счет такого распределения мочевины только часть кислоты, используемой для пропитки подложек, взаимодействует с ней и образует малорастворимый нитрат. В результате, полученные удобрения характеризуются наименьшей водостойкостью.

Проведенные исследования позволили определить условия получения карбамидсодержащих органоминеральных удобрений с минимальным вымыванием азота: количество мочевины, нанесенной на подложку, составляет от 10 до 25 мас. %; продолжительность изотермической выдержки пропитанной подложки перед сушкой — 30 мин; пропитка азотной кислотой при мольном соотношении мочевины в подложке и кислоты, равном 1:1. Вымывание азота из получаемых в этих условиях удобрений в течение суток не превышает 38,2 % и сравнимо с вымыванием азота из нитрата мочевины [45].

Исследования показали, что в течение 10 суток из органоминеральных удобрений на основе коры осины вымывается водой в среднем 52 % общего азота (% от исходного количества) (рис. 12) Такой характер вымывания свидетельствует об эффекте их пролонгированного действия. В вегетационных экспериментах на примере листовой горчицы выявлено ростостимулирующее действие разработанного удобрения (рис. 13, период выращивания горчицы 45 дней). Выявлено, что внесение в

почву 15 мас. % удобрения, содержащего нитрат мочевины, приводит к увеличению зеленой массы горчицы в 1,3 и 1,6 раза по сравнению с показателями, полученными при использовании такого же количества карбамидсодержащей подложки из коры осины и коммерческой мочевины, соответственно.

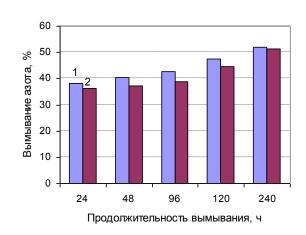


Рисунок 12– Вымывание азота из органоминеральных удобрений, содержащих нитрат мочевины: 1–7,0 % мас. азота; 2–17,5 % мас. азота



Рисунок 13 – Образцы листовой горчицы сорта «Веснушка», выращенной с различными удобрениями (содержание азота 7,0 % мас.): 1 – почва+мочевина; 2 – почва+карбамид-содержащая подложка из коры осины; 3 – почва+ОМУ с нитратом мочевины

На примере подложки из коры осины, содержащей 10 % мас. мочевины, было изучена возможность получения ОМУ с микроэлементами — медью и цинком. Предложено нанесение меди и цинка (по 0,1 % мас.) проводить на стадии пропитки карбамид содержащей подложки раствором азотной кислоты. Изучение вымывания азота из получаемых образцов показало, что в течение суток наблюдается незначительное увеличение этого показателя — не более 4,7 %. Через 10 суток из удобрений на основе коры осины вымывается водой в среднем 55 % общего азота и до 82 % микроэлементов (% от исходного количества).

Этап 5. Разработка методов синтеза и изучение свойств новых биодеградируемых сополимеров на основе фуранальдегида и ангеликалактона

Взаимодействие фуранальдегида и левулиновой кислоты в водно-щелочной среде. Изучено взаимодействие левулиновой кислоты и фурфурола в условиях методики синтеза полимера [24]. Высокомолекулярных продуктов взаимодействия в этих условиях нам получить не удалось. Полученные результаты кардинально отличаются от данных, приведенных в цитированной статье [24]. Согласно [24], при взаимодействии эквимолярных смесей фуранальдегида и левулиновой кислоты в щелочной среде получен продукт конденсации по Михаэлю (рис. 14) - поли[1-карбокисметил-4-(фуран-2-ил)-2-оксобутан-1,4-диил]:

Рисунок 14 – Конденсация левулиновой кислоты и фуранальдегида по Михаэлю [39]

При проведении конденсации фуранальдегида и левулиновой кислоты в молярном соотношении 1:1 в условиях [24] нами получена смесь мономерных соединений, продуктов кротоновой конденсации фуранальдегида и левулиновой кислоты по третьему и пятому положениям последней, описанная в [22] (рис. 15).

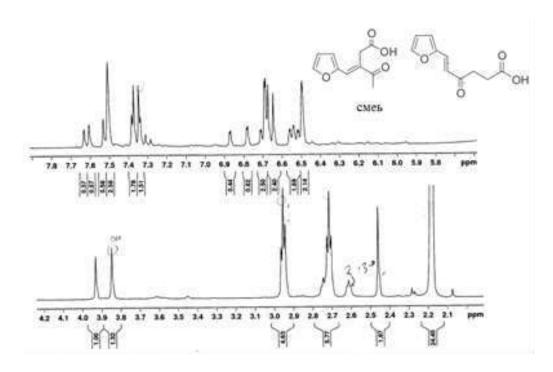


Рисунок 15 – ПМР-спектр смеси продуктов конденсации эквимолярных количеств левулиновой кислоты и фурфурола

При использовании стехиометрии фуранальдегид: левулиновая кислота = 2:1 и более в этих условиях также протекает кротоновая конденсация, и после подкисления реакционной массы выпадает темный осадок, который методом ПМР идентифицирован как мономерный продукт стехиометрии 2:1, 3,5-дифурфурилиден-4-оксопентановая кислота (ДФПК):

Изопропиловый эфир этой кислоты синтезирован недавно взаимодействием изопропиллевулината и фуранальдегида в органических растворителях [3], возможность более простого синтеза ДФПК из левулиновой кислоты в водной среде в виде соли показана нами впервые. ДФПК получена с выходом 80-85 % от теоретического. Полученный продукт ограниченно (5-10 г/л) растворим в хлороформе, хорошо растворим в водно-щелочных растворах.

ПМР-спектры ДФПК (и отнесение сигналов) в литературе не описаны и представлены на рисунке 16.

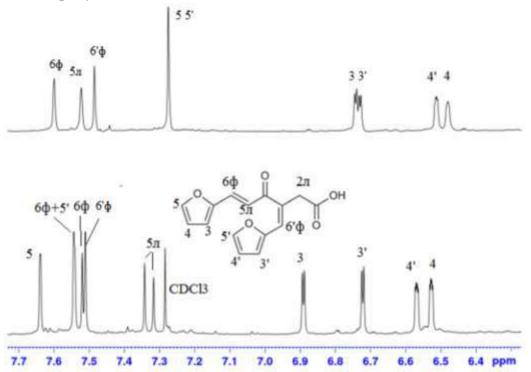


Рисунок 16 – 1Н ЯМР-спектр 3,5-дифурфурилиден-4-оксопентановой кислоты в CDCl3 (внизу) и в D2O (Вверху).

Протоны 2Л-СН2-группы левулиновой кислоты (3,55 м.д.) не указаны

Сопоставление спектров показывает, что в водно-щелочной среде происходит быстрый обмен и усреднение винильных протонов. Очевидно, слияние цис- и транс конфигураций двойных связей в водно-щелочной среде происходит вследствие вращения вокруг оси двойной связи. Такая возможность открывается в водной среде, вероятно, в результате обратимой и быстрой гидратации двойной связи 5Л- 6Φ , активированной сопряженной карбонильной группой, в результате чего происходит вращение вокруг этой связи. Спектр ЯМР 13С состоит из 15 сигналов, соответствующих атомам углерода в молекуле мономера: 13С ЯМР (600 MHz, CDCl3, 25 0C, TMS): δ ppm 35.9 (s, 2л) 112.78 (s, 4') 112.93 (s, 4) 116.70 (s, 3') 118.02 (s, 3) 118.55 (s, 5л) 129.10 (s, 6'ф) 130.45 (s, 6ф) 132.84 (s, 3л) 145.86 (s, 5') 146.44 (s, 5) 151.12 (s, 2') 151.41 (s, 2) 179.46 (s, 1л) 193.83 (s, 4л).

<u>Исследование полимеризации 3,5-дифурфурилиден-4-оксопентановой кислоты</u> <u>Инициирование процесса перекисью водорода.</u> Предприняты попытки провести радикальную полимеризацию ДФПК, инициированную перекисью водорода и персульфатом натрия по двойной связи. Эксперименты проводили при 20–80 °C в водных растворах в 0,1 М растворе гидроксида натрия, и в карбонатном буфере (рH=7-8) при молярных отношениях инициатора (H_2O_2 или $Na_2S_2O_8$) и ДФПГ от 1:1 до 1:10. Продукты полимеризации не обнаружены. Добавки фангеликалактона в реакционную систему также не дают продуктов полимеризации.

Кислотно-каталитическая полимеризация. При насыщении раствора ДФПК в хлороформе газообразным хлористым водородом (0,1)моль/литр) процесс полимеризации протекает при комнатной температуре. В течение 1-2 часов происходит потемнение реакционной массы, после чего из раствора в течение трех суток выпадает черный осадок полимера. Выделен полимерный продукт, черный порошок, практически не растворимый в хлороформе, диметилсульфоксиде, дихлорметане. Полимер малорастворим и набухает в водном растворе щелочи. В протоном спектре водно-щелочного раствора продуктов полимеризации видны две широкие линии в областях 5,8-6,6 м.д. и 7,0-7,7 м.д. (рис. 17), относящиеся к собственно полимеру. Узкие сигналы на огибающей соответствуют протонам олигомеров. Следует отметить, что в спектре продуктов полимеризации в растворе отсутствует сигнал в области 7,2-7,4 м.д., принадлежащий протонам пятого положения фуранового кольца, а в углеродном спектре полимера отсутствует сигнал карбонильной группы. Эти два факта указывают на протекание полимеризации путем взаимодействия карбонильной группы (и затем - спиртовой) с пятыми положениями фуранового кольца:

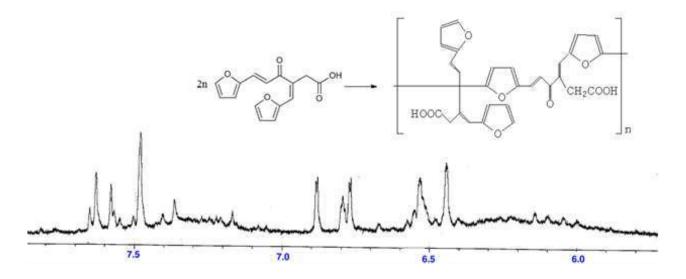


Рисунок 17 – 1H ЯМР-спектр продуктов полимеризации ДФПК в растворе (D2O)

Под действием газообразного HCl олигомеризация ДФПК протекает также в твердых пленках без растворителей. Такой продукт быстро и полностью растворяется в водной щелочи. Полученный полимер обладает свойствами флокулянта и быстро разрушает стойкие водные эмульсии, образующиеся в процессах экстракции ванилина из продуктов окисления лигнинов.

Заключение

В результате выполненного исследования разработаны новые методы получения из древесины и коры осины пористых материалов, которые могут использоваться для охраны окружающей среды, в медицине и ветеринарии и химикотехнологических процессах, органоминеральных удобрений пролонгированного действия для сельского хозяйства, биодеградируемых сополимеров на основе древесных полисахаридов для замены экологически опасных фенол- и фуранформальдегидных смол.

использованием методов термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии И тепловой десорбции азота установлены закономерности процессов термической деструкции коры и древесины осины в атмосфере аргона и воздуха в диапазоне температур от 25 до 800 °C. Установлено, что диапазон основного термического разложения древесины в инертной среде находится в интервале температур 227–500 °C, а коры осины в интервале 180–600 °C. В атмосфере воздуха температурная зона термораспада сужается, убыль массы вещества наблюдается в двух температурных интервалах и сдвигается в область пониженных температур на 40°C для коры и на 34,6 °C для древесины. Суммарный тепловой эффект термического разложения в среде воздуха для древесины осины составил 7734 Дж/г, а для коры – 10393 Дж/г. С учетом полученных результатов разработан метод синтеза нанопористых углеродных сорбентов (НУС) из коры и древесины осины, основанный на термощелочной активации предварительно термообработанной древесной биомассы. Изучено влияние условий процесса карбонизации древесины и коры осины на формирование пористой структуры НУС. При оптимальных условиях получены НУС с удельной поверхностью до 1862 м2/г и суммарным объемом пор до 0,92 см3/г, которые характеризуются узким распределением пор по ширине (1,95–2,17 нм) и высокой долей микропор (до 91,2 % отн.).

Разработан метод получения энтеросорбента из коры осины, который по своей сорбционной активности превосходит промышленные аналоги энтеросорбентов марки «Полифепан». Установлены оптимальные условия обработки коры осины водным раствором щелочи, позволяющие получить энтеросорбент, свойства которого соответствуют требованиям для сорбентов медицинского назначения. Для этого было изучено поглощение энетросорьентов маркерных веществ (метиленовый синий и желатин), моделирующих токсины различной природы И выявлено, энтеросорбент из коры осины способен сорбировать маркерные вещества из растворов, моделирующих условия среды желудка и кишечника. Разработан метод получения карбамидсодержащего органоминерального удобрения пролонгированного действия, включающий пропитку подложки из коры осины водным раствором мочевины и последующее осаждение нитрата мочевины. Разработаны условия получения, обеспечивающие максимальную устойчивость удобрений к вымыванию азота водой. Установлено, что превращение мочевины на поверхности подложки из коры осины в нитратную форму позволяет уменьшить вымывание азота из получаемого удобрения в среднем в 2 раза. Показана возможность введения в карбамидсодержащие удобрения на основе коры осины микроэлементов (меди и цинка) без потери их устойчивости к вымыванию азота водой. В результате вегетационных тестов выявлено ростостимулирующее действие разработанного органоминерального удобрения.

Получен и охарактеризован основной продукт кротоновой конденсации -3,5-дифурфурилиден-4-оксопентановая кислота (ДФПК). Биодеградируемые полимеры такого типа можно использовать в качестве флокулянтов, а также взамен проблемных с точки зрения экологии фенол- и фуранформальдегидных смол.

Список использованной литературы

- 1. Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Zhu W., Kapteijn F., Moulijn J.A. Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis // Carbon. 2005. V. 43. P. 1643-1651.
- 2. Bello G, Garcia R, Arriagada R, Sepulveda-Escribano A, Rodriguez-Reinoso F. Carbon molecular sieves from Eucalyptus globulus charcoal // Microporous and Mesoporous Materials. 2002. V.56. P.139.
- 3. Babel K., Janasiak D., Jurewicz K. Electrochemical hydrogen storage in activated carbons with different pore structures derived from certain lignocelluloses materials // Carbon. 2012.V. 50. P. 5017-5026.
- 4. Fatehi A.I., Loughlin K.F., Hassan M.M. A.I. Separation of methane-nitrogen mixtures by pressure swing adsorption using carbon molecular sieve //Gas Separation Purif. 1995. V.9. P. 199-204.
- 5. Lillo-Ro'denas MA, et al. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide // J Anal Appl. Pyrolysis. 2007. Vol. 80.P.166-174.
- 6. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы // Журнал сибирского федерального университета. Химия. 2014. Т. 7(1). С. 42-53.
- 7. Babel K, Jurewicz K. KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption // Carbon. 2008. V. 46. P.1948.
- 8. Tay T., Ucar S., Karagoz S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass // J. Hazard Mater. 2009. V. 165. P. 481-485
- 9. Cagnon B., PyX., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G. Contribution of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // Bioresource Technology. 2009. V. 100. P. 292-298
- 10. Морозов А.С., Бессонов И.В., Нуждина А.В., Писарев В.М. Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор) // Общаяреаниматология. 2016. Т. 12(6). С. 82-107.
- 11. Sokolov M.N., Kuzminova A.M., Kanatbaev S.G. Enterosorption as a method of detoxification therapy in animal and birds // Modern Science. 2017. № 2. C. 57-59
- 12. Onishchenko D., Reva V. Sorption properties of carbon base materials from sphagnum moss // Chemistry and Technology of Fuels oils. 2013. May. Vol. 49. Issue 2. P. 93-98
- 13. Рябинина Е.И., Тимашова А.А., Зотова Е.Е., Пономарева Н.И. Разработка энтеросорбентов на основе свекловичного жома с повышенной активностью в отношении ионов цинка, меди и никеля // Прикладные информационные аспекты медицины. 2016. Т. 19(4). С. 11-15.
- 14. Патент 2389498 (RU). Энтеросорбент / Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Ковальчук Н.М., Скворцова Г.П. Опубл. 20.05.2010.
- 15. Веприкова Е.В., Пен Р.З., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса получения сорбента из луба коры березы // Химия в интересах устойчивого развития. 2017.Т. 25(3). С. 245-250.
- 16. Жукова И.Л., Орехова С.Е., Хмылко Л.И. Сорбенты на основе целлюлозосодержащих материалов и их утилизация// Экология и промышленность России. 2009(6). С. 30-33
- 17. Хохотва А.П. Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры.//Химия и технология воды. 2010. Т. 32(6). С. 604-612.
- 18. Sheikh Ali Ahmed, Jong In Kim, Kyung Mi Park, Su Kyoung Chun Ammonium nitrateimpregnated woodchips: a slow-release fertilizer for plants //J. Wood Science. 2011. V. 57. P. 295-301.
- 19. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Скурыдина Е.С., Максимов Н.Г., Калачева Г.С., Ульянова О.А., Скворцова Г.П. Синтез и свойства биокомпозитных удобрений на основе мочевины и коры березы // Журнал сибирского федерального университета. Химия. 2013. Т. 6(4). С. 380-393.
- 20. Alvin B. Stiles Catalyst Supports and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts. Butterworth Publishers, Stoneham, MA,1987. 270 p.

- 21. Faba L., Diaz E., Ordonez S. Base-Catalyzed Condensation of Levulinic Acid: A New Biorefinery Upgrading Approach. // CHEMCATCHEM. 2016. V. 8(8). P. 1490-1494.
- 22. Liang G.F., Wang A.Q., et al. Selective aldol condensation of biomassderived levulinic acid and furfural in aqueous-phase over MgO and ZnO // Green Chemistry. 2016. V.18(11). P. 3430-3438.
- 23. Chunrui Li, Daqian Ding, Qineng Xia, Xiaohui Liu, Yanqin Wang. Conversion of raw lignocellulosic biomass into branched long-chain alkanes through three tandem steps. Chem Sus Chem. 2016. V. 9(13). P. 1712-1718.
- 24. Amarasekara A.S., et al. NaOH catalyzed condensation reactions between levulinic acid and biomass derived furan-aldehydes in water // Industrial Crops and Products. 2015. V.65. P. 546.
- 25. Korosec R.C., Lavric B., Rep G., Pohleven F., Bukovec P. Thermogravimetry as a possible tool for determining modification degree of thermally treated Norway spruce wood // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 98(1). P. 189-195.
- 26. Wang S., Guo X., Wang K., Luo Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2011. V. 91. P. 183-189.
- 27. Shen D. K., Gu S., Luo K. H., Bridgwater A. V., Fang M. X. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment // Fuel. 2009. V. 88. P. 1024-1030
- 28. Vichnevsky S., Fuhr B., Melnichuk J. Characterization of wood and non-wood mechanical pulp by differential thermal analysis // J. Pulp & Paper Sci. 2003. V. 29(1). P. 17-20.
- 29. Shebani A.N., Van Reenen A.J., Meincken M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species // Thermochim. Acta. 2008. V. 471(1-2). P. 43-50.
- 30. Raemy A., Schweizer T.F. Thermal behavior of carbohydrates studied by heat flow calorimetry // J. Thermal Anal. 1983. V. 28. P. 95-107.
- 31. Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород средней Сибири // Сибирский Лесной журнал. 2015. №6. С. 17-30.
- 32. Maryandyshev P., Chernov A., Lyubov V., Trouve G., Brillard A., Brilhac J-F. Investigation of thermal degradation of different wood-based biofuels of the norwest region of the Russian Federation // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 122. P. 963-973.
- 33. Nada A.M.A., AbouYousef H., El-Gohary S. Thermal degradation of hydrolyzed and oxidized lignins // J. Therm. Anal. Calorim. 2002. V. 68. P. 265-273.
- 34. Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E.F., Michailof C.M., Pilavachi P.A., Lappas A.A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2014. V. 105. P. 143-150.
- 35. Nassar M.M., MacKay G.D.M. Mechanism of thermal decomposition of lignin //Wood and Fiber Science. 1984. V. 16(3). P. 441-453
- 36. Alabadi A., Razzaque S., et al. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO2 capturing capacity // J. Chem Engineering. 2015. V. 281. P. 606-612
- 37. Diez M.A., Alvarez R., Fernandez M. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals // Fuel. 2012. V. 96. P. 306-313
- 38. Gao N., Li A., Quan C, Du L., Duan Y. TG-FTIR and Py-GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust// J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. V.100. P. 26-32
- 39. Cagnon B., PyX., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G. Contribution of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // Bioresource Technology. 2009. V. 100. P. 292-298
- 40. Strezov V., Patterson M., Zymla V., Fisher K., Evans T.J., Nelson P.F. Fundamental aspects of biomass carbonization // J. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 79. P. 91–100
- 41. Sing K.S.W.,. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure Appl. Ch m. 1985. V. 57. №4. . 603–612
- 42. Xia K., Gao Q., Wu C., Song S., Ruan M. Activation, characterization, and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3 // Carbon. 2007. V. 45(10). P. 1989–1996
- 43. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Porter C., Simon P., Taberna P.L. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // Science. 2006. V.313(5794). P.1760–1763
- 44. Веприкова Е.В., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Получение биокомпозитных фосфоркалийных удобрений пролонгированного действия на основе коры лиственницы //Химия растительного сырья. 2017. №3. С. 201-209
- 45. Патент 2468074 RU. Бовт В.В., Миков А.И. Композиция на основе нитрата карбамида с повышенной растворимостью и способ повышения растворимости нитрата карбамида. Опубл. 27.11.2012

<u>Программа ФНИ, пункт V.46</u> Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо-и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами.

<u>Программа СО РАН V.46.4</u> Развитие физико-химических основ глубокой переработки возобновляемого органического сырья, включая древесину, торф и сапропели, в востребованные химические вещества и функциональные материалы.

<u>Проект V.46.4.3</u> Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды

№ гос.рег. AAAA-A17-117021310218-7 № ИСГЗ ФАНО 0356-2016-0503 № ИКРБС АААА-Б18-218021390017-0

Научный руководитель проекта: д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

настоящее время актуальной задачей является создание методов комплексной переработки основных компонентов древесной биомассы востребованные химические продукты. Перспективные методы переработки древесины включают предварительное фракционирование её основных компонентов –целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз.

Для повышения эффективности и экологической безопасности процессов переработки древесины все шире применяются разнообразные катализаторы, органические и водно-органические растворители, и нетоксичные делигнифицирующие реагенты, такие как молекулярный кислород и пероксид водорода [1].

Одним из перспективных направлений в разработке «зеленых» процессов получения целлюлозы является окислительная каталитическая делигнификация лигноцеллюлозной биомассы в среде пероксид водорода — уксусная кислота — вода [2,3]. Этот процесс также может использоваться для окислительного фракционирования древесной биомассы на целлюлозу и на растворимые продукты деполимеризации лигнина и гемицеллюлоз.

Актуальной задачей является разработка эффективных методов кислотного гидролиза древесных гемицеллюлоз, как для их селективного удаления при получении целлюлозы или гидролизатов для синтеза биоэтанола, так и для получения востребованных С5 и С6 сахаров. В гемицеллюлозах древесины сосны содержится достаточно много D-маннозы, широко востребованной в фармакологии и медицине [4]. Для получения маннозы обычно применяют пищевое сырье [5]. Получение моносахаров (в том числе D-маннозы) из гемицеллюлоз древесины сосны

представляется весьма перспективным, поскольку содержание маннанов в древесине % мас. Ксилан также является наиболее распространенным полисахаридом гемицеллюлоз [6]. Используется ксилан для получения ксилита и других многоатомных спиртов, органических кислот, кормовых дрожжей и других [7,8].Водорастворимые продуктов соли сульфатов ксилана обладают антикоагулянтными свойствами И МОГУТ использоваться гепарина, взамен извлекаемого из отходов переработки животного сырья [9]. B реакциях сульфатирования гемицеллюлоз и ксилана применяются достаточно агрессивные реагенты SO₃, H₂SO₄, ClSO₃H [10–13]. Представляется перспективным применение сульфаминовой кислоты. сульфатирования ксилана которая является нетоксичным кристаллическим веществом.

Лигнин является одним из основных компонентов биомассы, который при ее переработке химическими методами накапливается в виде отходов. Разрабатываются перспективные технологии переработки биомассы, предполагающие на начальных стадиях процесса сепарирование сырья на ее основные структурные компоненты – целлюлозу, гемицеллюлозы и лигнин [14]. Известным методом выделения лигнина является экстракция лигноцеллюлозного сырья легкокипящими органическими растворителями, либо их смесями с водой при температурах 180-200 °C [14]. Получаемые органосольвентные лигнины, в отличие от традиционных технических, не содержат серу, снижающую эффективность термокаталитической переработки и имеют высокую реакционную способность в интервале температур 250-350 °C. Дальнейшая трансформация органосольвентных лигнинов в химические соединения с низкой молекулярной массой может быть эффективно осуществлена методами термического превращения в среде низших алифатических спиртов, находящихся в сверхкритическом состоянии. В процессе терморастворения они не только экстрагируют продукты термической дефрагментации лигнина, но и способны их алкилировать, предотвращая вторичные реакции конденсации продуктов [15]. Спирты могут являться источником активного водорода, что позволяет осуществлять гидрогенолиза образующихся гидрирования И низкомолекулярных продуктов термопревращения лигнина [16]. Наиболее перспективным растворителем для этой цели является этанол [17–19]. Он не токсичен, относительно дешев и может быть получен из лигноцеллюлозного сырья в достаточном количестве. Использование твердых катализаторов, нанесенных на кислотные подложки, позволяет интенсифицировать деполимеризацию лигнина с увеличением выхода жидких продуктов [20–23]. Одним из перспективных направлений утилизации лигнинов является их каталитическое окисление кислородом в ароматические альдегиды: ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и сиреневый альдегид (4-гидрокси-3,5диметоксибензальдегид). Каталитические процессы окисления лигнинов кислородом протекают значительно быстрее нитробензольного процесса (0,5-1 и 3-4 часа соответственно), а в случае окисления лигносульфонатов – в три-четыре раза. Естественно, возникает вопрос о роли диффузии и механизмах массопереноса кислорода в таких процессах. Ранее в работах по кинетике окисления опилок осиновой И сосновой древесины во встряхиваемом реакторе c высокой интенсивностью массообмена нами было установлено, что кинетический режим процесса может быть реализован при температурах не более 160 °C. Показано, что замедление массопереноса кислорода существенно снижает селективность каталитического окисления лигнинов. Однако сведения о возможной роли других активных соединений кислорода, например, гидроперекисей, в литературе отсутствуют.

Целью данного проекта является установление закономерностей протекания процессов термокаталитической конверсии древесины сосны и ее основных компонентов – полисахаридов и лигнина с целью подбора оптимальных условий для получения целлюлозы, моносахаров, сульфатов полисахаридов, ароматических альдегидов и жидких углеводородов из древесной биомассы.

Результаты и обсуждение

Этап 1. Установление закономерностей «зеленого» процесса окислительного фракционирования древесины сосны на полисахариды и лигнин пероксидом водорода в водно-органической среде в присутствии твердых и растворенных катализаторов

Целью исследований являлось изучение кинетических закономерностей процессов пероксидной делигнификации древесины сосны без использования катализатора и в присутствии сернокислотного катализатора, установление оптимальных режимов каталитического фракционирования древесной биомассы на основные компоненты — целлюлозу и растворимые продукты деполимеризации лигнина и гемицеллюлоз.

В качестве исходного сырья использовали опилки древесины сосны (фракция 2,5–5 мм). Химический состав исходной древесины определяли общепринятыми методиками, согласно [24].

Химический состав древесины сосны представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав древесины сосны

Образец	Химический состав, %мас. *				
Ооризец	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	Экстрактивные вещества	Зола
Сосна	47,6	28,0	16,5	7,6	0,3

^{*}от массы а.с. древесины.

Фракционирование древесины сосны осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации готовили из смеси ледяной уксусной кислоты, содержание которой варьировали от 15 до 30 % мас., пероксида водорода от 4 до 6 % мас. Значение параметра гидромодуля составляло 5, 10 и 15. В качестве катализатора использовали H_2SO_4 (марка х.ч., $\rho = 1,84$ г/см3) в количестве 2 % мас. от массы древесины. Процесс осуществляли в течение 1–4 часов при постоянном перемешивании и температуре 70–

 $100~^{\circ}$ С. Изучена кинетика пероксидного фракционирования древесины сосны без использования катализатора и в присутствии катализатора H_2SO_4 (2 % мас.) в интервале температур $70{\text -}100~^{\circ}$ С. Установлено, что катализатор H_2SO_4 способен увеличивать скорость процесса делигнификации древесины сосны от 2,4 до 4,5 раз при невысоких температурах ($70{\text -}90~^{\circ}$ С). При повышении температуры до $100{^{\circ}}$ С скорость некаталитической делигнификации древесины сосны становится практически равной скорости ее делигнификации в присутствии катализатора H_2SO_4 (рис. 1).

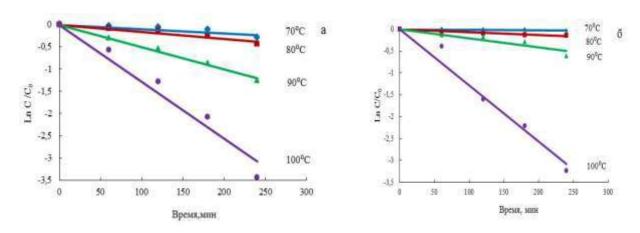


Рисунок 1 — Зависимость ln C/C₀ лигнина от продолжительности процесса пероксидной делигнификации: а — в присутствии катализатора 2 % H₂SO₄; б — без катализатора

Константы скорости каталитической делигнификации древесины варьируются в изученном температурном интервале от 0,08 до 2,15·10-4c-1, а некаталитической – от 0,017 до 2,13·10⁻⁴c⁻¹(табл.2).

Таблица 2 – Константы скорости и энергии активации процессов пероксидной делигнификации древесины сосны

Ката		ализатор H ₂ SO ₄	без катализатора	
Температура, °С	$k \times 10^{-4}, c^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль	$k \times 10^{-4}, c^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
70	0,084		0,017	
80	0,27	90	0,12	127
90	0,83	<i>7</i> 0	0,35	127
100	2,15		2,13	

В присутствии сернокислотного катализатора энергия активации процесса пероксидной делигнификации древесины сосны снижается от 127 кДж/моль (некаталитический процесс) до 90 кДж/моль.

Изучено влияние условий проведения процесса пероксидного фракционирования древесины сосны при температуре 100° С в присутствии катализатора H_2SO_4 на выход целлюлозы и конверсию древесины, лигнина и гемицеллюлоз.

Увеличение температуры процесса каталитической делигнификации оказывает значительное влияние на конверсию древесины сосны, лигнина и

гемицеллюлоз, а также на выход целлюлозы (рис. 2). При невысоких температурах (70– 80 °C) конверсия древесины составляет 33,8–34 %, лигнина 26– 34 %, гемицеллюлоз 56– 62 %. При увеличении температуры процесса пероксидного фракционирования до 100°C конверсия древесины достигает 55,7 %, лигнина – 97 %, гемицеллюлоз – 75 %.

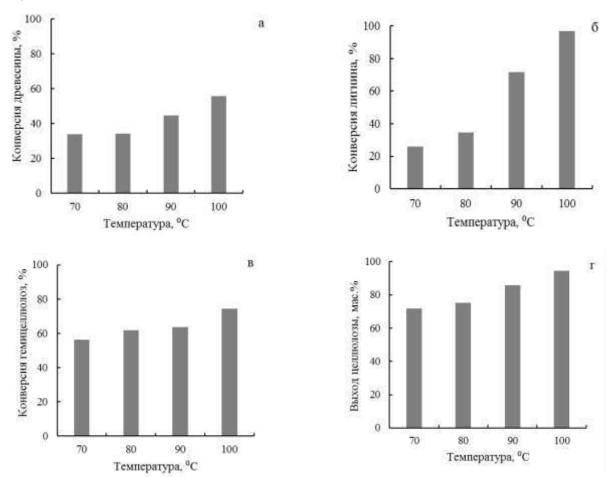


Рисунок 2 — Влияние температуры на конверсию древесины (а), лигнина (б), гемицеллюлоз (в) и на выход целлюлозы (г) в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны (концентрации $H_2O_2 - 6$ % мас., $CH_3COOH - 25$ % мас., гидромодуль – 15)

Выход целлюлозы возрастает при увеличении температуры: от 72 % до 95 % при увеличении температуры от 70°C до100 °C. При содержании пероксида водорода в реакционной среде 4 % мас. конверсия древесины составляет 47 %, лигнина -76 %, гемицеллюлоз -80 %, а выход целлюлозы -88 % (рис. 3). Повышение концентрации пероксида водорода до 6 % мас. позволяет увеличить конверсию древесины до 56 %, лигнина до 97%, гемицеллюлоз до 72%, а выход целлюлозы до 94% (рис. 3).

При концентрации CH_3COOH в реакционной среде 15 % мас. конверсия древесины составляет 47 %, лигнина -68 %, гемицеллюлоз -69 %, а выход целлюлозы -86 % (рис.4). Увеличение концентрации уксусной кислоты до 25 % мас. повышает конверсию древесины до 56 %, лигнина до 97 %, гемицеллюлоз до 71 %, а выход целлюлозы до 94 %.

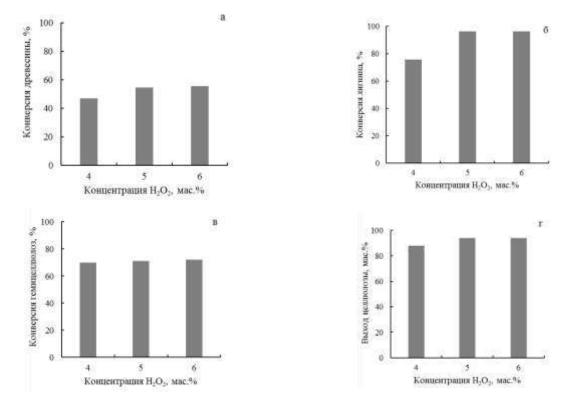


Рисунок 3 — Влияние концентрации пероксида водорода в реакционной смеси на конверсию древесины (а), лигнина (б), гемицеллюлоз (в) и на выход целлюлозы (г) в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны при температуре 100°С (концентрация CH₃COOH – 25 мас.%, гидромодуль – 15)

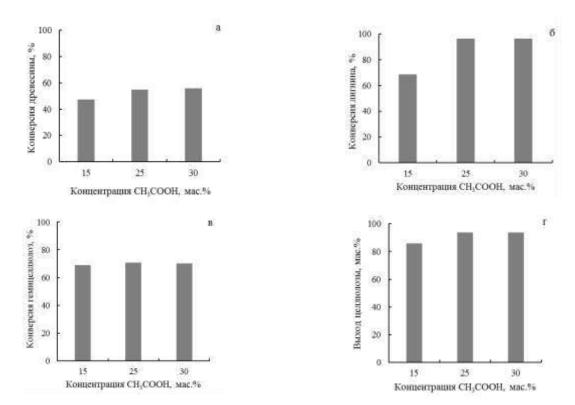


Рисунок 4 — Влияние концентрации уксусной кислоты в реакционной смеси на конверсию древесины (а), лигнина (б), гемицеллюлоз (в) и на выход целлюлозы (г) в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны при температуре 100° C (концентрация H_2O_2 – 6 мас.%, гидромодуль– 15)

Изучено влияние величины гидромодуля процесса пероксидного фракционирования на конверсию древесины, лигнина, гемицеллюлоз и на выход целлюлозы (рис.5). При увеличении гидромодуля от 10 до 20 возрастает конверсия древесины до 56 %, лигнина до 96,8 %, гемицеллюлоз до 72 % и выход целлюлозы до 94 %. Высокая конверсия лигнина (96,4 %) достигается при гидромодуле 15 и практически не возрастает с его увеличением до 20.

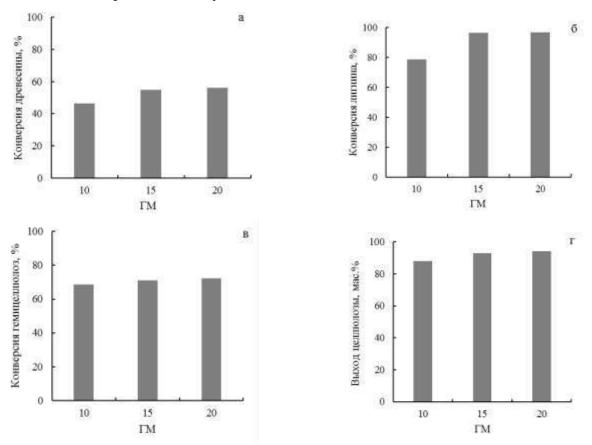


Рисунок 5 — Влияние гидромодуля на конверсию древесины (а), лигнина (б), гемицеллюлоз (в) и выход целлюлозы (г) в процессе каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны при температуре 100° C (концентрации H_2O_2 – 6 мас.%, CH_3COOH – 25 мас.%)

На основании экспериментальных данных были определены оптимальные условия проведения процесса пероксидного фракционирования древесины сосны в среде «уксусная кислота — вода — катализатор H2SO4», обеспечивающие максимальный выход целлюлозы с минимальным содержанием остаточного лигнина и гемицеллюлоз: температура 100 °C концентрации H2O2— 6 % мас., СН3СООН— 25 % мас., гидромодуль— 15.

Математическую оптимизацию процессов пероксидного фракционирования древесины сосны проводили с использованием пакета прикладных программ *Statgraphics Centurion XVI*, блок *DOE* (*Designof Experiment*) [25].

В качестве независимых переменных использовали два фактора: концентрацию H_2O_2 в реакционном растворе (X_I) и гидромодуль процесса фракционирования (X_2) . Фиксированные параметры: температура 100 °C, продолжительность процесса 4 часа, концентрация $CH_3COOH\ 25\ \%$ мас. В качестве

выходного параметра использовали обобщенный параметр оптимизации процесса пероксидного фракционирования древесины сосны -Wa.

Результаты реализации матрицы планирования эксперимента приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Матрица планирования эксперимента по каталитической пероксидной делигнификации древесины сосны и результаты ее реализации

№ опыта	Концентрация H_2O_2 , %мас. (X_I)	ΓM (X ₂)	Обобщенный параметр оптимизации – Wa
1	4	10	0,0292
2	5	10	0,4216
3	6	10	0,8475
4	4	15	0,3343
5	5	15	0,7591
6	6	15	0,9710
7	4	20	0,7491
8	5	20	0,8837
9	6	20	0,9781

Дисперсионный анализ показал, что в границах принятых условий эксперимента существенный вклад в суммарную дисперсию вносят оба фактора: концентрация пероксида водорода в реакционном растворе — XIи гидромодуль процесса — X2. На это указывает уровень значимости P<0,05, соответствующий доверительной вероятности 95 %.

Зависимость обобщенного параметра оптимизации(Wa) от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины сосны, в присутствии растворенного сернокислотного катализатора, хорошо аппроксимируется следующим уравнениемрегрессии:

$$Wa = 6.38 + 1.55X_1 + 0.31X_2 - 0.10X_{12} - 0.08X_1X_2$$

На удовлетворительные прогностические свойства полученного уравнения регрессии указывает достаточно высокие значения коэффициента детерминации – 96,4 %.

На рисунке 6 представлено графическое отображение зависимости выходного параметра Wa от переменных факторов X_1 и X_2 в виде поверхности отклика.

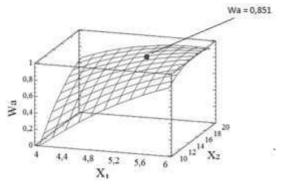


Рисунок 6 – Поверхности отклика зависимости обобщенного параметра оптимизации Wa от концентрации H₂O₂в делигнифицирующем растворе и гидромодуля процесса

Рассчитанные оптимальные условия процесса пероксидного фракционирования древесины сосны в присутствии сернокислотного катализатора хорошо соотносятся с экспериментальными данными (табл. 4).

Таблица 4 — Сравнение оптимальных условий пероксидного фракционирования древесины сосны, полученных экспериментальным путем и рассчитанных по регрессионным уравнениям (температура 100 °C, продолжительность 4 ч., CH₃COOH 25 % мас.)

Показатели	Экспериментальные данные	Расчётные данные
Концентрация СН ₃ СООН,мас.%	25,0	25,0
Концентрация Н ₂ О ₂ , мас.%	5,0	5,2
ГМ процесса	15	15,1

^{*}от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

Этап 2. Установление состава и строения получаемых из древесины сосны продуктов с использованием физико-химических методов исследования

Влияние начальной концентрации пероксида водорода на выход и состав целлюлозных продуктов из древесины сосны иллюстрируется данными, представленными в таблице 5.

Таблица 5 — Влияние концентрации H_2O_2 на выход и состав продуктов пероксидного фракционирования сосновой древесины в присутствии катализатора H_2SO_4 . Условия: $CH_3COOH\ 25\ \%$ мас.; температура $100\ ^\circ C$; время $4\ \text{ч.}$; $\Gamma M=15$

Поморожани	Концентрация H ₂ O ₂ % мас.			
Показатели	4	5	6	
Выход, % мас. *	52,8	45,2	44,5	
Состав, % мас. **:				
целлюлоза	87,9	93,9	94,1	
лигнин	6,8	1,0	1,0	
гемицеллюлозы	5,0	4,8	4,6	

^{*}от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

Увеличение концентрации пероксида водорода в реакционной смеси способствует более глубокому протеканию процесса каталитической делигнификации древесины сосны. Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте уменьшается с 6,8 % мас. при концентрации H_2O_24 % до 1,0 % мас. при концентрации 6 %, одновременно увеличивается содержание целлюлозы с 87,9 до 94,1 % мас.

Изучение влияния концентрации уксусной кислоты на процесс пероксидного фракционирования древесины сосны показало, что для достижения высокого содержания целлюлозы в целлюлозном продукте ее концентрация в реакционной среде должно составлять не менее 25 % мас. (табл. 6).

Таблица 6 – Влияние концентрации CH₃COOH на выход и состав продуктов пероксидного фракционирования древесины сосны в присутствии сернокислотного катализатора.

Условия: $H_2O_2 5$ % мас.; температура 100 °C; время 4 ч.; $\Gamma M = 15$

	, 1 11		
Померожани	Кон	центрация СН3СООН %	мас.
Показатели	15	25	30
Выход, % мас. *	52,7	45,2	44,0
Состав, % мас. **:			
целлюлоза	85,8	93,9	93,8
лигнин	8,8	1,0	1,0
гемицеллюлозы	5,1	4,8	4,9

^{*}от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

Гидромодуль также является важным параметром процесса делигнификации древесины, варьируя который можно регулировать выход и состав целлюлозного продукта (табл. 7).

С ростом величины гидромодуля от 10 до 20 происходит снижение выхода целлюлозного продукта при одновременном возрастании содержания в нем целлюлозы и снижения количества остаточного лигнина.

Таблица 7 – Влияние гидромодуля процесса на выход и состав продуктов пероксидного фракционирования древесины сосны в присутствии катализатораН₂SO₄.

Условия: H2O2 5 % мас.; CH3COOH 25 % мас.; температура 100 °C; время – 4 ч

Померожани	ГМ			
Показатели	10	15	20	
Выход, мас. %*	53,6	45,2	43,9	
Состав, мас. %**:				
целлюлоза	88,7	93,9	94,2	
лигнин	5,8	1,0	0,9	
гемицеллюлозы	5,2	4,8	4,6	

^{*}от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

Строение целлюлозного продукта, полученного пероксидной делигнификацией древесины сосны в оптимальных условиях (100° C, концентрации H_2O_2 5 % мас., CH3COOH 25 % мас., ГМ 15, 4 ч) в присутствии катализатора H2SO4 изучено методами ИКС, РФА и РЭМ.

ИК-спектры образца целлюлозы, полученного пероксидной каталитической делигнификацией древесины сосны и образца коммерческой микрокристаллической целлюлозы Vivapur, мало различаются, что указывает на их аналогичное строение (рис.7).

В ИК-спектрах обоих образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы [26]: валентные колебания –ОН групп, связанные водородными связями при 3400 см⁻¹; валентные колебаний –СН групп при 2900см⁻¹; -СН деформационные колебания при 1430 см-1; С-О-С асимметричные колебания при 1163см-1; колебания глюкозного кольца (асимметричные) в области 1110см⁻¹; колебания β-гликозидных связей между единицами глюкозы в целлюлозе при 895см⁻¹.

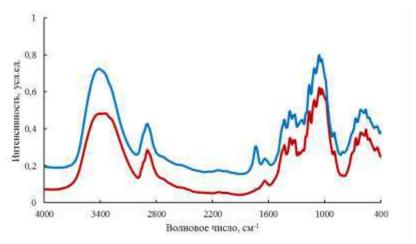


Рисунок 7 – ИК спектры образцов целлюлозы, полученных пероксидной каталитической делигнификацией древесины сосны (1) и микрокристаллической целлюлозы Vivapur (2)

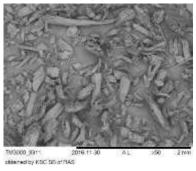
В ИК-спектре образца целлюлозы из древесины сосны отсутствуют полосы поглощения характерные для фенилпропановых единиц лигнина (1605 – 1593, 1515 – 1495 и 1470–1460 см⁻¹) [27]. Это свидетельствует о протекании глубокой окислительной деструкции лигнина в условиях пероксидной делигнификации древесины сосны.

Полоса поглощения в области 1700—1740 см⁻¹ соответствует ацетил или уроновым эфирным группам гемицеллюлоз [28]. Наличие этой полосы поглощения указывает на неполное удаление гемицеллюлоз в процессе пероксидной делигнификации древесины сосны. Этот факт соответствуют данным химического анализа полученного целлюлозного продукта (табл.8).

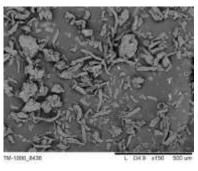
Таблица 8 – Химический состав, индекс кристалличности (ИК) и размер кристаллитов (L002)образца целлюлозы из древесины сосны и МКЦ Vivapur

Образец	Химический и элементный состав целлюлозного продукта, % мас.				L ₀₀₂ ,
	целлюлоза	лигнин	гемицеллюлозы		HM
Сосновая целлюлоза	93,9	1,0	4,8	0,65	3,3
МКЦ Vivapur	97,0	-	3,0	0,75	3,0

На рисунке 8 представлены электронно-микроскопические снимки образцов целлюлозы сосны (1) и МКЦ Vivapur (2), полученные методом РЭМ.



1



2

Рисунок 8 – РЭМ изображения образцов целлюлозы, полученных из древесины (1) и МКЦ Vivapur(2)

Дифрактограммы образцов целлюлозы, полученной из древесины сосны (1)и МКЦ Vivapur (2) аналогичны (рис. 9). На них наблюдаются максимумы в области углов 20: 14-16°, 22,6°, 34–35°, относящиеся к отражению от плоскостей: 101, 101-; 002 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I.

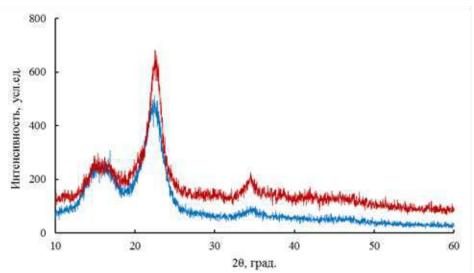


Рисунок 9 – Дифрактограммы образцов целлюлозы, полученной из древесины сосны (1) и МКЦ Vivapur (2)

Индексы кристалличности и размеры кристаллитов образцов этих целлюлоз представлены в табл. 8. С использованием методов ИКС, ГХ и ГХ-МС изучен состав растворимых продуктов пероксидной делигнификации древесины сосны в среде уксусная кислота — вода — сернокислотный катализатор при температуре $100\,^{\circ}$ С.

Гемицеллюлозы (ГЦ), перешедшие в раствор в процессе пероксидной делигнификации древесины сосны выделяли из кубового остатка, обрабатывая его этанолом (96 % мас.) до полного осаждения нерастворимого в этаноле осадка.

В ИК-спектре ГЦ, выделенных из кубового остатка (рис. 10) присутствуют полоса поглощения при 815 см^{-1} , характерная для гексапиранозного кольца и полоса при 840 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям α – сахаров. Полоса при 815 см^{-1} относится к деформационным колебаниям связи С–Н.Полосы при 1240 см^{-1} и 1730 см^{-1} указывают на наличие сложноэфирных связей [Ошибка! Закладка не определена.].

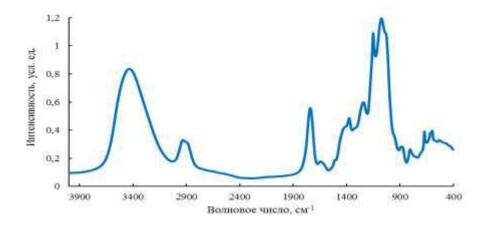


Рисунок 10 – ИК-спектр образца гемицеллюлоз, полученного из кубового остатка пероксидной делигнификации древесины сосны в присутствии сернокислотного катализатора при 100 °C

Состав продуктов гидролиза гемицеллюлоз 2 % раствором HCl при 100 °C анализировали методом газовой хроматографии после их дериватизации трихлорметилсиланом. Результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Содержание сахаров в гидролизатах гемицеллюлоз древесины сосны

Вещество	Время удерживания, мин	Содержание, мг/мл
Арабиноза	22.58; 22.94; 24.17	0,13
Ксилоза	26.70; 27.52	6,92
Галактоза	32.90; 36.29	2,35
Манноза	31.99; 41.22	75,75
Глюкоза	39.07; 51.0	24,99

Состав растворимых продуктов деполимеризации лигнина и гемицеллюлоз исследован методам ΓX -MC (табл. 10).

Таблица 10 - Состав растворимых продуктов пероксидной делигнификации древесины сосны

Соединение	Содержание, отн. %
1-гидрокси-3-бутилбензол	11,08
Этиловый эфир янтарной кислоты	2,27
Фумаровая кислота	5,8
4-гидроксибензойная кислота	13,4
3-гидрокси-4-метокси бензойная кислота	18,57
Азелаиновая кислота	7,0
Яблочная кислота	4,8
4-гидрокси-3,5-метокси бензойная кислота	8,25
Этилванилат	3,5
2,4- гександиеновая кислота	7,25
Не идентифицировано	18,08

Основными соединениями в составе растворимых продуктов пероксидной делигнификации древесины сосны являются ароматические кислоты.

В результате выполненного исследования осуществлен подбор условий пероксидного каталитического фракционирования биомассы древесины сосны на

микрокристаллическую целлюлозу и растворимые продукты деполимеризации лигнина и гемицеллюлоз.

Этап 3. Подбор оптимальных катализаторов и условий гидролиза полисахаридов древесины сосны, обеспечивающих максимальный выход моносахаров

В качестве исходного сырья для гидролиза полисахаридов древесины и получения растворов моносахаров использовали древесные опилки (фракция 2–5 мм) сосны обыкновенной (Pinus Sylvestris L.), произрастающей в Красноярском крае. Химический состав древесины сосны (% от массы абс. сух.древесины): целлюлоза 47,6; лигнин 28,0; гемицеллюлозы 17,0; экстрактивные вещества 7,6; зола 0,3. В качестве катализаторов гидролиза древесины сосны использовали растворенные минеральные кислоты H₂SO₄ и HCl, а также твердые кислотные катализаторы Amberlyst–15 И кислотномодифицированные SBA-15 Сибунит–4. И Модифицирование углеродного мезопористого материала Сибунит-4 проводили, обрабатывая его сначала водным раствором азотной кислоты (35 % об. HNO3), а затем дополнительно дымящейся серной кислотой по методике, изложенной в [29]. Двустадийное модифицирование мезопористого SBA-15 включало прививку 3меркаптопропилтриметоксисилана и окисление меркаптогрупп до использованием 30 % пероксида водорода [30].

Текстурные свойства модифицированных материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции N2 на установке ASAP—2420 (Micrometritics, США) при T=98 К в интервале относительных давлений (Р/Р0) 0,06—0,99 с шагом 0,015. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели ВЕТ в интервале Р/Р0 0,06—0,25, внутренний объем пор — по методу «Singlepoint BET», а распределение пор по размерам получали по уравнению изотермы ВЈН.

Концентрацию кислотных групп на поверхности катализаторов определили кислотно-основным титрованием гидроксидом натрия.

В результате прививки функциональных групп для всех образцов катализаторов наблюдается закономерное уменьшение площадей удельной поверхности и размеров пор. Некоторые характеристики катализаторов приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Текстурные характеристики катализаторов

Исходный и модифицированный материал	S_{BET} , M^2/Γ	$V_{\text{nop}}, cm^3/\Gamma$	<d>>пор, НМ</d>	С кисл. групп, ММОЛЬ · Г -1
Исходный Сибунит-4	379	0,63	6,6	0,039
Кислотномодифицированный Сибунит-4	267	0,36	5,3	0,482
Исходный SBA-15	550	0,82	5,9	_
Кислотномодифицированный SBA-15	417	0,59	5,6	0,705

Гидролиз древесины сосны в присутствии растворенных кислотных катализаторов проводили в стеклянном реакторе при атмосферном давлении,

температуре 100°C, в течение 1-4 ч, при интенсивности перемешивания 14 об/с. Негидролизованный древесный остаток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103°C. Конверсию древесины определяли весовым методом с точностью ± 2–3%. Гидролиз древесины сосны в присутствии твердых кислотных катализаторов проводили в водной среде при температуре 110-150 °C во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат. Скорость вращения автоклава составляла 11 об/мин. Смесь древесины сосны (0,2) г) и твердого катализатора (0,2) г предварительно подвергали механической обработке в планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 минут при центробежном ускорении мелящих тел 60 г. Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа «VARIAN-450 GC» с пламенноионизационным детектором на капиллярной колонке VF- 624ms длиной 30 м, внутренним диаметром – 0,32 мм. Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [31] с образованием триметилсилильных производных. Выход моносахаров из гемицеллюлоз древесины сосны рассчитывали в соответствии c [32].

В качестве стандартов для анализа использовали глюкозу (Panreac, Германия), ксилозу (Panreac), маннозу (Panreac, Германия), арабинозу (Panreac, Германия), галактозу (Panreac, Германия), сорбит (Panreac, Германия).

Содержание гемицеллюлоз и целлюлозы в древесине и лигноцеллюлозе сосны определяли по методике [33]. Определение лигнина проводили по методу Класона с

Исходный и модифицированный материал SBET, M^2/Γ Vпор, $CM^3/\Gamma < d > D$ пор, нм

С кисл. групп, ммоль·г-1 Исходный Сибунит–4 379 0,63 6,6 0,039 Кислотномодифицированный Сибунит–4 267 0,36 5,3 0,482 Исходный SBA–15 550 0,82 5,9 – Кислотномодифицированный SBA–15 417 0,59 5,6 0,705использованием 72% H2SO4 [34,35]. Перед проведением анализов выполняли обессмоливание древесных опилок в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105. Для определения зольности высушенные опилки прокаливали в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 575±25°C в течение 3–4 ч до полного удаления углерода (отсутствие черных точек), затем остужали и охлаждали в эксикаторе, взвешивали и продолжали прокаливать по 1 ч до достижения постоянной массы [36]. ИК-спектры древесины и лигниноцеллюлозных образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Вгикег, Германия) в области 4000–400 см⁻¹. Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 2 мг образца в матрице бромистого калия.

<u>Гидролиз гемицеллюлоз древесины сосны в присутствии растворенных</u> <u>катализаторов</u>

Ранее, при изучении процесса гидролиза гемицеллюлоз древесины березы, провидимого в мягких условиях (при температуре 100°С и атмосферном давлении), нами установлено [37], что выход целевого продукта (ксилозы) зависел от

концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза. Максимальные выходы ксилозы получены при гидролизе древесины березы 2 и 3%ной H_2SO_4 . С целью подбора оптимальных условий гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны, обеспечивающих максимальный выход моносахаров, изучено влияние природы катализаторов и условий гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на ее конверсию и выход моносахаров при температуре 100°C. Обнаружено, что при аналогичных условиях гидролиза степень конверсии древесины сосны в присутствии серной кислоты ниже, чем в присутствии соляной, и составляет 17–23% мас. и 20–28% мас. соответственно (рис. 11).

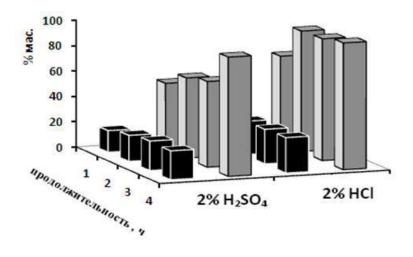


Рисунок 11 — Влияние растворенных кислотных катализаторов и продолжительности гидролиза древесины сосны на ее конверсию и выход моносахаров при температуре100 °C и гидромодуле 15 (*от массы абс. сух.древесины, ** от исходного содержания гемицеллюлоз в сосне)

■ конверсия древесины* Выход моносахаров**

Максимальный выход моносахаров (94,0–96,0 % мас.) достигается в присутствии катализатора 2 % мас. НСl при продолжительности гидролиза 2 ч. При использовании катализатора 2 % мас. H_2SO_4 , максимальный выход моносахаров в аналогичных условиях составляет 90 % мас.

Влияние гидромодуля на конверсию древесины сосны и выход моносахаров в присутствии H_2SO_4 иллюстрируется рисунком 12.

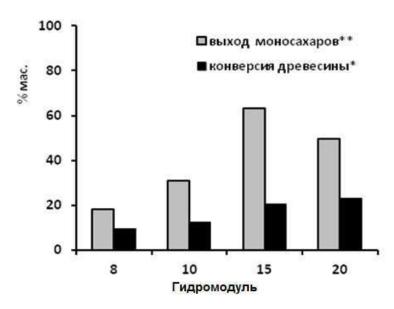


Рисунок 12 — Влияние величины жидкостного модуля процесса гидролиза древесины сосны на ее конверсию и выход моносахаров при температуре 100° C(катализатор 2% мас. H_2SO_4 , продолжительность 2 ч) *от массы абс. сух.древесины, ** от исходного содержания гемицеллюлоз в сосне

Повышение гидромодуля процесса гидролиза с 8 до 15 увеличивает конверсию древесины до 20,5 % мас., а выход моносахаров из гемицеллюлоз – до 63 % мас. (рис. 12). Дальнейшее повышение гидромодуля до 20 незначительно влияет на конверсию древесины. Однако при этом заметно снижается выход моносахаров (до 50 % мас.), что вероятно связано с протеканием дальнейших превращений моносахаров, включая реакции образования гуминовых веществ. Таким образом, оптимальная величина гидромодуля в процессе гидролиза древесины сосны при 100°С в присутствии растворенных кислотных катализаторов составляет 15. Методом газовой хроматографии изучен состав гидролизатов, полученных из древесины сосны с использованием сернокислотного и солянокислотного катализаторов.

В качестве примера на рисунке 13 приведена газовая хроматограмма гидролизата, полученного гидролизом гемицеллюлоз древесины сосны при 100°C в присутствии катализатора 2 % мас. HCl.

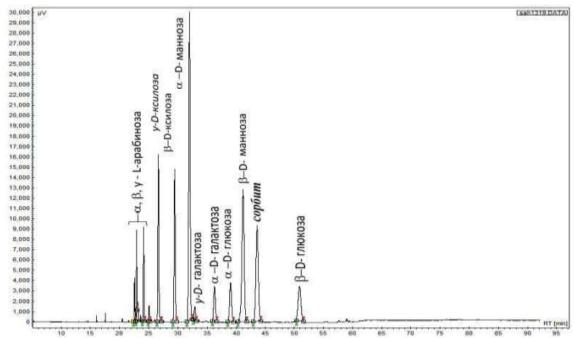
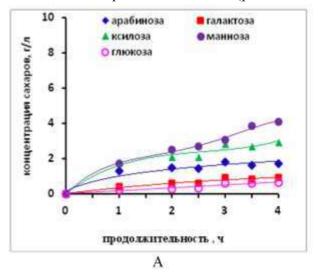


Рисунок 13 — Хроматограмма гидролизата, полученного гидролизом гемицеллюлоз древесины сосны при температуре 100°C, жидкостном модуле 15 и продолжительности 4 ч (катализатор 2 % мас. HCl, сорбит – внутренний стандарт)

Максимальное содержание наиболее ценного моносахарида маннозы (5,6 г/л), обнаружено в гидролизате, полученном из древесины сосны в присутствии 2 % мас. HCl (рис. 14 Б). Наряду с маннозой (составляет около 50% от массы гемицеллюлоз), в гидролизате присутствует ксилоза ($\sim 24\%$ мас.), арабиноза ($\sim 5\%$ мас.), галактоза ($\sim 8\%$ мас.) и глюкоза ($\sim 9\%$ мас.).

Концентрация арабинозы в гидролизатах, полученных в присутствии соляной кислоты, ниже по сравнению с гидролизатами, полученными при использовании сернокислотного катализатора (1,2 г/л и 1,8 г/л соответственно). Установлено, что арабиноза в присутствии соляной кислоты подвергается вторичным превращениям с образованием фурфурола (до 0,5 г/л). Это согласуется с литературными данными [38]. Концентрация других моносахаров (ксилозы, галактозы, глюкозы) в составе гидролизатов повышается с увеличением продолжительности гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны (рис.14 А и Б).



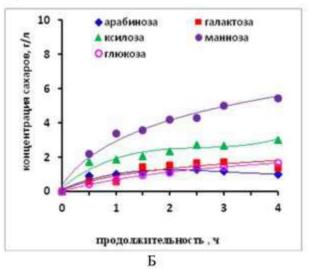


Рисунок 14 — Влияние продолжительности гидролиза древесины сосны при температуре 100°С и гидромодуле 15 на содержание моносахаров в гидролизатах (А – катализатор 2 % мас. H₂SO₄, Б – катализатор 2 % HCl)

Глюкоза является продуктом гидролиза не только гемицеллюлоз, но и легкогидролизуемой части целлюлозы древесины сосны. Манноза также может образовываться в результате каталитической эпимеризации глюкозы [39]. В таблице 12 приведены данные химического анализа твердых лигноцеллюлозных продуктов гидролиза древесины сосны. В выбранных условиях процесса наиболее интенсивно протекает гидролиз гемицеллюлоз. Причем активность катализатора 2 % мас. НС1 в гидролизе гемицеллюлоз выше, чем сернокислотного катализатора. В присутствии солянокислотного катализатора содержание гемицеллюлоз в лигноцеллюлозном продукте снижается до 2,6 % мас. при продолжительности гидролиза 2 ч.

Таблица 12 – Влияние кислотных катализаторов на состав лигноцеллюлозных продуктов гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны при температуре 100°C

Сырье	Продолжительность	Содержание основных компонентов в лигноцеллюлозном продукте, % мас		
	гидролиза, ч	гемицеллюлозы	целлюлоза	лигнин
Исходная древесина				
сосны *	отсутствует	17,0	47,6	28,0
Древесина сосны	1	11,7	51,1	29,2
после гидролиза	2	9,4	52,4	30,8
2% H ₂ SO ₄ **	3	7,2 53,0		33,0
	4	4,5	54,0	35,5
Древесина сосны	1	10,0	51,2	31,8
после гидролиза	2	2,6	52,8	33,0
2% HCl**	3	2,0	54,4	34,6
	4	1,8	55,5	36,7

^{*-} от массы абсолютно сухой древесины; **- от абсолютно сухого лигноцеллюлозного продукта.

Содержание целлюлозы и лигнина в лигноцеллюлозных продуктах возрастает с увеличением продолжительности процесса гидролиза, что обусловлено удалением гемицеллюлоз из древесины. Кроме того, увеличение содержания лигнина в лигноцеллюлозном продукте может быть связано с образованием лигноподобных веществ (так называемого «псевдолигнина») [40] в результате вторичным превращений моносахаров.

В ИК-спектрах древесины сосны и лигноцеллюлозных продуктов, полученных гидролизом гемицеллюлоз древесины в присутствии 2% мас. H_2SO_4 и 2% мас. HCl, присутствуют характеристические полосы поглощения целлюлозы в области 3600-3000, 3000-2700, 1500-1300, 1200-1000 см⁻¹ (рис. 5). Они соответствуют валентным колебаниям связей -OH и -CH, -CH2 и деформационным и валентным колебаниям связей CO и C-O-C глюкопиранозного кольца [41,42].

Широкая полоса поглощения в области 3600—3100 см-1 ИК—спектров древесины и лигноцеллюлозы сосны обусловлена валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. В спектрах лигноцеллюлозных продуктов наблюдается снижение интенсивности этих полос поглощения и их смещение в область низких частот, что свидетельствует о снижении

в твердых продуктах гидролиза древесины количества гидроксильных групп, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей. Древесина сосны содержит, помимо целлюлозы, также гемицеллюлозы и лигнин. О наличии гемицеллюлоз свидетельствует интенсивная полоса поглощения при 1730 см⁻¹ в ИК—спектре исходной древесины сосны, характерная для карбонильных групп гемицеллюлоз [42,43]. В лигноцеллюлозном продукте, полученном гидролизом древесины сосны в присутствии серной или соляной кислот интенсивность этой полосы заметно меньше, чем в древесине, что свидетельствует о снижении количества гемицеллюлоз в процессе каталитического гидролиза древесины. В ИК—спектрах древесины и лигноцеллюлозных продуктов присутствуют полосы поглощения фенилпропановых структур лигнина в областях 1620–1590 см⁻¹, 1525–1495 см⁻¹, 1475–1450 см⁻¹ и полосы поглощения при 1612 и 1516 см⁻¹ (рис. 15).

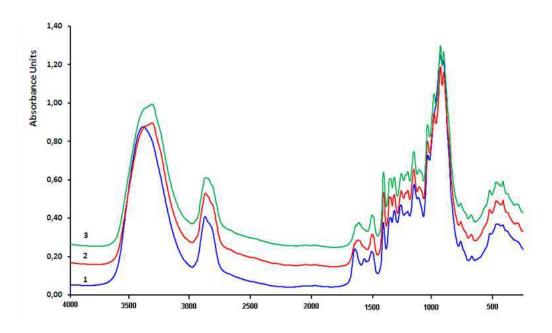


Рисунок 15 — ИК-спектры древесины (1) и лигноцеллюлозных продуктов, полученных из древесины сосны гидролизом 2 % мас. $H2SO_4$ (2) и 2 % мас. HCl (3) при температуре 100°C в течение 4 ч

Из лигноцеллюлозного продукта с низким содержанием гемицеллюлоз может быть получена качественная целлюлоза для химической переработки или для получения биоэтанола с использованием метода пероксидной каталитической делигнификации [44].

Гидролиз гемицеллюлоз древесины сосны в присутствии твердых кислотных катализаторов

Каталитическая активность твердых кислотных катализаторов Amberlyst 15, модифицированных Сибунита—4 и SBA—15 в гидролизе гемицеллюлоз древесины сосны исследована при температурах 110—150 °C. Для улучшения контакта твердого катализатора с твердым реагентом — опилками древесины сосны, их подвергали механической обработке в мельнице АГО—2.

Установлено, что предварительная механическая обработка древесины сосны повышает выход моносахаров в процессе гидролиза активированной древесины при

100°C, как в присутствии катализатора Amberlyst–15, так и в его отсутствии (табл. 13).

Таблица 13 – Влияние механоактивации древесины сосны на выход моносахаров в процессе гидролиза при температуре 150°С и продолжительности 2 ч

Сырье, катализатор	Выход моносахаров, % мас.*
Исходная древесины сосны (фр. 2–5 мм), без катализатора	22,1
Активированная в АГО-2 древесина сосны, без катализатора (фр. 0,1-0,25 мм)	33,8
Смесь исходной древесины сосны (фр. 2–5 мм) и катализатора Amberlyst–15	45,2
Смесь активированной в АГО-2 древесины сосны и катализатора Amberlyst-15(фр. 0,1-0,25 мм)	88,2

^{*} от исходного содержания гемицеллюлоз

Катализатор Amberlyst—15 увеличивает выход моносахаров с 22,1 % мас. до 45,2 % мас. в процессе гидролиза неактивированной древесины сосны и с 33,8 % мас. до 88,2 % мас. при гидролизе мехобработанной древесины (табл. 3). Максимальный выход моносахаров (93 % мас.) из гемицеллюлоз активированной древесины сосны получен при температуре 150°C в течение 3 ч в присутствии кислотномодифицированного катализатора SBA—15 (рис. 16).

При температуре гидролиза древесины 130°C высокий выход моносахаров достигается в присутствии катализаторов Amberlyst–15 (80 % мас.) и кислотномодифицированного SBA–15 (62 % мас.) при продолжительности процесса 4 ч. Вероятно, пониженная каталитическая активность Сибунита в гидролизе гемицеллюлоз древесины сосны объясняется невысоким содержанием кислотных групп в его составе и меньшей площадью удельной поверхности, по сравнению с катализатором SBA–15 (табл. 11).

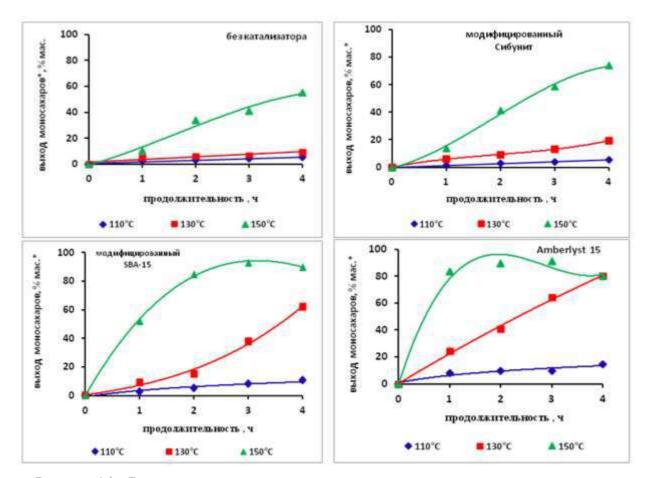


Рисунок 16 — Влияние температуры и продолжительности гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны в присутствии твердых кислотных катализаторов на выход моносахаров (* от исходного содержания гемицеллюлоз)

В составе гидролизатов из активированной древесины сосны, полученных при температуре 150°С в присутствии катализаторов Amberlyst—15 и SBA—15, преимущественно содержится манноза. Гидролизаты, полученные некаталитическим гидролизом и гидролизом в присутствии катализатора Сибунит, в основном, содержат арабинозу, ксилозу и галактозу.

В гидролизатах, полученных в присутствии катализатора Amberlyst–15 при температуре 150°C зафиксировано образование фурфурола $(0,5-0,7\ г/л)$ и 5-гидроксиметилфурфурола $(0,1-0,2\ г/л)$ с ростом продолжительности гидролиза до 4 ч. При сопоставлении кталитических свойств растворенных и твердых кислотных катализаторов в гидролизе древесины сосны (табл. 14) установлено, что выход моносахаров снижается в следующем ряду катализаторов: HCl $(100\ ^{\circ}\text{C}, 4\ \text{ч}) > \text{SBA} - 15$ $(150\ ^{\circ}\text{C}, 3\ \text{ч}) > \text{Amberlyst} - 15$ $(150\ ^{\circ}\text{C}, 3\ \text{ч}) > \text{H2SO4}$ $(100\ ^{\circ}\text{C}, 4\ \text{ч}) > \text{Сибунит} - 4$ $(150\ ^{\circ}\text{C}, 4\ \text{ч}) > \text{без катализатора}$ $(150\ ^{\circ}\text{C}, 4\ \text{ч})$.

Максимальный выход наиболее коммерчески востребованного моносахарида маннозы (50 % мас.) достигнут в процессах гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны в присутствии катализаторов HCl при 100 °C и Amberlist—15 при 150 °C. Твердые лигноцеллюлозные продукты, остающиеся после гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны содержат 51,0-55,5 % мас. целлюлозы и могут использоваться для переработки в качественную целлюлозу и для получения биоэтанола.

Таблица 14 — Влияние условий гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на суммарный выход моносахаров и выход маннозы в присутствии растворенных и твердых кислотных катализаторов

Катализаторы и у	Катализаторы и условия гидролиза гемицеллюлоз					
Д	древесины сосны					
катализатор	температура,	продолжительность,	моносахаров,	% мас.*		
	°C	Ч	% мас.*			
HCl	100	4	96,0	50,0		
SBA-15	150	3	93,0	40,0		
Amberlyst–15	150	3	91,2	45,0		
H_2SO_4	100	4	90,0	37,0		
Сибунит-4	150	4	73,7	19,0		
без катализатора	150	4	55,0	12,0		

^{*} от исходного содержания гемицеллюлоз в сосне

Этап 4. Установление закономерностей реакций сульфатирования полисахаридов древесины сосны сульфаминовой кислотой в присутствии основных катализаторов

Известные методы синтеза биологически активных сульфатов полисахаридов основаны на использовании агрессивных и токсичных реагентов, таких как серный ангидрид, серная и хлорсульфоновая кислоты, пиридин и др.

Нами разработан новый экологически безопасный способ сульфатирования ксилана сульфаминовой кислотой в N,N-диметилформамиде (ДМФА) в присутствии основного катализатора мочевины. Сульфаминовая кислота является нетоксичным и малоагрессивным кристаллическим веществом. Механизм этерификации полисахаридов сульфаминовой кислоты в присутствии мочевины объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса, обладающего высокой реакционной способностью к сульфатированию [45]:

$$\mathsf{NH_2SO_3H} + \mathsf{NH_2CONH_2} \longrightarrow \mathsf{H_3}^{\bullet} \mathsf{N}_{-\cdot\cdot}^{\bullet} \mathsf{S}_{\cdot\cdot\cdot}^{\cdot\cdot} \mathsf{NH_2}^{+\delta_1} \mathsf{N}_{-\cdot\cdot}^{\bullet} \mathsf{S}_{\cdot\cdot\cdot}^{\cdot\cdot} \mathsf{NH_2}^{+\delta_2} \mathsf{C}_{-\mathsf{NH_2}}^{\circ}$$

Хроматографический анализ полученного из ксилана гидролизата показал, что он содержит 95,13 % ксилозы, 1,52% маннозы, 1,48% глюкозы, 0,97% галактозы и 0,89% арабинозы. Отсутствие лигнина в полученном ксилане подтверждено известным методом [46] и ИК спектроскопией. В ИК спектре ксилана отсутствуют полосы поглощения при 1645 и 1662 см-1 валентных колебаний C=C и C=O связей, сопряженных с ароматическим кольцом v(C=C), а так же полосы 1330 см⁻¹ обусловленные колебаниями ароматических колец с валентными колебаниями C=O [47].

Реакцию сульфатирования ксилана сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины проводили в среде ДМФА при температуре 100°С. Продолжительность реакции сульфатирования варьировали от 0,5 до 6,0 часов. Сульфат ксилана выделяли в виде натриевой соли (рис. 17).

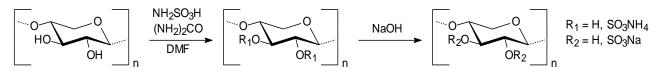


Рисунок 17 — Схема реакции сульфатирования элементарного звена ксилана сульфаминовой кислотой

Данные о влиянии продолжительности сульфатирования на выход сульфатов ксилана, содержание в них серы приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Влияние продолжительности сульфатирования ксилана смесью сульфаминовая кислота—мочевина в среде ДМФА на выход и содержание серы в сульфатах ксилана

№ примера	Продолжительность, ч	Выход*, г	Содержание S, %	Степень замещения
1	0,5	1,87	11,3	0,74
2	1,0	2,15	17,5	1,64
3	2,0	2,18	15,7	1,30
4	3,0	2,17	15,2	1,22
5	4,0	2,18	15,0	1,19
6	5,0	2,19	14,6	1,13
7	6,0	2,20	14,3	1,08

^{*} во всех экспериментах сульфатировали 1,32 г ксилана.

Выход сульфата ксилана рассчитывали по отношению к исходному ксилану.

Как следует из приведенных в таблице 12 данных, высокая степень замещения (1,64) наблюдается при сульфатировании ксилана в течение 1 ч, а выход сульфата ксилана практически не изменяется с увеличением продолжительности сульфатирования более 1 ч.

В ИК спектре исходного ксилана присутствуют полосы валентных колебаний ОН групп при 3439 см-1 и СН групп при 2920 см⁻¹, контуры полос, положения их максимумов в ИК спектрах ксилана приведенных в работах [10,48] и полученного нами в области 1640-1630 см-1, 1460-1440 см-1 и 1200-1000 см-1 совпадает, что свидетельствует о подобии структур ксилана.

В отличие от исходного ксилана (рис. 18), в ИК-спектрах натриевых солей сульфатов ксилана (рис. 19), появляются новые сильные полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями SO₃-групп.

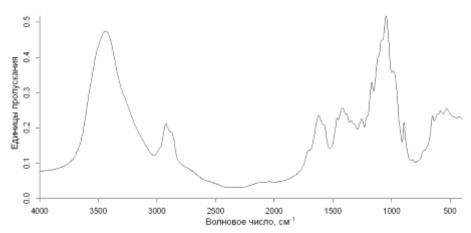


Рисунок 18 – ИК-спектр исходного ксилана

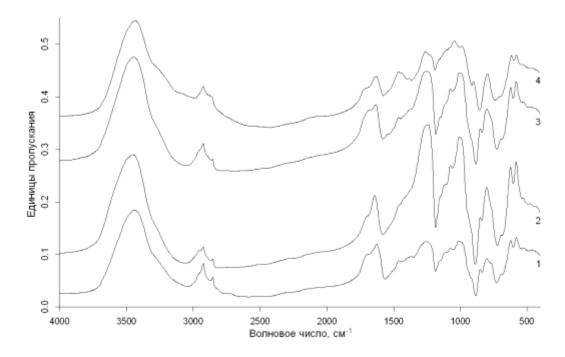


Рисунок 19 – ИК-спектры натриевых солей сульфатов ксилана, полученных при сульфатировании в течение: 1-0.5 ч; 2-1.0 ч; 3-2.0 ч и 4-3.0 ч

Сложная полоса с двумя максимумами при 1244 и 1260 см $^{-1}$ обусловлена антисимметричными валентными колебаниями $\upsilon as(SO_2)$, а широкая полоса с максимумом при 1009 см $^{-1}$ относится к симметричным валентным колебаниям $\upsilon s(SO_2)$. Полоса с максимумом при 804 см $^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям $\upsilon (C-O-S)$. Две низкочастотные полосы с максимумами при 626 см $^{-1}$ и 583 см $^{-1}$ обусловлены $\delta (SO_2)$ и валентными колебаниями $\upsilon s(SO_2)$ [49]. Это подтверждает введение сульфатных групп в структуру ксилана.

В работе [12] методом 13С ЯМР показано, что химические сдвиги атомов углерода С1–С5 в элементарном звене β-1,4-ксилана наблюдаются, соответственно, при 102.4, 72.8, 73.7, 76.4, 63.0 м.д. Близкие значения химических сдвигов атомов углерода С1–С5 для звена ксилана были получены и в работе [49].

Установлено, что положение сигналов атомов углерода C1–C5 (102.3, 73.1, 74.5, 75.9, 63.7 м.д.) в 13С ЯМР спектре ксилана, выделенного из древесины берёзы, соответствует литературным данным (рис. 20).

Реакция сульфатирования может протекать по двум вторичным гидроксильным группам элементарного звена β-1,4-ксилана, находящимся при атомах углерода C2 и C3 [13].

Авторами работ [12,49] было изучено сульфатирование комплексом SO_3 -пиридин образцов ксилана, полученных из сырья различной природы. Установлено, что сульфатные группы вызывают в 13 С ЯМР спектре смещение в слабое поле сигналов атомов углерода несущих заместитель, и смещение в сильное поле сигналов соседних атомов углерода. Это дает возможность установить наличие и положение сульфатных групп по спектрам 13 С ЯМР.

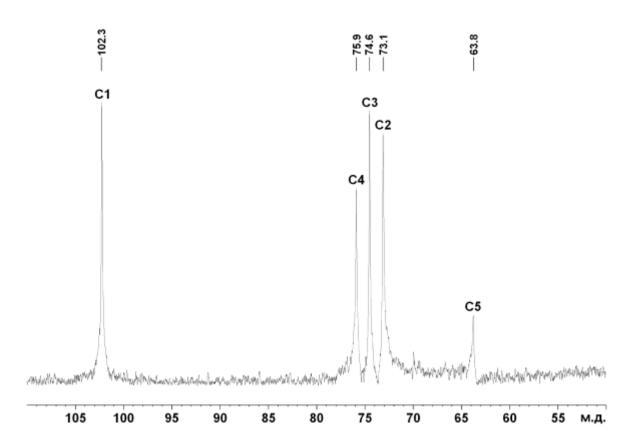


Рисунок 20 – 13С ЯМР спектр ксилана, выделенного из древесины берёзы, СЗ 1,64

¹³С ЯМР спектр сульфата ксилана, полученного сульфатированием сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в ДМФА приведен на рисунке 21.

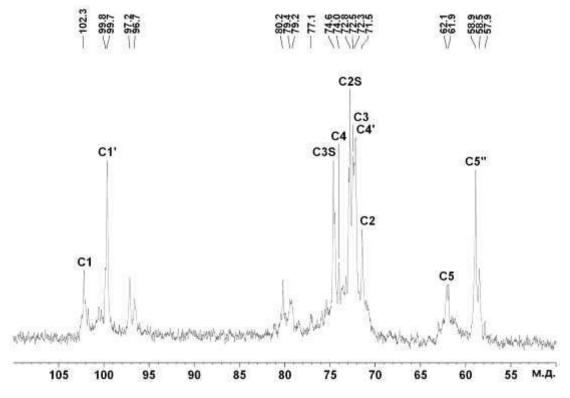


Рисунок $21 - {}^{13}$ С ЯМР спектр сульфата ксилана (CS – сульфатированный в соответствующее положение, ' – находящийся под влиянием сульфатирования в соседнее положение, '' – находящийся под влиянием сульфатирования в положение C2 и/или C3)

Отнесение сигналов к соответствующим атомам углерода в звеньях сульфата ксилана дано в таблице 16.

Таблица 16 — Отнесение сигналов в 13 С ЯМР спектре сульфата ксилана, полученного с использованием смеси сульфаминовой кислоты и мочевины, к соответствующим атомам углерода

№ атома углерода	C1	C2	C3	C4	C5	C1'	C2S	C3S	C4'	C5"
Химический сдвиг, м.д.	102.3	71.5	72.5	74.0	62.1	99.7	72.8	74.6	72.3	58.9

Как следует из приведенных в таблице 16 данных, в ¹³С ЯМР спектре сульфата ксилана присутствуют сигналы всех пяти атомов углерода β-D-ксилозы, а так же появляются дополнительные сигналы углеродных атомов, свидетельствующие о произошедших в макромолекуле изменениях в процессе сульфатирования.

Так, сигналы высокой интенсивности при 72.8 и 74.6 м.д. принадлежат, соответственно, к C2 и C3 атомам β-D-ксилопиранозных звеньев, связанным с сульфатными группами. Подтверждением этого служит уменьшение интенсивности сигналов C2 атомов при 71.5 м.д. и C3 атомов при 72.5 м.д., связанных со свободными вторичными гидроксильными группами.

Кроме того, наличие сульфатных групп при C2 и C3 атомах у целого ряда β-D-ксилопиранозных звеньев сульфата ксилана подтверждается появлением дополнительных сигналов соседних углеродных атомов C1 при 99.7 м.д. и C4 при 72.3 м.д. Химические сдвиги C1 и C4 атомов β-D-ксилопиранозных звеньев сульфата ксилана, не содержащих сульфатных групп, составляют 102.3 и 74.0 м.д., соответственно. Аналогичное изменение химического сдвига, связанного с влиянием сульфатирования в положение C2 и/или C3, наблюдаются и для C5 атомов (сдвиг в сильное поле с 62.1 до 58.9 м.д.).

Следует отметить, что в 13 С ЯМР спектре так же имеются сигналы слабой интенсивности в областях 57–63, 71–81, 96–103 м.д., относящиеся к атомам углерода концевых ангидроксилозных звеньев. Сигналы в области 71–81 м.д. могут быть отнесены к С2, С3 и С4 атомам, связанным как с сульфатными, так и со свободными гидроксильными группами. В области 96–103 м.д. располагаются сигналы С1 атомов, несущих сульфатные и гидроксильные группы. А сигналы С5 атомов концевых ангидроксилозных звеньев идентифицируется в спектре в области 57–63 м.д. Появление этих сигналов возможно обусловлено увеличением содержания концевых звеньев ксилана вследствие частичной деградации макромолекулы полимера в ходе реакции сульфатирования. Таким образом, в сульфатированном сульфаминовой кислотой ксилане, сульфатные группы находятся при С2 и С3 углеродных атомах β - D-ксилопиранозных звеньев.

По сравнению с известными способами сульфатирования ксилана разработанный способ позволяет использовать менее агрессивный сульфатирующий реагент — сульфаминовую кислоту и заменить токсичные растворители пиридин и уксусный ангидрид на менее токсичный N,N-диметилформамид. Сульфаты ксилана являются аналогом гепарина — вещества животного происхождения, обладающего

антикоагулянтной активностью. Также они обладают гиполипидемическими свойствами и могут применяться для профилактики и лечения атеросклероза.

Этап 5. Выявление закономерностей термокаталитической конверсии лигнина древесины сосны в восстановительной и окислительной среде, подбор катализаторов и условий процесса, обеспечивающих максимальный выход востребованных химических продуктов

С целью разработки эффективных методов конверсии лигнина древесины сосны в жидкие углеводороды установлены закономерности его термических превращений в среде суперкритического этанола в присутствии катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия BA-20 и NiO/BA-20.

Этаноллигнин был выделен из древесины сосны обыкновенной (Pinus sylvéstris), содержащей (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 47,6 целлюлозы; 28,0 –35лигнина; 16,5 – гемицеллюлоз; 7,6 – экстрактивных веществ; 0,3 – золы. Воздушно-сухие опилки древесины сосны (влажность 3,6 % мас.) измельчали на вибростенде ВР-2. Извлечение этаноллигнина смесью этанол-вода осуществляли по методике [23,50]. Его выход составил 9,8 мас.%, что соответствует 36,7 % мас. от содержания лигнина Класона в исходной древесине сосны. Термическое превращение лигнина в сверхкритическом этаноле проводили в реакторе Autoclave Engineers (USA) объемом 100 мл. Реакцию осуществляли при постоянном перемешивании в инертной атмосфере. В реактор загружали 3 г лигнина, 0,3 г катализатора и 30 мл этанола. В исследуемом интервале температур 250-400оС рабочее давление в реакторе составляло 6,3-7,6 МПа. Для испытания были выбраны катализаторы на основе боратсодержащего оксида алюминия BA-20 и NiO/BA-20, синтезированные в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г.Омск) [51]. Их состав и характеристики приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Характеристики используемых катализаторов*

Катализатор	Состав катализаторов, мас.%	Ѕуд.пов м²/г	V_{Σ} , cm^3/Γ	$V_{\text{микро}}, \\ \text{cm}^3/\Gamma$	<d>, Å</d>
BA-20	B ₂ O ₃ 18,8; Al ₂ O ₃ 81,2	185	0,44	0,005	96
NiO/BA-20	NiO 5,0	167	0,35	0,006	85

^{*} Sуд.пов — площадь удельной поверхности по BET, V_{Σ} — суммарный объем пор, $V_{\text{микро}}$ — объем микропор, <d><d><d><d><d><d объем пор.

Газообразные продукты анализировали методом газовой хроматографии. Полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием. Твердый продукт экстрагировали этанолом, затем экстракт объединяли с фильтратом и отбирали аликвоту для исследования ее методом хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ-МС). Этанол отгоняли, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре и определяли выход жидких продуктов, кипящих выше 180°С весовым методом. Выход жидких продуктов, выкипающих до 180°С определяли по разности: конверсия лигнина - выход жидких продуктов,

кипящих выше 180° C - выход газообразных продуктов. Выход твердого остатка определяли весовым методом после его высушивания под вакуумом (1 мм рт. ст.). Газообразные продукты анализировали на хроматографе «Кристалл-2000», снабженном детектором по теплопроводности. Разделение СО и CH_4 осуществляли на набивной колонке с цеолитом NaX, разделение CO_2 и углеводородов проводили на колонке $Porapak\ QP$.

Аликвотную часть образующихся жидких продуктов анализировали методом ГХМС с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad, при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS при программировании температуры в интервале 40-250°С. Идентификацию проводили с использованием базы данных прибора NIST MS Search 2.0. Для количественного определения фенольных соединений в анализируемых смесях была проведена калибровка прибора с использованием смесей стандартных соединений: фенол, гваякол, ванилин, сирингол, сиреневый альдегид. В качестве внутреннего стандарта использовали фенантрен. Элементный состав этаноллигнина и твердых продуктов его термопревращения в сверхкритическом этаноле определяли с использованием анализатора HCNS-O EA FLASH TM 1112 «Thermo Quest».

<u>Влияние температуры на термопревращение этаноллигнина сосны в</u> <u>сверхкритическом этаноле</u>

Исследовано влияние температуры процесса термопревращения этаноллигнина сосны в среде сверхкритического этанола на его конверсию и выход жидких, газообразных и твердых продуктов (рис. 22). Установлено, что максимальная конверсия этаноллигнина (около 74 % мас.) достигается при температурах 250 и 300 °C (рис. 22). Максимальный выход жидких продуктов, растворимых в этаноле (60 % мас.), наблюдается при температуре 300 °C.

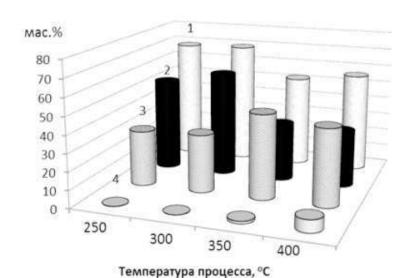


Рисунок 22 — Влияние температуры процесса термопревращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле на конверсию (1), выход жидких этанолрастворимых (2), твердых (3) и газообразных продуктов (4).

Повышение температуры процесса до 400 °C сопровождается увеличением выхода газообразных продуктов, твердого остатка И снижением выхода этанолрастворимых продуктов. Одновременно газообразных В продуктах увеличивается выход оксидов углерода в 8–10 раз, метана в 6 раз, углеводородных газов С2–С4 в 4,6 раза (табл. 18).

Таблица 18— Влияние температуры процесса термопревращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле на выход газообразных продуктов

	Выход газообразных продуктов, % мас.					
Температура, °С	СО	CO_2	CH ₄	Остальные углеводородные газы*		
250	<0,1	<0,1	<0,1	H.O**		
300	<0,1	<0,1	<0,1	н.о		
350	0,2	0,4	0,5	0,2		
400	1,0	0,8	0,6	4,6		

^{** -} алканы и алкены C2- C4; * - не обнаружено

В таблице 19 представлены результаты исследования элементного состава твердых продуктов термопревращения этаноллигнина сосны в среде сверхкритического этанола при различных температурах.

Таблица 19— Элементный состав твердых продуктов термопревращения этаноллигнина в среде сверхкритического этанола при различных температурах

Образец	Температура	Содержание элементов, % мас.			Атомные отношения		
	конверсии	C ^{daf}	H^{daf}	O ^{dif}	H/C	O/C	
Этаноллигнин		73,0	6,6	20,4	1,08	0,21	
Твердый продукт	250 °C	64,6	4,6	30,8	0,85	0,36	
Твердый продукт	300 °C	71,4	4,6	24,0	0,77	0,25	
Твердый продукт	350 °C	75,2	3,8	21,0	0,61	0,21	
Твердый продукт	400 °C	81,9	3,7	14,4	0,54	0,13	

Обнаружено, что с увеличением температуры процесса термопревращения этаноллигнина увеличивается содержание углерода и уменьшается содержание водорода и кислорода в составе образующихся твердых продуктов (табл. 19). По данным ГХ-МС (табл. 20), растворимые в этаноле продукты термопревращения этаноллигнина состоят из сложной смеси соединений, относящихся к различным органических веществ. Они в основном представлены фенолами, метоксифенолами, этиловыми эфирами карбоновых кислот и производными абиетиновой кислоты. Повышение температуры процесса термопревращения этаноллигнина с 250 °C до 400 °C приводит к уменьшению содержания в них гваякола в 4 раза, 4-метилгваякола в 12 раз, 4-этилгваякола – более чем на порядок. При этом также наблюдается снижение содержания сложных эфиров карбоновых кислот.

Таблица 20 – Вещественный состав продуктов превращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле при разных температурах (отн.%)*

RT	Соединение	250°C	300°C	350°C	400°C
15,279	1,4-диэтилбензол	1,8	<0,1	0,17	0,38
17,080	этиловый эфир левулиновой кислоты (этил левулинат)	0	0	0,3	1,1
17,665	4-метилфенол (р-крезол)	0	0	0,5	2,6
18,004	2-метоксифенол (гваякол)	1,7	4,3	7,2	0,4
20,209	3,4-диметилфенол	0	0	1,8	6,2
20,861	3-этилфенол	0	0	0,3	2,6
21,621	2-метокси-4-метилфенол (4-метилгваякол)	7,2	8,9	11,2	0,6
21,729	этиловый эфир октановой кислоты	0,4	0,5	0,8	0,6
22,749	2-(1-метилэтил)-фенол	0	0	0,1	2,4
23,056	3-(1-метилэтил)-фенол	0	0	0,6	1,2
23,717	2,3,6-триметилфенол	0	0	0,8	3,4
24,215	2-метокси-4-этилфенол (4-этилгваякол)	2,7	5,5	7,9	1,2
24,688	этиловый эфир нонановой кислоты	0,3	0,2	1,5	2,3
25,507	2-этил-4,5-диметилфенол	0	0	0,3	0,9
26,131	Не идентифицировано	0	0	0	3,1
26,695	2-метокси-4-пропилфенол (пропилгваякол)	3,7	5,9	2,7	<0,1
30,574	4-(1,1-диметилэтил)1,2-бензолдиол	0	0	0.34	1,7
32,143	диэтиловый эфир октандиовой кислоты (диэтил суберат)	1.0	0,7	0,6	<0,1
32,218	этиловый эфир 4-гидрокси-3-метокси бензойной кислоты (этилваниллат)	1,3	0,6	0	0
33,704	4-гидрокси-3-метокси-бензол уксусная кислота	1,6	0,9	0	0
34,432	Не идентифицировано	6,3	3,7	3,6	1,4
40,887	этиловый эфир гексадекановой кислоты	4,6	2,9	2,8	1,9
42,357	2,5-диметилфенантрен	0	0	1,2	3,4
42,812	дегидро 4-эпиабиеталь	1,2	0,4	0,6	0,9
43,898	этиловый эфир гептадекановой кислоты	0,3	0,7	0,9	1,4
45,39	метиловый эфир 7,10,13-эйкозатриетиновой кислоты	1,1	0	0	0
46,441	этиловый эфир 9,12-октадекадиеновой кислоты	13,1	9,8	2,9	0,8
47,565	этиловый эфир октадекановой кислоты	4,6	3,2	3,5	2,9
48,283	1-метил-7-(1-метилэтил)фенантрен	1,3	5,6	11,2	20,5
53,476	1-(7-гидрокси-5-метокси-2,2-диметил-2H- бензопиран-6-ил) этанон	0	1,0	1,9	2,9
54,348	этилгомованиллат	6,3	8,5	0,7	<0,1
55,358	этиловый эфир дегидроабиетиновой кислоты	16,5	23,7	9,4	2,4
58,129	Не идентифицировано	0	2	0,6	0,3
62,772	дегидроабиетиновая кислота	3,7	1,3	0,3	<0,1

<u>Влияние катализаторов на процесс термопревращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле в жидкие продукты</u>

В процессе термопревращения этаноллигнина в сверхкритическом этаноле при температуре 300°С катализаторы на основе боратсодержащего оксида алюминия ВА-20 и NiO/BA-20 увеличивают примерно в 3,5 раза выход легких жидких продуктов, выкипающих до температуры 180 °С (рис. 23). При этом происходит снижение выхода жидких продуктов с т.к. выше 180°С с 59 % мас. (некаталитический процесс) до 45 % мас. и 48 % мас. (в присутствии катализаторов ВА-20 и NiO/BA-20, соответственно.

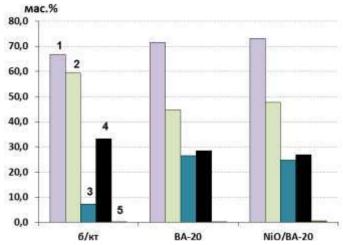


Рисунок 23 — Влияние катализаторов на конверсию (1) и выход жидких фракций, выкипающих выше 180°C (2) и до 180 °C (3), твердых (4) и газообразных (5) продуктов превращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле при 300 °C

При каталитическом превращении этаноллигнина в указанных условиях выход газообразных продуктов является незначительным. Исследованные катализаторы не оказывают значительного влияния на конверсию этаноллигнина (рис. 23). Состав фенольной фракции жидких продуктов каталитического превращения этаноллигнина в сверхкритическом этаноле при 300 °C изучен методом ГХ-МС (табл. 21). Установлено, что катализаторы ВА-20 и NiO/BA-20 увеличивают выход метоксифенолов в 1,4–1,7 раза.

Таблица 21 — Влияние катализаторов на содержание основных веществ в фенольной фракции жидких продуктов превращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле при 300°C в присутствии катализаторов (% отн.)

RT	Соединение	б/кт	BA-20	NiO/ Ba-20
18,004	2-метоксифенол (гваякол)	0,74	1,49	0,95
21,621	2-метокси-4-метилфенол (4-метилгваякол, р-креозол)	1,54	2,34	2,08
24,215	2-метокси-4-этилфенол (4-этилгваякол)	0,95	1,87	1,59
26,695	2-метокси-4-пропилфенол (4-пропилгваякол)	1,04	2,33	2,08
28,856	2-метокси-4-(1-пропенил) фенол (4- пропенилгваякол)	0,03	0,04	0,22
30,891	1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-пропанон (гваяцилацетон)	0,10	0,24	0,21

Продолжение табли				
32,218	этиловый эфир 4-гидрокси-3-метокси бензойной кислоты (этил ваниллат)	0,08	0,44	0,28
33,704	4-гидрокси-3-метокси-бензол уксусная кислота	0,14	0,16	0,11
54,348	этил 4-гидрокси-3-метоксифенил ацетат (этилгомованиллат)	1,53	1,63	1,21
	Суммарное содержание	6,15	10,54	8,73

Данные ГХ-МС по относительному содержанию метоксифенолов в жидких продуктах превращения этаноллигина сосны в суперкритическом этаноле при 300 °C в присутствии катализатора NiO/BA-20 приведены на рисунке 24.

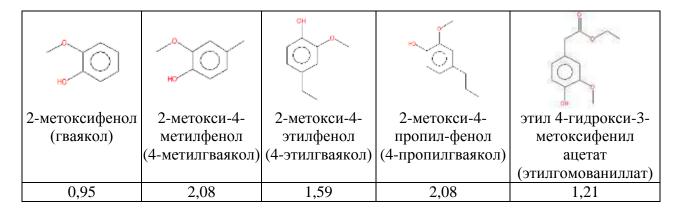


Рисунок 24 — Содержание мономерных метоксифенолов в жидких продуктах превращения этаноллигнина при 300 °C в присутствии катализатора NiO/BA-20 (% отн.)

Таким образом, использование катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия ВА-20 и NiO/BA-20 в процессе термического превращения этаноллигнина сосны при температуре 300 °C приводит к увеличению выхода жидких продуктов, выкипающих до 180°C в 3,4–3,6 раза и выхода метоксифенолов в 1,4–1,7 раза по сравнению с некаталитическим процессом.

Окисление нативного лигнина древесины сосны кислородом в водно-щелочной среде

Ранее нами была показана возможность получения ароматических альдегидов путем каталитического окисления кислородом лигнина древесины сосны в воднощелочной среде [52]. Однако замедление массопереноса кислорода существенно снижает эффективность процесса селективного окисления лигнинов.

В настоящей работе изучена кинетика неизобарного окисления кислородом нативного лигнина древесины сосны для оценки роли образующихся гидроперекисей в интенсификации процесса получения ванилина.

Эксперименты проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 1 л при температуре $90{\text -}140$ °C при перемешивании магнитной мешалкой ($400{\text -}1000$ мин⁻¹, число Рейнольдса порядка 105).

В экспериментах для оценки влияния гидроперекисей на кинетику окисления в пределах одного эксперимента и на одном образце лигнина парциальное давление кислорода изменяли ступенчато в прямом и обратном направлении по 0,2 МПа в диапазоне от 0,1 до 1,5 МПа через каждые 15 мин. На рисунке 25 представлены

зависимости скорости поглощения кислорода от его давления, изменяемого ступенями на одной загрузке реакционной массы, в процессе окисления лигнина сосны. Сплошная кривая описывает изменение скорости при повышении давления от 0,1 до 1,5 МПа и далее – при его снижении до первоначального значения 0,1 МПа. Пунктирная кривая описывает аналогичную зависимость, полученную в противоположном направлении, при снижении давления и последующем его увеличении в том же диапазоне. Обе линии имеют отчетливый гистерезис, но близки друг к другу.

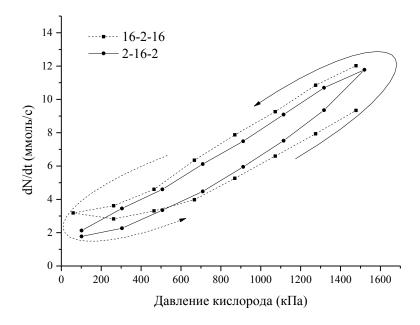


Рисунок 25 — Зависимости скорости поглощения кислорода при окислении соснового лигнина в щелочной среде от давления при ступенчатом увеличении и снижении давления кислорода от 0.1 до 1.5 МПа. $90\,^{0}$ С, продолжительность экспериментов — 3 ч 16-2-16

Полученные кривые воспроизводятся и имеют отчетливый гистерезис. В случае, если процесс начинается со ступеней роста давления (сплошная линия 2-16-2), то эта часть кривой располагается ниже ее конечной части (линия снижения давления). Такой гистерезис трудно объяснить возрастающей глубиной окисления лигнина, и более убедительно предположение о накоплении гидроперекисей в процессе окисления лигнина кислородом. Накопление гидроперекисей в реакционной массе в ходе процесса должно увеличивать скорость инициирования за счет их распада (механизм вырожденного разветвления цепей) и, следовательно, скорость процесса в целом. В результате скорость процесса при заданном давлении кислорода оказывается выше на второй части кривой, где гидроперекиси уже накоплены в результате окисления при высоких давлениях, по сравнению с первой, начальной половиной.

Накопление гидроперекисей в реакционной массе подтверждается прямым наблюдением роста давления в реакторе после сброса кислорода до необходимого давления в ходе процесса на участке снижения давления (рис. 20). Разность объемов газов, выделившихся в эксперименте по окислению лигнина и в контрольном опыте, обусловлена химическими процессами выделения кислорода, т.е. распадом гидроперекисей. Количество распадающихся гидропероксидов достигает 0,11

моль/моль лигнина (рис. 26) и в разы превышает растворимость молекулярного кислорода в реакционной массе.

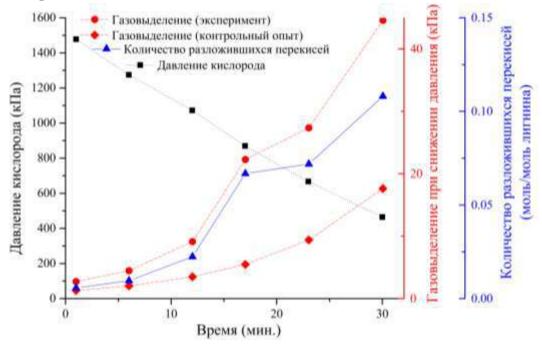
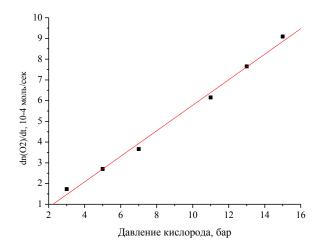


Рисунок 26 — Зависимость количества распадающихся гидроперекисей (синий) и выделяющегося из жидкой фазы в реактор кислорода (красный) от давления после его снижения при окислении лигнина в щелочной среде при 110 °C.

Процесс характеризуется первым порядком реакции по давлению кислорода (Рис. 27), и это указывает на диффузионный режим протекания процесса. Низкое расчетное значение энергии активации (6-19 кДж/моль, рис. 27) также указывает на диффузионный характер окисления лигнина в рассматриваемых условиях. Наблюдаемая энергия активации систематически снижается с ростом давления кислорода (рис. 28). Это указывает на рост диффузионного торможения процесса при увеличении $P_{\rm O2}$, и, следовательно, на порядок процесса по кислороду меньше единицы в кинетическом режиме.



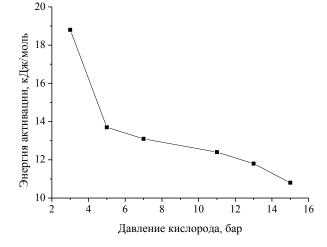


Рисунок 27–Зависимость скорости поглощения кислорода от давления при 90°C

Рисунок 28 – Зависимость наблюдаемой энергии активации окисления лигнина от давления кислорода в реакторе

Рассмотренные результаты показывают, что окисление лигнина сосны при 90-160 °C в условиях массообмена, характерных для технологических реакторов (число Рейнольдса порядка 105), протекает в диффузионном режиме. На диффузионный режим процесса указывают низкое значение энергии активации процесса (6–19 кДж/моль) и первый порядок процесса по давлению кислорода. Волюмометрическим методом обнаружено разложение гидропероксидов в процессе окисления лигнина, и их текущая концентрация в ходе окисления может превышать значения, соответствующие 11 мол. % в расчете на исходный лигнин. Эти величины на два порядка превышают известные данные по концентрации гидроперекисей в процессах кислородной делигнификации древесины. Найденные концентрации гидроперекисей более чем в два раза превышают растворимость кислорода в растворах реакционной массы.

Полученные результаты показывают, что при поиске новых возможностей интенсификации массопереноса кислорода в изученной системе необходимо учитывать образование и массоперенос гидроперекисей в растворе, так как концентрация последних может значительно превышать растворимость кислорода в реакционной массе.

Заключение

Установлены закономерности протекания процессов термокаталитической конверсии древесины сосны и ее основных компонентов – полисахаридов и лигнина с целью подбора оптимальных условий для получения целлюлозы, моносахаров, сульфатов полисахаридов, ароматических альдегидов и жидких углеводородов из древесной биомассы.

Впервые изучены кинетические закономерности процесса пероксидной каталитической делигнификации древесины сосны, который позволяет обеспечить фракционирование древесной биомассы на целлюлозу и растворимые органические продукты, образующиеся при деполимеризации лигнина и гемицеллюлоз. Установлено, что в среде уксусная кислота — вода катализатор H_2SO_4 увеличивает скорость процесса делигнификации древесины сосны от 2,5 до 4,5 раз при невысоких температурах (70–90°С) и снижает энергию активации процесса с 127 кДж/моль (некаталитический процесс) до 90 кДж/моль.

Выполнено физико-химическое исследование состава и строения твердых и растворимых продуктов процесса пероксидного фракционирования древесины сосны в среде уксусная кислота – вода в присутствии катализатора H₂SO₄ и без его использования. Методами ИКС и РФА установлено, что структура целлюлозного продукта, полученного В данных условиях, аналогична структуре микрокристаллической целлюлозы. Основными соединениями в составе растворимых фракционирования пероксидного древесины являются ароматические соединения, гемицеллюлозы, органические кислоты и моносахара.

Сопоставлена активность растворенных (H_2SO_4 , HCl) и твердых кислотных катализаторов (ионообменной смолы Amberlyst–15, кислотномодифицированных

SBA-15, Сибунит-4) в гидролизе гемицеллюлоз древесины сосны при температурах 100-150 °C. Установлено, что выход моносахаров снижается от 96 % мас. до 55 % мас. в ряду катализаторов: HCl (100 °C, 4 ч) >SBA-15 (150 °C, 3 ч) >Amberlyst-15 $(150 \, ^{\circ}\text{C}, 3 \, ^{\circ}\text{H}) > \text{H}_2\text{SO}_4 (100 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{H}) > \text{Сибунит} - 4 (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{H}) > \text{без катализатора } (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{H}) > \text{без катализатора } (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{H}) > \text{без катализатора } (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{H}) > \text{без катализатора } (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{H}) > \text{без } (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{C}) > \text{без } (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{C}) > \text{без } (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{C}) > \text{без } (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{C}) > \text{без } (150 \, ^{\circ}\text{C}, 4 \, ^{\circ}\text{C}) > \text{без } (150 \, ^{\circ$ 4 ч). Гидролизаты с максимальным содержанием востребованной D-маннозы получены гидролизом древесины сосны в присутствии 2% мас. HCl при 100°C и Amberlyst-15 при 150°C (50 % и 45 % соответственно). Лигноцеллюлозный остаток гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны, содержит до 55,5 % мас. целлюлозы и может быть использован для переработки в качественную целлюлозу или в Разработан новый экологически безопасный способ биоэтанол. получения биологически активных сульфатов ксилана, основанный на сульфатировании ксилана сульфаминовой кислотой в N,N-диметил формамиде (ДМФА) в присутствии основного катализатора - мочевины. Установлено, что степень замещения в полученных сульфатах ксилана составляет от 1,30 до 1,64 при сульфатировании в течение 1-2 ч. Состав полученных натриевых солей сульфатов ксилана подтвержден элементным анализом, а строение – методами ИКС и ¹³С ЯМР спектроскопии. Анализ ¹³С ЯМР спектров полученных сульфатов ксилана показал, что происходит частичное замещение гидроксильных групп при С2 и С3 углеродных атомах ксилопиранозных звеньев ксилана. Сульфаты ксилана обладают антикоагулянтной гиполипидемической активностью и имеют перспективы использования ДЛЯ профилактики и лечения атеросклероза.

С целью разработки эффективных методов конверсии лигнина древесины сосны в востребованные химические продукты установлены закономерности его термокаталитических превращений в среде суперкритического этанола и в водно-щелочной среде в присутствии кислорода.

Установлено, что в процессе термоконверсии лигнина в суперкритическом этаноле максимальный выход жидких углеводородов достигается при температуре 300 °C. В присутствии катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия ВА-20 и NiO₂/BA-20 увеличивается в 3,5 раза выход жидких углеводородов, выкипающих до 180 °C и увеличивается в 1,5 раза выход метоксифенолов по сравнению с некаталитическим процессом.

В результате выполненного кинетического исследования установлено, что окисление лигнина сосны кислородом в водно-щелочной средепри 160 °С протекает в диффузионном режиме с образованием гидропероксидов, концентрация которых может достигать 11 % мол.в расчете на лигнин. Обнаруженный факт открывает новые возможности для поиска способов интенсификации массопереноса в изученной системе, поскольку концентрация гидропероксидов может значительно превышать растворимость кислорода в реакционной среде.

Использованная литература

- 1. Wildschut J., Smit A., Reith J., Huijgen W.J. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose // Bioresource Technology.- May 2013.- V-135.- P. 58-66.
- 2. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии. М.: Мир.- 2006, 504 с.
- 3. Явметдинов И.С., Степанова Е.В., Гаврилова В.П., Локшин Б.В., Перминова И.В., Королева О.В. Получение и характеристика гуминоподобных веществ, синтезируемых дереворазрушающими грибами, возбудителями белой гнили // Прикладная биохимия и микробиология. 2003. Т.39. №3. С. 293–301.
- 4. Мандров Г.А. Получение гуминовых кислот различного происхождения //Естественные и технические науки.- 2013.- № 2.- С. 371-373.
- 5. Ghellai Lotfi Lignin-degrading Bacteria // Journal of Agroalimentary Processes and Technologies.-2014.- V.20.- №1.- P. 64-68.
- 6. Phil Kersten, Dan Cullen Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading Basidiomycete Phanerochaete chrysosporium // Fungal Genetics and Biology.-2007.- №44.- P. 77–87.
- 7. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул.- М.: Мир.- 1971, 365 с.
- 8. Хергерт Г.Л. ИК-спектры лигнина // Лигнины / Под ред. К.В. Сарканена и К.Х.Людвига.- М.: ИЛ.- 1975, 632 с.
- 9. Кузнецов Б.Н.; Судакова И.Г.; Гарынцева Н.В.; Иванченко, Н.М. Делигнификация древесины пихты пероксидом водорода в мягких условиях в присутствии сернокислотного катализатора // Ж. Сибирского федерального университета. Химия.- 2013.- Т. 6.- № 4.- С. 361-371.
- 10. Судакова И.Г., Руденко Н.Б. Получение твердых биотоплив из растительных отходов // Ж. Сибирского федерального университета. Химия.- 2015.- Т. 8.- № 4.
- 11. Иванов И.П., Чесноков Н.В. Использование связующих на основе древесных опилок и биомодифицированного бурого угля для получения топливных брикетов. // Ж. Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8. № 3. С. 242-246.
- 12. Иванов И.П., Головин Ю.Г., Кузнецов Б.Н. Использование продуктов аэробной биопереработки бородинского бурого угля для получения брикетированного топлива // Химия твердого топлива.-1999.- №3.- С. 113–118.
- 13. Иванов И.П., Судакова И.Г. Брикетированные и бездымные топлива, получаемые из бурого угля с использованием биосвязующих // Наука производству. 2003. №1. С. 28–29.
- 14. Иванов И.П. Особенности процесса аэробной биопереработки бурых углей // Химия твердого топлива. 2007. №2. С. 15–19.
- 15. Amarasekara A. S., Green D., Williams L. D. Renewable resources based polymers: Synthesis and characterization of 2,5-diformylfuran—urea resin // Eur. Polym. J.- 2009.- Vol. 45.- P. 595.
- 16. Ma J. P., Wang M., Du Z. T. et. al. Synthesis and properties of furan-based imine-linked porous organic frameworks // Polym. Chem.- 2009.- Vol. 3.- P. 2346.
- 17. Lichtenthaler F.W. Unsaturated O- and N-heterocycles from carbohydrate feedstocks // Acc. Chem. Res.- 2002.- Vol. 35.- P. 728.
- 18. Takagaki A., Takahashi M., Nishimura S., Ebitani K. One-Pot Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Carbohydrate Derivatives by Sulfonated Resin and Hydrotalcite-Supported Ruthenium Catalysts // ACS Catal.- 2011.- Vol. 1.- P. 1562–1565.
- 19. Yoon H.-J., Choi J.-W., Jang H.-S. et. al. Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran by polymer-supported IBX amide // Synlett.- 2011.- Vol. 2.- P. 165-168.
- 20. Yimei W., Bing L., Kecheng H., Zehui Zh. Aerobic Oxidation of Biomass-Derived 5-(Hydroxymethyl)furfural into 2,5-Diformylfuran Catalyzed by the Trimetallic Mixed Oxide (Co–Ce–Ru) // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53 (4). P. 1313-1319].
- 21. Gandini A., Belgacem M.N. Furans in polymer chemistry // Prog. Polym. Sci.- 1997.- Vol.22.- P.- 1203-1379.
- 22. Pron A., Rannou P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors // Progress in Polymer Science.- 2002.- Vol. 27.- Iss. 1.- P. 135-190.
- 23. Lozano-Castello D., Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Zhu W., Kapteijn F., Moulijn J.A. // Carbon.- 2005.- Vol. 43.- P. 1643.
- 24. Bello G, Garcia R, Arriagada R, Sepulveda-Escribano A, Rodriguez-Reinoso F. // Microporous and Mesoporous Materials.- 2002.- Vol. 56.- P.139.
- 25. Babel K., Janasiak D., Jurewicz K. // Carbon. 2012. V. 50. P. 5017.

- 26. Lillo-Rodenas M.A, Marco-Lozar J.P, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. // J Anal. Appl. Pyrolysis.- 2007.- Vol. 80.-P.166.
- 27. Чесноков Н.В., МиковаН.М., ИвановИ.П., КузнецовБ.Н.//Журнал СФУ. Химия. 2014.-Т.1.-С. 42.
- 28. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Микова Н.М., Наймушина Л.В., Павленко Н.И., Селютин Г.Е. // Химия в интересах устойчивого развития. -2002.- Т. 10.- С. 421.
- 29. Tay T., Ucar S., Karagoz S. // J. Hazard Mater. 2009. Vol. 165. P. 481.
- 30. Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N2-sorption data by DR-, BET- and t-plot // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. Vol.132. №3. P. 572–575.
- 31. Harkins W.D., Jura G.A. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid // Journal of the American Chemical Society.- Vol. 66.- P. 1366-1373.
- 32. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Свойства энтеросорбентов, полученных из автогидролизованной коры березы // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20.- № 6. С 673 678.
- 33. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение вымывания КСІ водой из биокомпозитных удобрений на основе коры березы // Журнал СФУ. Химия.- 2015.- Т. 8.- № 1.- С. 25-34.
- 34. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Получение и свойства фосфорных биокомпозитных удобрений на основе коры березы // Журнал СФУ. Химия.- 2015.- Т. 8.- № 3.- С. 413 421.

ПРОЕКТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПРОГРАММЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУЧНЫХИССЛЕДОВАНИЙ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН № II.2 «ИНТЕГРАЦИЯ И РАЗВИТИЕ»

<u>Программа ФНИ, пункт V.44</u> Фундаментальные основы химии

<u>Проект № II.2П/V.44-12</u> Исследование каталитической активности наночастиц редкоземельных оксидов, допированных частицами переходных металлов

№ гос.рег. AAAA-A16-116040810202-3 № ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0502 № ИКРБС AAAA-Б18-218021390014-9

Руководитель: к.х.н. Е.А. Шор

<u>Цель работы</u> – расчет методом функционала плотности структуры и способа координации атомов и малых кластеров серебра Agn (n=1, 3, 4) на поверхности наночастиц оксида церия $Ce_{21}O_{42}$. Расчет энергий образования кислородных вакансий в наночастицах оксида церия в присутствии частиц серебра и энергий кислородного спилловера (переноса атома кислорода с оксида на металлическую частицу), сравнение с аналогичными данными для частиц золота и палладия.

<u>Объекты исследования</u> – нанокластерные модели оксида церия и субнаночастицы частицы серебра, золота и палладия.

Оксид церия (IV), CeO_2 , является одним из востребованных материалов в химии. Будучи легко восстанавливаемым, он нашел применение в качестве кислородного буфера, гетерогенного катализатора, носителя для каталитически активных частиц и твердого электролита. Широкое использование оксида церия обусловлено низкой энергией образования кислородных вакансий и их диффузией внутри материала. Атомы церия стехиометрического оксида церия CeO_2 имеют степень окисления 4+, тогда как частично восстановленный материал CeO_{2-x} , подразумевает наличие двух атомов церия в окислительном состоянии 3+ в непосредственной близости (но не обязательно) от кислородной вакансии.

Допирование оксида церия CeO_2 частицами переходных металлов расширяет спектр его каталитических свойств. Так, смешанные оксиды на основе CeO_2 используются в качестве катализаторов в процессах конверсии выхлопных газов автомобилей, окислении монооксида углерода, реакции конверсии водяного газа с получением водорода.

Морфологическая структура поверхности оксида церия также является ключевым фактором, определяющим его химическую активность. Например, использование в реакции окисления СО наночастиц оксида церия размером 3-4 нм, допированных атомами золота, приводит к увеличению скорости реакции на 2 порядка по сравнению со скоростью процесса на кристаллическом оксиде церия. Таким образом, использование наноструктурированных форм оксида церия открывает новые области применения материалов на его основе.

Для имитирования наноструктурных эффектов мы в своем исследовании использовали модельную наночастицу $Ce_{21}O_{42}$ размером ~ 1 нм, имеющую наноповерхности $\{100\}$ и $\{111\}$, а также атомы церия и кислорода с различным координационным числом.

Проект выполнялся в течение 2-х лет. В 2016 году было выполнено моделирование методом функционала плотности структуры и способа координации атомов и малых кластеров серебра Ag_n (n=1, 3, 4) на поверхности наночастиц оксида церия, расчет энергии образования кислородных вакансий в наночастицах оксида церия в отсутствии и присутствии частиц серебра, сравнение полученных величин для частиц серебра с таковыми для частиц золота и палладия. В 2017 году моделировались кислородсодержащие формы кластеров серебра, образующиеся как результат переноса атома кислорода с оксидной наночастицы. Результаты работ опубликованы (в соответствии с планом) в статьях: Наслузов В.А., Нейман К.М., Шор А.М., Лалетина С.С., Иванова-Шор Е.А. Расчёты адсорбции кислорода на комплексах наночастицы $Ce_{21}O_{42}$ с атомами, тримерами и тетрамерами серебра методом функционала плотности // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия. – 2016. – Т. 9. – № 3. – 281-295; Иванова-Шор Е.А., Шор А.М., Лалетина С.С., Дека Р.Ч., Наслузов В.А. Моделирование гетерогенных катализаторов на основе оксида кремния и цеолитов гибридным квантово-химическим методом внедренного кластера // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – Т. 66. – № 5. – С. 759-768. А также представлены в докладах на 5-ти научных конференциях.

Результаты и обсуждение

1. Детали расчетов

Все расчёты были выполнены методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием пакета программ VASP [1,2] с применением псевдопотенциалов на основе базиса плоских волн (PW – plane waves) и методов дополнительной проекции волн (PAW – projector-augmented-waves) [3,4] с ограничением по энергии до 415 эВ. Использовались следующие базисные наборы для валентных электронов: (5s14d10) для 11 электронов атома Ag, $(5s^25p^66s^25d^14f^1)$ для 12 электронов атома Ce и $(2s^22p^4)$ для 6 электронов атома O. При этом использовалась расчётная схема обобщённого градиентного приближения GGA+U [5] с параметризацией обменно-корреляционного функционала Пердью-Ванга PW91 [6] и добавлением поправок Хаббарда U, равных 4 эВ, для 4f-состояний атома Ce [7].

При моделировании наноструктурированного оксида CeO_2 использовалась модельная наночастица $Ce_{21}O_{42}$, поверхность которой представлена гранями $\{100\}$ и $\{111\}$, а также соединяющими их рёберными структурами (Puc. 1).

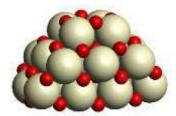






Рисунок 1 - Модель наночастицы оксида церия $Ce_{21}O_{42}$. Вид спереди (а), сверху (б) и сбоку (в).

По данным экспериментов ультрадисперсные частицы серебра, главным образом, концентрируются вблизи ступенек, соединяющих поверхности разновысотных (111) террас. Рёберные соединения NP являются аналогами данных

ступенек. В связи с малым размером нанограней $\{100\}$ и $\{111\}$ атомы серебра и субнаноразмерные кластеры Ag_n на данных поверхностях также находятся в непосредственной близости от соответствующих рёберных соединений. Для исключения взаимодействий между $Ce_{21}O_{42}$ частицами в сопредельных периодических ячейках по каждой из трёх декартовых координат использовались вакуумные промежутки в 1 нм.

Энергия образования комплексов $Ag_n/Ce_{21}O_{42}$ рассчитывалась по формуле (1):

$$E_f = E(Ag_n) + E(Ce_{21}O_{42}) - E(Ag_n/Ce_{21}O_{42})$$
 (1)

Энергия образования кислородных вакансий в беспримесном и допированном металлами материалах вычислялась по формулам (2) и (3):

$$E_{f}(O_{vac}) = \frac{1}{2}E(O_{2}) + E(Ce_{21}O_{41}) - E(Ce_{21}O_{42})$$
(2)

$$E_{f}(O_{vac}) = \frac{1}{2}E(O_{2}) + E(Ag_{n}/Ce_{21}O_{41}) - E(Ag_{n}/Ce_{21}O_{42})$$
(3)

Энергию кислородного спилловера находили по формуле (4):

$$E_S = E(Ag_nO/Ce_{21}O_{41}) - E(Ag_n/Ce_{21}O_{42})$$

2. Расчет методом функционала плотности структуры и способа координации атомов и малых кластеров серебра Ag_n (n=1, 3, 4) на поверхности наночастиц оксида церия.

В работе исследовалась адсорбция атомов и кластеров серебра Ag_n (n=1, 3, 4) на наногранях{100} и {111} нанокластера $Ce_{21}O_{42}$. Эти поверхности содержат двух- и трехкоординированные анионы кислорода O^{2c} и O^{3c} , а также пяти- и шестикоординированные катионы церия, Ce^{5c} и Ce^{6c} . В зависимости от координации и локального окружения длины связей Ce-O варьируются в интервале от 224 до 238 пм. Последнее значение хорошо согласуется с экспериментально найденной величиной 234 пм для длины связи Ce-O в объемном материале CeO_2 .

Локализация атомов серебра на наногранях {100} и {111} нанокластера показана на Рис.2A-В и Рис.2Г-Е, соответственно.

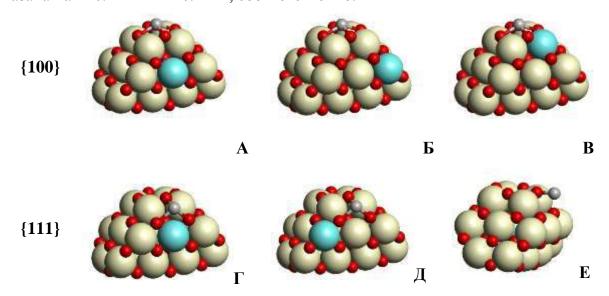


Рисунок 2 - Структура нанесенных на наночастицу оксида церия атомов Ag. Ионы церия Ce^{4+} показаны серым цветом, восстановленные ионы Ce^{3+} - голубым, атомы кислорода — красным

Атом серебра во всех этих системах находится в состоянии окисления +1. Единственный электрон, донированный атомом серебра, локализован на ионе церия, который, принимая дополнительный электрон, меняет свою степень окисления с +3 на +4. Существует небольшое предпочтение в локализации иона Ce^{3+} во втором слое ионов церия в позиции с координационным числом 6 (Рис. $2A,\Gamma$). Местоположение ионов Ce^{3+} определялось по увеличению длин связей Ce-O на 9-12 пм при адсорбции атома металла и наличию магнитного момента на ионах церия величиной $0.9-0.97~\mu B$.

В случае координации атома серебра на нанограни $\{100\}$ атом серебра образует четыре связи Ag-O длиной 239-241 пм. Энергия образования E_f адсорбционных комплексов Ag/Ce₂₁O₄₂ $\{100\}$, имеющих один неспаренный электрон, составила 1.98-2.17 эВ. Эти значения на 0,3-0,4 эВ ниже, чем энергии E_f =2.44 эВ, рассчитанные методом PBE+U (U = 4.5 эВ) для атома серебра, закрепленного на протяженной поверхности оксида церия $\{100\}$ [8].

Рассчитанные энергии адсорбции атомов серебра на нанограни {111} составили 1,15-1,22 эВ для трёхкоординированных атомов серебра (Рис. 2Г-Д) и 0,82 эВ для атомов серебра, координированным к одному атому кислорода (Рис. 2Е). Эти значения практически в 2 раза ниже, чем энергии адсорбции атомов Ад на нанограни {100}. Для сравнения: рассчитанные в работе [9] энергии адсорбции атомов серебра на бесконечной поверхности оксида церия {111} составили 0,7, 1,42 и 1,55 эВ, а вычисленные нами аналогичные величины попадают в интервал 0,96-1,09 эВ. Длины связей Ад-О^{3с} и Ад-О^{2с} в структурах 2Г-Д составили 242-247 и 223-227 пм, тогда как в структуре 2Е длина единственной связи Ад-О^{2c} составила 211 пм. Таким образом, одиночные атомы Ад прочнее связаны в О4-позициях нанокластера, чем в топ-позициях над атомами кислорода.

Тримеры серебра Ag₃ в наиболее энергетически выгодных структурах ориентированы перпендикулярно поверхности нанограней {100} и {111} (Рис.3А и В).

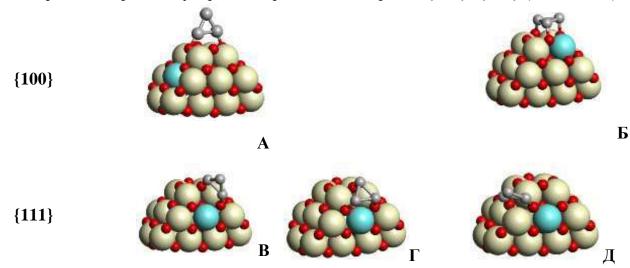


Рисунок 3 - Структура нанесенных на наночастицу оксида церия кластеров Ад3

Энергии адсорбции тримерных кластеров существенно выше, чем атомов серебра, и составляют 2,91 и 2,47 эВ, для нанограней $\{100\}$ и $\{111\}$, соответственно. Как и в случае атомарных частиц серебра, при адсорбции тримеров серебра происходит перенос одного электрона с металлической частицы на нанокластер оксида церия. Таким образом, кластеры Ag_3 адсорбированы в виде однозаряженных положительных частиц Ag_3^+ . Адсорбция тримеров серебра параллельно поверхности

нанокластера происходит с более скромным тепловым эффектом в 2,26 эВ на грани $\{100\}$ (Рис.3Б) и 2,13 и 1,92 эВ на грани $\{111\}$ (Рис.3Г,Д). Длина связей Ag-O составляет 213-218 пм для частиц, ориентированных перпендикулярно, и 224-227 пм для параллельно ориентированных частиц Ag_3 .

Для тетрамеров серебра энергетически предпочтительной является адсорбция в форме тетраэдра. Наиболее прочно тетрамер Ag_4 координируется на трёх атомах кислорода на нанограни $\{100\}$ с энергией E_f = 2,86 эB, Рис. 4A. Адсорбция тетрамера в 3D на нанограни $\{111\}$ происходит с выделением энергии в 1,99 эВ (Рис. 4Г).

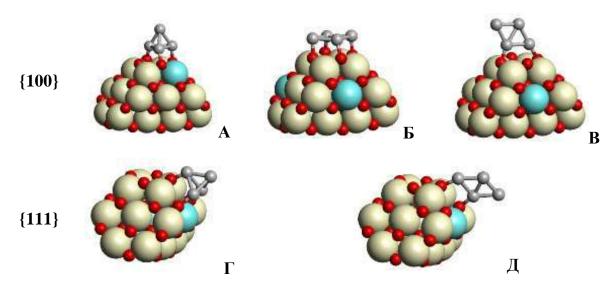


Рисунок 4 - Структура нанесенных на наночастицу оксида церия кластеров Ад4

Адсорбция кластеров Ag_4 в форме 2D-структур экзотермична с энергиями 2,16, 1,96 и 1,57 эВ для комплексов 4Б, 4В 4Д, соответственно, что близко к энергиям адсорбции тримеров Ag_3 . Важно отметить, что в случае закрепления на наночастице оксида церия кластерных 3D-структур (Рис. 4A, Γ) и 2D-кластера с параллельной ориентацией к поверхности оксида (Рис. 4B) происходит перенос двух электронов с металлической частицы на оксидную частицу. Таким образом, эти кластеры существуют на подложке оксида церия в виде двузарядных катионов $[Ag_4]^{2+}$. Остальные 2D-структуры Ag_4 имеют заряд +1. Длина связей Ag-O в комплексах 4B, 4B и 4D составляет 213-219 пм, тогда как расстояние Ag-O в двузарядных комплексах 4A и 4Γ немного короче, 210-212 пм, что свидетельствует о боле сильном электростатическом взаимодействии с оксидной частицей.

Сравнивая относительные энергии кластеров по формулам (4) и (5),

$$Ag_{3}/Ce_{21}O_{42} + Ag/Ce_{21}O_{42}\{100\} + 2 \cdot Ce_{21}O_{42} \rightarrow 4 \cdot Ag/Ce_{21}O_{42}\{100\}$$
 (4)

$$Ag_4/Ce_{21}O_{42} + 3 \cdot Ce_{21}O_{42} \rightarrow 4 \cdot Ag/Ce_{21}O_{42} \{100\}$$
 (5)

можно сделать вывод, что на нанограни $\{100\}$ нанокластера $Ce_{21}O_{42}$ преимущественно происходит закрепление атомарных форм серебра, тогда как на нанограни $\{111\}$ агрегация атомов в малые кластеры серебра Ag_n (n = 3, 4) энергетически более предпочтительна.

Расчет методом функционала плотности энергии образования кислородных вакансий в наночастицах оксида церия в присутствии атомов и кластеров серебра

Моделирование кислородной вакансии осуществлялось путем удаления одного атома с образованием частично восстановленной частицы $Ce_{21}O_{41}$. При удалении атома О наблюдалось восстановление двух решеточных ионов церия с 3+ до 4+ состояния. Наименьшая рассчитанная энергия образования кислородной вакансии составила 1,3 эВ при удалении кислорода из т.н. О4-пакета (верхнего кислородного слоя наночастицы). При этом восстановленные атомы были локализованы во втором слое атомов церия в позициях 6-ти координированных Ce центров.

Расчеты показали, что энергия образования кислородной вакансии $E_f(O_{vac})$ увеличивается до 1,66 эВ при наличии адсорбированного атома серебра на O4-центре нанокластера (рис. 5а). Аналогично, повышение энергии $E_f(O_{vac})$ до 2,5 эВ наблюдалось для системы $Pd/Ce_{21}O_{42}$ (рис. 5в). Снижение подвижности решеточного атома кислорода из O4-пакета, взаимодействующего с металлом, можно объяснить образованием прочной связи атомов Ag и Pd со всеми четырьмя атомами кислорода O4-пакета. Длина связи металл-кислород составила 239-241 пм (Ag-O) и 205-206 пм (Pd-O). В тоже время наличие адсорбированного атома золота на поверхности нанокластера оксида церия в O4-позиции приводит к уменьшению $E_f(O_{vac})$ до 1,1 эВ (рис. 5б). Относительную легкость отрыва кислорода можно объяснить довольно длинной связью Au-O, 277 пм, с отрываемым атомом кислорода.

Наноструктуры $Ag/Ce_{21}O_{41}$ и $Au/Ce_{21}O_{41}$ характеризуются наличием 3-х восстановленных ионов Ce^{3+} (показаны голубым цветом на рис. 5): двух непосредственно вблизи вакансии и одного в позиции 6-ти координированного Ce центра во втором слое наночастицы. В случае наноструктуры $Pd/Ce_{21}O_{41}$ присутствуют 2 восстановленных иона Ce^{3+} .

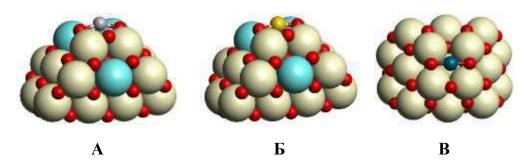


Рисунок 5 - Модели дефектной по кислороду наночастицы оксида церия $Ce_{21}O_{41}$ с адсорбированными атомарными металлическими частицами: (A) Ag, (Б) Au, (B) Pd.

Энергии выхода атома кислорода из решетки оксида церия $E_f(O_{vac})$ в присутствии тримеров серебра, палладия и золота уменьшаются в том же порядке, что и для атомарных металлических частиц: с 1,71 эВ для Pd_3 до 1,57 эВ для Ag_3 и до 1,24 эВ для Au_3 . Однако следует отметить, что разброс значений становится меньше по сравнению с таковым для моноатомных частиц. Удаление кислорода вблизи

недопированном материале. частицы Au_3 выгоднее, чем В Структурные характеристики тримеров серебра близки между собой: расстояния Ag-Ag и Au-Au равны 267-271 и 261-276 пм, кратчайшие расстояния Ад-О и Аи-О составляют 213 и 204 пм, соответственно. Тример Ад, ориентирован перпендикулярно поверхности наночастицы (рис. 6 a), тогда как тример золота Au₃ немного (на ~20°) наклонен относительно поверхности (100), при этом расстояние Au-Ce сокращается до 334 пм. Частица Pd₃ ориентирована параллельно поверхности наночастицы, при этом один атом палладия образует связи с тремя атомами кислорода из О4-пакета длиной 206-211 пм. Во всех наноструктурах $M/Ce_{21}O_{41}$ присутствуют по 3 восстановленных иона Ce^{3+} .

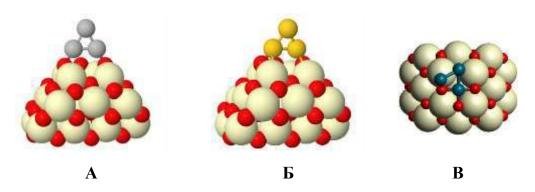


Рисунок 6 - Модели дефектной по кислороду наночастицы оксида церия $Ce_{21}O_{41}$ с адсорбированными металлическими частицами: (A) Ag_{3} , (Б) Au_{3} , (В) Pd_{3} .

Энергии образования кислородных вакансий в присутствии тетрамеров Ag₄, Pd₄ и Au_4 (рис. 6) близки между собой: 1,8 эВ (Pd_4) < 1,96 эВ (Au_4) < 2,0 эВ (Ag_4). В то же время все они больше, чем энергия $E_f(O_{vac})$ для недопированного материала – 1,3 эВ. Пространственная структура тетрамеров серебра, золота и палладия, в целом, похожа (рис. 7) – это тетраэдры со стороной ~250-280 пм, в случае тетрамера золота наблюдается одного удаление одного атома золота от фрагмента Au₃ на расстояние 290-315 пм. Ориентация кластеров относительно поверхности оксида церия различна. Для кластера Ag₄ наблюдается образование трёх Ag-O связей с оксидной подложкой длиной 207-212 пм. В случае с частицей Аи₄ два атома золота контактируют с кислородами подложки (r(Au-O) = 206 пм), тогда как третий атом золота взаимодействует с атомами церия (r(Au-Ce) = 300-320 пм). В случае с кластером Pd₄ один атом металла взаимодействует с двумя атомами кислорода (r(Pd-O)=208-209 пм), другой – связан с одним атомом кислорода (r(Pd-O)=203 пм), а третий не связан с кислородными атомами, а ориентирован на расстоянии 320-330 пм от атома церия. Зарядовое состояние наноструктур также различно: системы Ag4/Ce21O41 и $Pd4/Ce_{21}O_{41}$ характеризуются наличием 4-х восстановленных ионов Ce^{3+} , тогда как в системе $Au_4/Ce_{21}O_{41}$ – только 2 восстановленных иона Ce^{3+} .

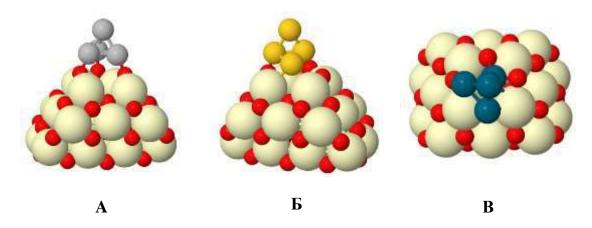


Рисунок 7 - Модели дефектной по кислороду наночастицы оксида церия $Ce_{21}O_{41}$ с адсорбированными металлическими частицами: (A) Ag_4 , (B) Au_4 , (B) Pd_4 .

Таким образом, присутствие частиц золота Au и Au_3 облегчает отрыв атома кислорода наноструктурированного оксида церия на 0,1-0,2 эВ. Присутствие частиц золота нуклеарностью более 3 и частиц серебра и палладия увеличивает энергию образования кислородной вакансии 0,3-0,7 на эВ.

Моделирование кислородсодержащих форм кластеров серебра и оценка энергий переноса атома кислорода с наночастиц оксида церия на кластер серебра

Моделирование переноса атома кислорода с наночастицы оксида церия на осуществлялось путем удаления одного атома из O4-пакета и его локализации на металлическом кластере с образованием кислородсодержащей частицы Ag_nO .

Найдено, что перенос атома кислорода на тример серебра не выгоден: при оптимизации структуры $Ag_3O/Ce_{21}O_{41}$ происходит самопроизвольная миграция кислородного атома в позицию кислородной вакансии с образованием структуры $Ag_3/Ce_{21}O_{42}$.

При переносе атома кислорода на тетрамер серебра Ag_4 образуется стабильная структура с атомом кислорода, координированном на грани кластера в fcc-позиции. При этом наблюдается увеличение длин связей Ag-Ag до 320 пм (рис. 8). Расстояние Ag-O с атомами кислорода подложки при этом не меняется. Рассчитано, что перенос атома кислорода требует затрат энергии 1,66 эB, что сравнимо с энергией образования кислородной вакансии -2,01 эB. Зарядовое состояние наноструктуры $Ag_4O/Ce_{21}O_{41}$ характеризуются наличием 4-х восстановленных ионов Ce^{3+} .

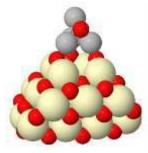


Рисунок 8 - Модель кислородсодержащей частицы $Ag_4O/Ce_{21}O_{41}$.

Таким образом, перенос атома кислорода из решетки оксида церия на кластер серебра Ag_4 возможен и сопоставим по энергии с образованием кислородной вакансии.

Заключение

С помощью расчетов методом функционала плотности показано, что происходит сильное взаимодействие атомов и малых кластеров серебра Ag_n (n=1, 3, 4) с поверхностью наночастицы оксида церия $Ce_{21}O_{42}$: энергия адсорбции частиц на наногранях {100} и {111} составляет 2.17-2.91 и 1.22-2.47 эВ, соответственно.

Малые частицы серебра окисляются с образованием ионов Ag^+ , Ag_3^+ , Ag_4^+ и Ag_4^{2+} при взаимодействии с поверхностью наночастицы $Ce_{21}O_{42}$. Электроны с кластеров серебра переносятся на атомы церия, локализованные в пяти- и шестикоординационных позициях вблизи металлической частицы.

Обнаружено, что присутствие частиц золота Au и Au₃ облегчает отрыв атома кислорода наноструктурированного оксида церия на 0,1-0,2 эВ. Присутствие частиц золота нуклеарностью более 3 и частиц серебра и палладия увеличивает энергию образования кислородной вакансии 0,3-0,7 на эВ.

Рассчитано, что перенос атома кислорода с оксидной подложки на частицу серебра Ag_4 требует затрат энергии в 1,7 эВ, что сопоставимо с энергией образования кислородной вакансии.

Список использованных источников

- 1. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47(1) P. 558–561.
- 2. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54(16) P. 11169–11186.
- 3. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50(24) P. 17953–17979.
- 4. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59(3) P. 1758–1775.
- 5. Rohrbach A., Hafner J., Kresse G. Electronic correlation effects in transition-metal sulfides. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15(6) P. 979–996.
- 6. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46(11) P. 6671–6687; Erratum. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48(7) P. 4978.
- 7. Bruix A., Lykhach Y., Matolínová I., Neitzel A., Skála T., Tsud N., Vorokhta M., Stetsovych V., Ševčíková K., Mysliveček J., et al. Maximum noble-metal efficiency in catalytic materials: atomically dispersed surface platinum. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53(39) P. 10525–10530.
- 8. Tang Y., Zhang H., Cui L., Ouyang C., Shi S., Tang W., Li H., Chen L. Electronic states of metal (Cu, Ag, Au) atom on $CeO_2(111)$ surface: The role of local structural distortion. // Journal of Power Sources. -2012.-V.197.-P.28-37.
- 9. Bao X., Muhler M., Pettinger B., Schlögl R., Ertl G. On the nature of the active state of silver during catalytic oxidation of methanol. // Catal. Lett. 1993 V.22. P. 215–225.

<u>Программа ФНИ, пункт V.44</u> Фундаментальные основы химии

<u>Проект № II.2П/V.44-13</u> Синтез и исследование свойств гетерометаллических трехъядерных винилиденовых кластеров — перспективных предшественников гетерометаллических материалов и новых химических веществ

№ гос.рег. AAAA-A16-116040810201 -6 № ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0504 № ИКРБСАААА-Б18-218021390015-6

Руководитель: д.х.н., проф. А.И. Рубайло

<u>Объекты исследования</u> – гетерометаллические трехъядерные комплексы переходных металлов, содержащие мостиковые винилиденовые лиганды.

<u>Цель работы</u> – разработка методов синтеза гетерометаллических трехъядерных винилиденовых кластеров, изучение влияния состава, строения, природы атомов металлов и лигандов на их физико-химические свойства, поиск подходов к получению на их основе новых металлоорганических веществ и гетерометаллических материалов.

Кластерные соединения переходных металлов, содержащие непредельные карбеновые лиганды, находят применение в органическом и металлоорганическом синтезе, в качестве предшественников новых полиметаллических материалов [1-6]. Показано, что комплексы, содержащие непредельные карбеновые лиганды, координированные с несколькими разными атомами металлов обладают большим разнообразием структурных характеристик и, соответственно, химических и физико-химических свойств по сравнению с гомометаллическими аналогами и тем самым представляют большой интерес для исследователей [7-15]. Поэтому поиск новых путей синтеза таких соединений, изучение закономерностей их образования, изменения структурных и физико-химических свойств в зависимости от природы металлов и их лигандного окружения, вносит значительный вклад в фундаментальные разделы координационной химии и является актуальным.

Наиболее продуктивным среди известных методов синтеза гетерометаллических комплексов и кластеров [16] является метод металлирования координоционно- и электронно-ненасыщенными металлосодержащими фрагментами комплексов, содержащих непредельные карбеновые лиганды [17, 18]. Однако такой метод не всегда позволяет селективно получать кластеры заданного строения и состава. В ходе реакций металлирования может образовываться ряд побочных продуктов, что требуют дополнительного разделения реакционных смесей.

Поэтому была предпринята попытка разработать альтернативную методику синтеза гетерометаллических винилиденовых кластеров с остовом ReFePt. Разрабатываемая методика основана на изменении лигандного окружения в ранее синтезированных трехъядерных µ₃-винилиденовых ReFePt кластерах.

Проект выполнялся в течении 2 лет, по результатам работ опубликовано в соответствии с планом 2 статьи в журналах, индексируемых в российских и международных информационно-аналитических системах научного цитирования.

1. Синтез и реакции гетерометаллических трехъядерных кластеров, содержащих мостиковые винилиденовые лиганды

С целью разработки нового подхода к синтезу трехъядерных гетерометаллических винилиденовых кластеров, основанного на модификации лигандного окружения, нами изучены реакции лигандного обмена в уже известных кластерах $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_6(L)$ ($L=PPh_3(1)$, $P(OPr^i)_3(2)$).

Было установлено, что при реакциях кластеров 1 и 2 с терминальными фосфитными и фосфиновыми лигандами происходит селективное замещение карбонильного лиганда, находящегося при атоме платины. Взаимодействие 1 с P(OPr¹)₃ или 2 с PPh₃ приводит к образованию, с выходом 74 и 77%, нового пентакарбонильного трехъядерного Cp(CO)₅ReFePt(u₃кластера $C=CHPh)(PPh_3)[P(OPr^i)_3](3),$ котором c атом платины координированы трифенилфосфиновый и триизопропилфосфитный лиганды. При реакции 2 с P(OPr¹)₃ образуется кластер $Cp(CO)_5ReFePt(\mu_3-C=CHPh)[P(OPr^i)_3]_2$ (4) с выходом 70%. Полученные результаты суммированы на схеме 1.

При изменении условий синтеза карбонильный лиганд при атоме платины замещен на лиганд, содержащий изонитрильную группу. Реакция $\mathbf{1}$ с толуолсульфонилизоцианидом привела к внедрению этого лиганда в металлоостов и образованию нового кластера $Cp(CO)_5ReFePt(\mu_3-C=HPh)(PPh_3)[N\equiv CCH_2SO_2p-Tol]$ (5) с выходом 92% (схема 2).

Схема 2.

При проведении реакции кластеров **1** и **2** с 1,1-бис(дифинилфосфино)метаном происходит замещение обоих лигандов (карбонильного и фосфорсодержащего) при атоме платины. В результате реакции был получен новый трехъядерный кластер $Cp(CO)_5ReFePt(\mu_3-C=CHPh)(dppm)$ (**6**) с выходом 74% и 76% (схема 3).

Схема 3.

Разработанный подход синтезу трехъядерных гетерометаллических К винилиденовых кластеров с помощью реакций модификации лигандного окружения в соединениях является более перспективным в сравнении с уже известных «классическим» способом, основанном на металлировании биядерных с помощью нонакарбониладидижелеза. винилиденовых комплексов Так, при попытках получить кластер 3 по реакции биядерного комплекса Ср(СО), Re(ц- $C=CHPh)Pt(PPh_3)[P(OPr^i)_3]$ $cFe_2(CO)_9$ удается выделить только $(CO)_4Fe(PPh_3)$ и кластер 2 с выходом 70%. Кластер 4 с выходом 50% удается получить только при реакции $Cp(CO)_2Re(\mu-C=CHPh)Pt[P(OPr^i)_3]_2$ cFe₂(CO)₉, при этом он образуется вместе с кластером 2 (Схема 4).

Схема 4

Аналогично, попытки получить кластер **5** по «классической» реакции $Cp(CO)_2Re(\mu-C=CHPh)Pt(dppm)$ (**7**) привели к образованию необычного комплекса $Cp(CO)_3RePt(\mu-C=CHPh)[\eta_1-P(Ph_2)CH_2-P(Ph_2)Fe(CO)_4]$ (**8**), содержащего железокарбонильный фрагмент, координированный только с одним атом фосфора лиганда dppm (Схема 5).

Схема 5

Таким образом, показано, что реакции модификации лигандного окружения в уже известных ReFePt кластерах протекают селективно, с более высокими выходами целевых продуктов и, зачастую, не требуют дополнительного хроматографического разделения реакционных смесей. Для всех реакций осуществлен подбор оптимальных условий синтеза. Максимальные выходы трехъядерных кластеров с остовом ReFePt достигаются при использовании в качестве растворителя бензола или хлористого метилена и проведении реакций в атмосфере инертного газа при комнатной температуре.

2. Физико-химические свойства и строение трехъядерных μ_3 -винилиденовых кластеров

Трехъядерные кластеры с остовом ReFePt**1-6**, а также биядерный комплекс **7** изучены методами ИК, ЯМР 1 H, 13 C, 31 P спектроскопии и электрохимии.

Обнаружено, что при переходе от биядерных комплексов к трехъядерным кластерам в спектрах ЯМР 1 Н наблюдается сдвиг сигналов протона винилиденового лиганда (= C^2 <u>Н</u>Рh) в сильное поле примерно на 2 м.д. по сравнению с сигналами протонов биядерных комплексов с μ -винилиденовыми лигандами. В спектрах ЯМР 31 Р кластеров **3**, **4** и **6** наблюдаются два сигнала неэквивалентных ядер фосфора, в кластерах **1**, **2** и **5** по одному сигналу, значения констант спин-спинового взаимодействия с ядрами атома платины свидетельствует о том, что атомы всех введённых фосфорсодержащих лигандов во всех полученных соединениях связаны с платиновым фрагментом.

Строение трехъядерных кластеров **3**, **5**, **6** предложено на основании ИК и ЯМР спектроскопических данных и предполагает координацию винилиденового лиганда с остовом ReFePt в случае кластеров **3** и **6** посредством двух σ-связей с атомами Re и Pt и π-координацию с центральным атомом железа, а в случае кластера **5** посредством двух σ-связей с атомами Re и Fe и π-координацию с атомом Pt на конце цепи.

Таблица 1 - Основные ЯМР спектроскопические характеристики изученных соединений

Кластер/ комплекс J (Ги)	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2, 1959,
$\begin{array}{ c c c c c c c c c }\hline (5) & 5.04(C_5H_5) & 92.9(C^2) & 1938, 1923, 1898, 1873\\\hline (3) & 5.40 & (=C^2HPh,\\ & & & & & & & & & & & & & & & & & & &$	7, 1873
(3) $ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$, 1949,
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$, 1949,
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	
(5) Изомер 5.73 $(=C^2HPh, J_{PtH} = 53.1)$ 5.02 (C_5H_5) 20.55 $(PPh_3, J_{PtH} = 3591)$ $2164, 2144, 2052, 2037$ $1938, 1875, 1851$	
5a $(=C^2HPh, J_{PtH} = 53.1)$ $(=C_5H_5)$ $(PPh_3, J_{PtH} = 3591)$ $(=5.02 (C_5H_5)$ $(=5.02 (C_5H_$	7 2002
$J_{PtH} = 53.1$ $5.02 \text{ (C}_5\text{H}_5)$ $(PPh_3, J_{PtH} = 3591)$	7, 2003,
5.02 (C ₅ H ₅) 3591)	
Изомер 6.23 -	
$ 56 (=C^2HPh, 25.23 $	
$J_{PtH} = 58.59$ $(PPh_3, J_{PtH} = $	
3591)	
(6) $6.54 = (-2^2 HPh,24.0)$ 1994, 1926, 1906, 1841	
$J_{PH} = 10.2,$ $(P^{I}, J_{PP} = 70.4,$	
$J_{PH}=2.64,$ $J_{PtH}=3074$)	
$J_{PtH} = 59$ -31.9	
$(P^2, J_{PP} = 70.4, I_{PP} = 70.4)$	
(7) $J_{PtH}=2750$) $7.91(=C^2HPh, 234.4 (C^1, -12.84 (P^1, 1895, 1773))$	
(7) $\begin{vmatrix} 7.91(=C^2HPh, \\ J_{PH}=17.52) \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 234.4 (C^1, \\ J_{PC}=62.50) \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} -12.84 (P^1, \\ J_{PP}=18.20, \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} 1895, 1773 \\ J_{PP}=18.20, \end{vmatrix}$	
$\begin{vmatrix} J_{PH}-17.32 \\ 4.18 (C_5H_5) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} J_{PC}-62.30 \\ 136.1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} J_{PP}-18.20 \\ J_{PtP}=3512 \end{vmatrix}$	
$J_{PC}=8.45,$ $J_{Pt}=3312)$ $J_{PC}=8.45,$ J_{P	
$J_{PtC}=90.40$, $J_{PP}=18.20$,	
$87.7 (C_5H_5)$ $J_{PtP}=2422)$	

Спектры ЯМР 1 Н и 31 Р кластера CpReFePt(μ_{3} -C=CHPh)(PPh₃)(C=NCH₂SO₂p-Tol) (5) содержат два набора сигналов, относящихся к предполагаемым изомерным формам **5а** и **56**, отличающихся способом π -координации винилиденового лиганда, спосбоного переходить с центрального атома Fe на соседний атом Pt (Схема 6).

Схема 6.

2.1. Электрохимическое исследование трехъядерных винилиденовых кластеров с металлоостовом ReFePt

Окислительно-восстановительные свойства новых трехъядерных ReFePtkластеров**1**, **2**, **4-6** и их биядерных предшественников $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(LL')$ [L = CO, L' = PPh3, $P(OPr^i)_3$; L = L' = PPh3, $P(OPr^i)_3$] изучены методамициклической вольтамперометрии (ЦВА) на Pt и стеклоуглеродном (СУ) электродах, полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.) и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) в ацетонитриле. Электрохимические характеристики соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2 –Электрохимические характеристики би- и трехъядерных гетерометаллических винилиденовых комплексов, содержащих Re, Fe и Pt (MeCN, $0.1 \text{ MEt}_4\text{NBF}_4$, 2 мM, Ag/ $0.1 \text{ MAgNO}_3 \text{ в MeCN}$)

$E_{1/2}, B(n)$				
Pt	СУ		Р.к.э	
Ox	Ox	Red	Ox	Red
-0.12(1)	$-0.06(1)^{a}$	$-1.71(1)^{a}$	-0.03(1)	-1.78(1)
0.26(<1)	$0.32(1)^{a}$	-2.36(1)	0.09(1)	-1.85(1)
0.45(<1)	0.47(<1)			-1.90(1)
0.97(<1)				-2.47(1)
-0.16(>1)	$-0.13(1)^{a}$	$-1.73(1)^{a}$	-0.02(1)	-1.72(1)
$0.23(1)^{a}$	$0.26(1)^{a}$	-2.40(<1)		-1.95(1)
0.43(<1)	0.44(<1)			-2.46(<1)
0.97(1)				
-0.23(1)	-0.23(1)	$-2.02(>1)^a$	-0.18(1)	-2.04(<1)
	0.02(1)		0.06(1)	-2.17(<1)
				-2.87(1)
-0.36(1)	-0.34(1)	$-2.30(1)^{a}$	-0.24(1)	-2.33(1)
0.09(1)	-0.09		0.04(1)	-2.80(1)
0.45 (<1)	(<1)			-3.00(1)
0.78 (<1)	0.42 (<1)			
	Pt Ox -0.12(1) 0.26(<1) 0.45(<1) 0.97(<1) -0.16(>1) 0.23(1) ^a 0.43(<1) 0.97(1) -0.23(1) -0.36(1) 0.09 (1) 0.45 (<1)	Ox Ox -0.12(1)	Pt Cy Ox Red -0.12(1) -0.06(1) ^a -1.71(1) ^a 0.26(<1)	$\begin{array}{ c c c c c c }\hline Pt & CY & Red & Ox \\ \hline Ox & Ox & Red & Ox \\ \hline -0.12(1) & -0.06(1)^a & -1.71(1)^a & -0.03(1) \\ 0.26(<1) & 0.32(1)^a & -2.36(1) & 0.09(1) \\ \hline 0.45(<1) & 0.47(<1) & & & & \\ -0.16(>1) & -0.13(1)^a & -1.73(1)^a & -0.02(1) \\ \hline 0.23(1)^a & 0.26(1)^a & -2.40(<1) & & & \\ 0.43(<1) & 0.44(<1) & & & & \\ 0.97(1) & & & & & \\ \hline -0.23(1) & -0.23(1) & -2.02(>1)^a & -0.18(1) \\ 0.02(1) & & & & & \\ \hline -0.36(1) & -0.34(1) & -2.30(1)^a & -0.24(1) \\ 0.09 & (1) & -0.09 & & & \\ 0.45 & (<1) & & & \\ \hline \end{array}$

Продолжение талб.2					
	-0.26 (1)	-0.23 (1)	$-2.08(1)^{a}$	-0.07 (1)	-2.23 (1)
CpReFePt(µ ₃ -C=CHPh)(CO) ₅ (PPh ₃)(CN-	0.12(1)	0.19(1)		0.19(1)	
CH_2SO_2p -Tol) (5)	0.35 (<1)	0.40 (<1)			
	0.52 (<1)	0.58 (<1)			
Cp(CO) ₂ RePt(μ=C=CHPh)(dppm) (7)	-0.22(1)	-0.10(1)	-	-0.02(1)	-2.60(1)
	0.34(<1)	0.40(1)			-2.80(1)
	0.75 (<1)				-3.00(1)
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(CO)(PPh_3)$ (9)	$0.17(1)^{a}$	$0.18(1)^{a}$	$-2.32(1)^{a}$	$0.18(1)^{a}$	$-2.33(1)^{a}$
	1,07(<1)	1.02(<1)			-3.00(1)
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)[P(OPr^i)_3]_2$ (10)	-0.12(1)	-0.07(1)		0.05(1)	-2.87(1)
	0.33(1)	0.35(1)			-3.08(1)
$Cp(CO)_2RePt(\mu\text{-}C=CHPh)(CO)[P(OPr^i)_3]$ (11)	0.22(1)	0.26(1)	$-2.50(1)^{a}$		$-2.47(1)^{a}$
	0.43(<1)	0.46(<1)			-2.71(1)
					-3.00(1)

Примечание: ^а — Обратимая стадия; n — число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знаки «>» и «<» означают, что высоты волн больше или меньше, чем высоты волн одноэлектронной волны)

Установлено, что первые одноэлектронные стадии восстановления кластеров **1,2 4-6** и окисления кластеров **1** и **2** на СУ электроде квазиобратимы, что свидетельствует об образовании относительно устойчивых катион- и анион-радикалов кластеров в результате их одноэлектронных редокс-превращений:

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы трехъядерного кластера $\mathbf{2}$ и его биядерного предшественника $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(CO)[P(OPr^i)_3])$ ($\mathbf{11}$) на CY электроде.

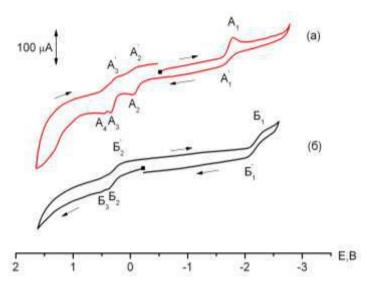


Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы кластеров: а - $Cp(CO)_5ReFePt(\mu-C=CHPh)(CO)[P(OPr^i)_3]$ (2), б - $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(CO)[P(OPr^i)_3]$ (11) (CУ, MeCN, 0.1 MEt₄NBF₄, Ag/0.1 MAgNO₃ в MeCN, C = 2 мM, V = 25 мB/c)

Как видно из рисунка 1 значение потенциала второй волны окисления $Cp(CO)_5ReFePt(\mu_3C=CHPh)(CO)[P(OPr^i)_3]$ (2) близко к потенциалу первой волны

окисления биядерного комплекса **11**. Следовательно, дальнейшие превращения катион-радикала 2^{+} приводят к образованию его биядерного предшественника **11**.

На основании полученных данных (рисунок, таблица 2) сделано предположение, что в результате одноэлектронного окисления трехъядерных ReFePt кластеров происходит декоординация железосодержащего фрагмента и образование биядерных μ -винилиденовых комплексов. Действительно, проведение электролиза при контролируемом потенциале предельного тока первой волны окисления кластеров 1, 2, 4-6, а также их химическое окисление с использованием [Fc][X] (X = BF₄-, ClO₄-), с последующей идентификацией продуктов электролиза и химического окисления методом ИК спектроскопии доказывает это предположение. Так, в ИК спектрах в области валентных колебаний СО групп продуктов химического окисления и ЭКП присутствуют полосы поглощения ν (CO) биядерных комплексов p(CO)₂RePt(μ -C=CHPh)(LL').

Таким образом, одноэлектронное окисление трехъядерных кластеров **1**, **2**, **4-6** приводит к образованию катион-радикалов $\mathbf{1}^{+\bullet}$, $\mathbf{2}^{+\bullet}$, $\mathbf{4}^{+\bullet}$ - $\mathbf{6}^{+\bullet}$, которые распадаются на соответствующие биядерные RePt комплексы и Fe-содержащие фрагменты:

$$CpReFePt(\mu_{3}\text{-}C=CHPh)(CO)_{5}(LL') \xrightarrow{\begin{array}{c} -e^{-} \\ +e^{-} \end{array}} [CpReFePt(\mu_{3}\text{-}C=CHPh)(CO)_{5}(LL')]^{+\bullet}$$

$$[\mathsf{CpReFePt}(\mu_3 - \mathsf{C=CHPh})(\mathsf{CO})_5(\mathsf{LL'})]^{+\bullet} \quad \longrightarrow \quad \mathsf{CpRePt}(\mu - \mathsf{C=CHPh})(\mathsf{CO})_2(\mathsf{LL'}) \ + \ \mathsf{Fe}(\mathsf{CO})_3^{+\bullet}$$

Сравнение значений потенциалов первых волн окисления и восстановления трехъядерных кластеров 1, 2, 4, 5 на Pt и CV электродах показывает, что они смещаются в катодную область в ряду 1 > 2 > 4 > 5, в соответствии с увеличением электронодонорной способности лигандов при атоме платины: $(CO)[P(OPr^i)_3] > [P(OPr^i)_3]_2 > dppm$, за исключением $(CO)(PPh_3)$, что обусловлено природой трифенилфосфинового лиганда (таблица) [19].

Заключение

Разработан и успешно опробован новый подход к синтезу ReFePt μ_3 -винилиденовых кластеров, основанный на реакциях модификации лигандного окружения при атоме платины в уже известных кластерах.

С использованием предложенного подхода синтезированы новые трехъядерные μ_3 -винилиденовые кластеры $Cp(CO)_5ReFePt(\mu_3-C=CHPh)(L)(L')$ [L = PPh_3 , L' = $[P(OPr^i)_3]$ (3); (L)(L') = η^2 - $Ph_2PCH_2PPh_2$ (5); L = PPh_3 , L' = $CN-CH_2SO_2p-Tol$) (6)], изучены их физико-химические свойства.

Установлено, что реакции лигандного обмена в $Cp(CO)_6ReFePt(\mu_3-C=CHPh)(PPh_3)$, $Cp(CO)_6ReFePt(\mu_3-C=CHPh)[P(OPr^i)_3]$ приводят к образованию новых трёхъядерных кластеров, проходят в мягких условиях и с высокими выходами. Доказано, что в зависимости от условий реакции лигандный обмен в трехъядерных кластерах при атоме платины может проходить с селективным замещением одного или двух лигандов одновременно.

Установлено, что значения редокс-потенциалов полученных трехъядерных ReFePt кластеров зависят от природы лигандов LL' при атоме платины. Одноэлектронное окисление трехъядерных кластеров $CpReFePt(\mu_3-\mu_3)$

 $C=CHPh)(CO)_5(LL')$ приводит к образованию относительно устойчивых катионрадикалов [CpReFePt(μ_3 -C=CHPh)(CO) $_5(LL')$]^{+•}, распадающихся в дальнейшем на соответствующие биядерные RePt μ -винилиденовые комплексы и Fe-содержащие фрагменты.

Список использованных источников

- 1. Антонова, А.Б. Комплексы переходных металлов с непредельными карбенами: синтез, структура, реакционная способность / А.Б. Антонова, А.А. Иогансон// Успехи химии. 1989. Т. 58, № 7 С. 1197 1225.
- 2. Sculfort, S. Intramolecular d¹⁰-d¹⁰ interactions in heterometallic clusters of the transition metals/ S. Sculfort, P. Braunstein// Chemical Society reviews. 2011. Vol.40. P. 2741-2760.
- 3. Werner, H. Vinylidenerhodium complexes as promising tools for C–C coupling reactions/ H. Werner// Coordination Chemistry Reviews. 2004. V.248. –P.1693-1702.
- 4. Ritleng, V. Hydrocarbyl Ligand Transformations on Heterobimetallic Complexes/ V. Ritleng and M. J. Chetcuti// Chem.Rev. 2007. Vol. 107. P. 797-858.
- 5. Omae, I. Applications of organometallic compounds // J. Wiley & Sons Ltd., Chichester 1999. 518 p.
- 6. Bruneau C. Metal Vinylidenes in Catalysis/ Christian Bruneau, Pierre H. Dixneuf// Accounts of chemical research. 1999. Vol.32. P. 311 323.
- 7. Buchwalter, P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters/ P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein// Chem. Rev. 2015. Vol.115. P.28-126.
- 8. Jianliang Xiao. Pt Re clusters and bimetallic catalysts/ Jianliang Xiao, Richard J. Puddephatt// Coordination Chemestry Reviews. 1995. 143. P.457-500.
- 9. Braunstein, P. Heterometallic Cluster for Heterogeneous Catalysis, in: R.D. Adams, F.A. Cotton (Eds.), Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes/ P. Braunstein, J. Rose// Wiley-VCH., New York. 1998. 443 p.
- 10. Thomas, J.M. High-performance nanocatalysts for single-step hydrogenations/ J.M. Thomas, B.F.G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P.A. Midgley// Accounts of chemical research.—2003.— V.36.— P. 20-30.
- 11. Gianotti, E. Synergistic Behavior of Bimetallic Rhenium Cluster Catalysts: Spectroscopic Investigation into the Nature of the Active Site/ E. Gianotti, V. N. Shetti, M. Manzoli, J. A. L. Blaine, W. C. Pearl, Jr., R. D. Adams, S. Coluccia, and R. Raja//Chem Eur. J. 2010. Vol.16. P. 8202-8209.
- 12. Adams, R. D. Does a Metal to Metal "Ligand" Effect Influence the Catalytic Activity of Bimetallic Cluster Complexes? Synthesis and Catalytic Activity of Pt₃Ru₆(CO)₁₉(SMe₂)(μ₃-PhC₂Ph)(μ₃-H)(μ-H)/ R.D. Adams, T. S. Barnard// Organometallics. 1998. Vol.17. P.2885-2890.
- 13. Adams, R.D. Metal segregation in bimetallic clusters and its possible role in synergism and bifunctional catalysis/ R.D. Adams// Journal of Organometallic Chemistry. 2000. V.600. P. 1-6.
- 14. Adams, R. D. Bimetallic cluster complexes: synthesis, structures and applications to catalysis/ R. D. Adams, B. Captain// J. Organomet. Chem. 2004. Vol.689. P.4521-4529.
- 15. Adams, R. D. Hydrogen Activation by Unsaturated Mixed-Metal Cluster Complexes: New Directions/R. D. Adams, B. Captan//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2008. Vol.47. P. 252-257.
- 16. Able, E.W. Comprehensive Organometallic Chemistry II: Heteronuclear MetalMetal Bonds: / E.W. Able, F.G.A. Stone, G. Wilkinson. Vol.10. Pergamon. 1995.
- 17. Bruce, M.I. Organometallic chemistry of vinylidene and related unsaturated carbenes/ M.I. Bruce// Chem. Rev. 1991. Vol. 91. P. 197 257.
- 18. Antonova, A.B. Use of the Mn=C=C system in organometallic and organic synthesis/ A.B. Antonova// Coord. Chem. Rev. 2007. Vol. 251, № 12. P. 1521-1560.
- 19. Бурмакина Γ .В. ЭлектрохимическоеповедениеиУФ-спектрыкомплексовтриангуло-(Ph₃P)(L)PtFe₂(CO)₈ / А.А. Иогансон, Γ .В. Бурмакина, В.А. Трухачева, А.И. Рубайло, Н.Г. Максимов, Н.А. Дейхина // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1987.- № 6.- С.1296-1300.

Программа ФНИ пункт V.46 Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Проект № II.2П/V.46-3.</u> Создание основ интегрированного процесса комплексной переработки древесины осины в биоэтанол и жидкие углеводороды

№ гос.рег. AAAA-A16-116040810203-0 № ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0503 № ИКРБСАААА-Б18-218021390010-1

Руководитель: д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

Введение

Биоэтанол является перспективным заменителем традиционных видов углеводородного топлива [1–4]. Его уже используют в странах Латинской Америки и США в качестве транспортного топлива и как добавку в углеводородные топлива.

Для производства этанола в большинстве стран преимущественно используется пищевое сырье (зерно, кукуруза, маис, сахарный тростник), что усугубляет проблему дефицита продовольствия в мире. По объемам производства биотоплива в мире лидируют три страны: США (42% мирового производства), Бразилия (29%) и Европейский союз (18%).

Получение этанола из целлюлозной части биомассы, например деревьев, травы, сельскохозяйственных отходов является перспективным процессом, позволяющим использовать дешевое непродовольственное сырье. Считается, что Соединенные Штаты могли бы удовлетворить около половины спроса на топливо, используя целлюлозное сырье, не затрагивая продовольствие [5,6].

В настоящее время формируется крупномасштабное производство биоэтанола из лигноцеллюлозной биомассы [7]. При этом основной проблемой, требующей технологического решения, является разработка эффективного метода получения глюкозных гидролизатов из целлюлозы.

России сосредоточены огромные ресурсы древесной биомассы. Низкосортная древесина (осина, береза) и древесные отходы являются практически неисчерпаемым возобновляемым сырьем для производства биоэтанола. Среди лиственных пород деревьев второе место по площади произрастания занимает осина. В древесине осины присутствуют в значительном количестве гемицеллюлозы [8], затрудняющие применение традиционных технологий ее переработки в глюкозные гидролизаты для синтеза биоспиртов. Глюкозные гидролизаты, полученные непосредственно из древесины, загрязнены примесями (фурановыми соединениями, терпенами, фенолами и танинами), ингибирующими ферментативные процессы и снижающими выход этанола [9]. В связи с этим целесообразно предварительно осуществлять щелочное [10] или кислотное [11] фракционирование древесины с выделением ксилозы [12], фурфурола [13], лигнина [14] в качестве дополнительных ценных продуктов.

В настоящее время развиваются исследования процессов гидролиза гемицеллюлоз и целлюлозы в присутствии не только растворенных [15], но и твердых кислотных катализаторов [16]. Преимущества использования твердых кислотных катализаторов заключаются в экологической безопасности, отсутствии коррозионной активности и дополнительных затрат на нейтрализацию реакционных растворов [17].

Для получения качественных глюкозных гидролизатов для ферментативного синтеза биотанола из лигноцеллюлозного сырья предлагается использовать процессы окислительного фракционирования биомассы на целлюлозу и растворимые продукты из лигнина и гемицеллюлоз [18–20].

<u>Целью исследования</u> являлась разработка методов получения качественных глюкозных гидролизатов из древесины осины, основанных на интеграции каталитических процессов кислотного гидролиза полисахаридов и пероксидной делигнификации древесины.

Основные (важнейшие) результаты:

Изучены процессы каталитического гидролиза гемицеллюлоз и целлюлозы древесины осины при температурах 100 и 150 °C. В качестве катализаторов гидролиза использовали растворенные минеральные кислоты (H2SO4, HCl), ионообменную смолу Amberlyst–15 и кислотномодифицированные SBA–15, Сибунит–4. Определены осуществления каталитических оптимальные условия процессов гидролиза гемицеллюлоз древесины, пероксидной делигнификации лигноцеллюлозы и гидролиза целлюлозы для получения гидролизатов с максимальным содержанием глюкозы и минимальным количеством ингибиторов ферментативных процессов фурфурола И 5-гидроксиметилфурфурола. Рассчитан предполагаемый биоэтанола, получаемого при интеграции оптимизированных каталитических процессов кислотного гидролиза полисахаридов и пероксидной делигнификации лигноцеллюлозы древесины осины.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и реактивы, катализаторы

В качестве исходного сырья использовали измельченную (фракция 2–5 мм) древесину осины обыкновенной (*Populustremula*), заготовленную в окрестностях г. Красноярска. Содержание гемицеллюлоз и целлюлозы в древесине осины и твердом остатке гидролизованной древесины определяли по [21], для чего проводили разделение легкогидролизуемых (ЛГПС) и трудногидролизуемых (ТГПС) полисахаридов, используя различные условия гидролиза древесины. Определение лигнина проводили по методу Класона с использованием 72 % H₂SO₄ [22, 23]. Перед проведением анализов выполняли обессмоливание древесных опилок в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105. Для определения зольности высушенные опилки прокаливали в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 575±25°С в течение 3–4 ч до полного удаления углерода (отсутствие

черных точек), затем остужали и охлаждали в эксикаторе, взвешивали и продолжали прокаливать по 1 ч до достижения постоянной массы [24].

Химический состав древесины осины (% от массы абс. сух. древесины): целлюлоза 47,3; лигнин 22,9; гемицеллюлозы 24,5; зола 0,5.

В качестве растворенных катализаторов гидролиза древесины осины использовали серную кислоту «хч» ГОСТ 4204–77 или соляную кислоту «хч» ГОСТ 3118–77. Все растворы готовили с использованием дистиллированной воды ГОСТ 6709–72.

В качестве твердых кислотных катализаторов гидролиза древесины осины использовали кислотномодифицированные SBA-15 и Сибунит-4. Модифицирование углеродного мезопористого материала Сибунит-4 проводили, обрабатывая его сначала водным раствором азотной кислоты (35 % об. HNO₃), а затем дополнительно дымящейся серной кислотой по методике, изложенной в [25]. Метод двустадийного синтеза мезопористого SBA-15 включал модифицирование поверхности SBA-15 функциональными группами (прививка 3-меркаптопропилтриметоксисилана) и окисление функциональных групп до -SO₃H с использованием 30%-ного пероксида водорода.

Текстурные свойства модифицированных материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции N_2 на установке ASAP–2420 (Micrometritics, США) при T=98 К в интервале относительных давлений (Pp/pP⁰) 0,06–0,99 с шагом 0,015. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели BET в интервале pP/pP⁰ 0,06–0,25, внутренний объем пор — по методу «Singlepoint BET», а распределение пор по размерам получали по уравнению изотермы ВЈН.

Концентрацию кислотных групп на поверхности катализаторов определили кислотно-основным титрованием гидроксидом натрия.

В результате прививки функциональных групп для всех образцов катализаторов наблюдается закономерное уменьшение площадей удельной поверхности и размеров пор по сравнению с исходными Сибунитом—4 и SBA-15 (табл. 1).

Таблица 1- Текстурные характеристики катализаторов	
--	--

Исходный и модифицированный материал	$S_{BET,M}^2/\Gamma$	$V_{\text{nop}}, c M^3 / \Gamma$	<d>>пор, нм</d>	С кисл. групп, ммоль г
Исходный Сибунит-4	379	0,63	6,6	0,039
Кислотномодифицированный Сибунит-4	267	0,36	5,3	0,482
Исходный SBA-15	550	0,82	5,9	_
Кислотномодифицированный SBA-15	417	0,59	5,6	0,705

Гидролиз и делигнификация древесины осины

Воздушно-сухую древесину осины предварительно подвергали механической обработке в планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 мин при центробежном ускорении, развиваемом мелящими телами, 60 g. Планетарная мельница оснащена двумя барабанами, вращающимися вокруг центральной оси и одновременно вокруг собственных осей в противоположном направлении. В барабаны загружали

древесные опилки (фракция 2–5 мм) и мелющие тела (стальные шарики диаметром 3-8 мм).

При гидролизе древесины в присутствии растворенных катализаторов 2 % мас. H_2SO_4 и 2 % мас. HC1 навеску воздушно—сухих опилок древесины осины в количестве 10 г помещали в стеклянный реактор из термостойкого стекла объемом 350 мл, снабженный мешалкой и обратным холодильником, реактор устанавливали в термостат. Затем к древесным опилкам приливали 80 мл 2%-ного раствора H_2SO_4 или 2%-ного раствора HC1. Гидролиз проводили при атмосферном давлении, температуре 100 °C, в течение 60–300 минут, при интенсивности перемешивания 14 об/с. По истечении заданного времени полученный гидролизат остужали в ледяной ванне, отфильтровывали на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом, переливали в бюкс, закрывали притертой крышкой и анализировали на газовом хроматографе «VARIAN-450». Негидролизованный древесный остаток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103°C. Конверсию древесины определяли весовым методом с точностью ± 2 –3%.

Гидролиз древесины осины в присутствии твердых кислотных катализаторов проводили при температуре 150 °C во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат. Скорость вращения автоклава составляла 11 об/мин. Смесь древесины осины (0,2 г) и твердого катализатора (0,2 г) помещали в пробирку и заливали 5 мл дистиллированной воды. Продолжительность гидролиза варьировалась от 1 до 4 ч. По истечении заданного времени реактор охлаждали и полученный гидролизат отделяли от гидролизованной древесины и твердого катализатора на Бюхнера на бумажном фильтре ПОД вакуумом. негидролизованный древесный остаток промывали водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103°C, а гидролизат переливали в бюкс и анализировали на газовом хроматографе.

Выделение целлюлозы из твердого остатка, образующегося при гидролизе древесины осины, осуществляли методом пероксидной делигнификации в среде уксусная кислота—вода в присутствии катализатора 2 % мас. H_2SO_4 при температуре $100~^{\circ}C$ по методике [26].

Кислотный гидролиз целлюлозы из древесины осины осуществляли в оптимальных условиях в соответствии с методикой [27].

Анализ гидролизатов древесины и целлюлозы на индивидуальный состав и содержание моносахаров проводили хроматографическим методом с использованием газового хроматографа «VARIAN-450», а определение количественного содержания микропримесей фурфурола и 5–ГМФ — методом ВЭЖХ с использованием жидкостного микроколоночного хроматографа "Милихром А-02" в соответствии с методиками [27, 28].

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Каталитический гидролиз гемицеллюлоз древесины осины

Одним из путей повышения качества глюкозных гидролизатов для ферментативного синтеза этанола является предварительное удаление из древесины гемицеллюлоз и лигнина с последующим гидролизом выделенной целлюлозы [29]. Такая предварительная обработка древесины повышает содержание глюкозы в гидролизатах и минимизирует образование нежелательных примесей (фурановых соединений, терпенов, фенолов и пр.), снижающих выход биоэтанола [30].

В настоящей работе изучено влияние растворенных кислотных катализаторов 2% мас. H_2SO_4 и 2% мас. HC1 на гидролиз гемицеллюлоз древесины осины при температуре $100~^{\circ}C$.

Обнаружено, что при аналогичных условиях гидролиза степень конверсии древесины осины и выход моносахаров выше при использовании катализатора HCl (рис. 1A и 1Б).

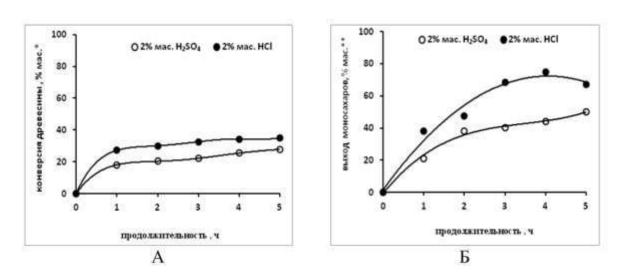
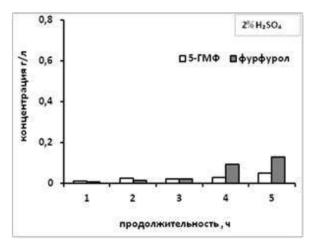


Рисунок 1 - Влияние продолжительности гидролиза древесины осины при температуре 100 °C на ее конверсию (A) и выход моносахаров (Б) из гемицеллюлоз в присутствии катализаторов 2 % мас. H₂SO₄ и 2 % мас. HCl (*от массы абс. сух. древесины, ** от исходного содержания гемицеллюлоз в древесине)

Максимальный выход моносахаров (75% мас.) из гемицеллюлоз древесины осины в присутствии 2% мас. HCl соответствует продолжительности гидролиза 4 ч (рис. 1Б). Содержание ксилозы в этом гидролизате составляет 62,4% мас. от исходного содержания гемицеллюлоз в древесине осине. Помимо ксилозы, в составе гидролизатов присутствуют арабиноза, галактоза, манноза и глюкоза.

С увеличением продолжительности гидролиза усиливается вклад вторичных превращений моносахаров с образованием фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), которые ингибируют процесс ферментативного синтеза биоэтанола из глюкозы. Наибольшее содержание фурфурола (0,35–0,67 г/л) и 5–ГМФ (0,04–0,07 г/л) обнаружено в гидролизатах, полученных гидролизом древесины осины в присутствии 2% мас. HCl при продолжительности процесса 3-5 ч (рис. 2Б).



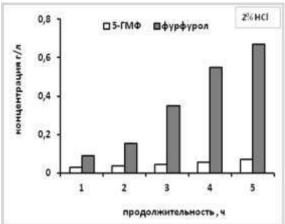


Рисунок 2 - Влияние продолжительности гидролиза древесины осины при температуре 100 °C в присутствии 2 % мас. H₂SO₄ (A) и 2 % мас. HCl (Б) на содержание 5–ГМФ и фурфурола в гидролизатах

При температуре 150°C каталитическая активность твердых кислотных катализаторов Amberlyst15, кислотно-модифицированных Сибунита—4 и SBA—15 в гидролизе гемицеллюлоз древесины осины была сопоставима (рис. 3). Выбор этой температуры осуществлен в соответствии с литературными данными [25].

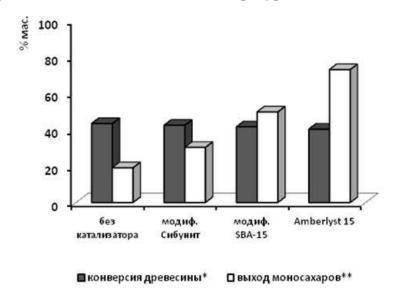


Рисунок 3 - Влияние природы твердых кислотных катализаторов на конверсию древесины осины в процессе гидролиза при температура 150°C в течение 3 ч (*от массы абс. сух.древесины, ** от исходного содержания гемицеллюлоз в древесине)

Максимальный выход моносахаров из гемицеллюлоз осины (73,1 % мас.) при температуре гидролиза 150 °C наблюдается в присутствии Amberlyst15 (рис. 3). Однако этот катализатор способствует образованию существенных количеств фурфурола (до 2% от массы исходной древесины осины).

Раздел 2. Пероксидная каталитическая делигнификация древесины осины

Из твердых лигноцеллюлозных продуктов гидролиза древесины осины предложено получать целлюлозу путем пероксидной делигнификации в среде

«уксусная кислота—вода—катализатор H_2SO_4 ». Химический состав используемых лигноцеллюлозных продуктов из древесины осины приведен в таблице 2.

Из полученных данных следует, что выход лигноцеллюлозного продукта снижается в ряду катализаторов: H_2SO_4 (100 °C) > HCl (100 °C) > SBA-15 (150 °C) ~ Amberlyst-15 (150 °C). В этой же последовательности катализаторов возрастает содержание целлюлозы в лигноцеллюлозном продукте от 66 до 73 % мас. и снижается содержание гемицеллюлоз от 10,5 до 2,3 % мас.

Таблица 2 — Влияние условий гидролиза древесины осины на выход и состав лигноцеллюлозных продуктов

		Выход лигноцеллю- лозного	Состав лигноцеллюлозного продукта, % мас.**		
<u>№</u> образца	Условия гидролиза	продукта, % мас.*	целлюлоза	лигнин	гемицеллю- лозы
1	2% мас. H ₂ SO ₄ , 100°C, 5 ч	72,0	66,0	23,4	10,5
2	2% мас. HCl, 100°C, 4 ч	65,6	69,2	23,8	6,2
3	модиф. SBA-15, 150°C, 3 ч	58,9	72,5	25,2	2,5
4	Amberlyst15, 150°C, 3 ч	59,7	73,0	24,7	2,3

^{*-} от массы абс. сух. древесины, ** - от массы абс. сух. лигноцеллюлозного продукта

Пероксидная каталитическая делигнификация лигноцеллюлозных продуктов гидролиза древесины осуществлялась в мягких условиях (температура 100°C, атмосферное давление).

Влияние состава лигноцеллюлозных продуктов гидролиза древесины осины на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных путем их пероксидной делигнификации, иллюстрируется данными, представленными в таблице 3.

Таблица 3 — Влияние состава лигноцеллюлозных продуктов из древесины осины на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных путем их пероксидной делигнификации при 100 °C (условия делигнификации: 30% мас. CH_3COOH , 5% мас. H_2O_2 , гидромодуль 15, продолжительность 3 ч, 2% мас. H_2SO_4)

	Исходный	Выход целлюлозного		люлозног % мас.***	о продукта,
$N_{\underline{0}}$	лигноцеллюлозный	продукта,			гемицел-
образца	продукт*	% mac.**	целлюлоза	лигнин	люлозы
1	1	47,5	94,8	0,1	5,3
2	2	46,1	97,5	0,3	2,5
3	3	37,6	98,5	0,5	0,3
4	4	36,3	98,7	0,4	0,3

^{*} состав приведен в табл. 2, **от массы абс. сух.древесины, *** от массы абс. сух. целлюлозного продукта

Как и следовало ожидать, наиболее качественная целлюлоза образуется при пероксидной делигнификации лигноцеллюлозных продуктов 3 и 4, содержащих максимальное количество целлюлозы и минимальное количество гемицеллюлоз (табл. 2).

Раздел 3. Состав гидролизатов из целлюлозы осины

Известно, что структура древесных целлюлоз сформирована из аморфной и кристаллической составляющих [31]. Повышение реакционной способности целлюлозы в процессах ее кислотного гидролиза достигается путем механической обработки в мельницах различной конструкции [32,33]. В процессе размола происходит уменьшение размера частиц и аморфизация кристаллической целлюлозы.

В настоящей работе для получения глюкозных гидролизатов использовали гидролиз 80 % серной кислотой образцов мехактивированной целлюлозы, образующихся при пероксидной делигнификации лигноцеллюлозных продуктов гидролиза древесины осины. Ранее [27] нами были установлены оптимальные условия гидролиза микрокристаллической целлюлозы 80 % H2SO4, обеспечивающие практически количественный выход глюкозы: температура 25 °C, гидромодуль1,4, продолжительность гидролиза 47 мин и последующая инверсия гидролизата про 100 °C, гидромодуле 8 в течение 60 мин.

Состав гидролизатов и ожидаемый выход биоэтанола из образцов мехактивированной целлюлозы из древесины осины приведен в таблице 4.

Таблица 4 — Состав гидролизатов, полученных из древесины осины, интеграцией каталитических процессов гидролиза гемицеллюлоз, пероксидной делигнификации лигноцеллюлозного продукта и гидролиза целлюлозы

		Состав	Теоретический выход биоэтанола				
№ целлюлозного продукта*	глюкоза	ксилоза	манноза	5-ГМФ	фурфурол	из 1 тонны целлиолозы , л	из 1 тонны древесных опилок, л
1	88,7	5,7	1,5	0,09	0,14	581	276
2	92,4	2,7	0,6	0,12	0,08	605	278
3	97,0	0,4	0,3	0,18	0,02	636	239
4	94,5	0,4	0,2	0,22	0,01	619	225

^{*} состав приведен в табл. 3, ** получен гидролизом целлюлозы 80 % Н2SO4

Как следует из представленных в таблице 4 данных, максимальное содержание глюкозы в гидролизатах составляет 94,5-97,0 г/л, а минимальное содержание ксилозы 0,4 г/л и маннозы 0,2 г/л, что свидетельствует об эффективном удаление гемицеллюлоз на стадиях, предшествующих гидролизу древесной целлюлозы.

В случае применения растворенных катализаторов на стадии предварительного гидролиза гемицеллюлоз древесины при 100 °С выход биоэтанола,

рассчитанный на 1 тонну древесины, выше на 40–50 л, чем при использовании твердых кислотных катализатров при 150 °C (табл. 4). Причиной этого является более высокий выход лигноцеллюлозных и целлюлозных продуктов, получаемых при температуре 100 °C (табл. 2 и 3).

Известно, что одним из наиболее токсичных компонентов гидролизатов, используемых для ферментативного синтеза биоэтанола, является фурфурол [34]. Установлено [35], что его допустимая концентрация в гидролизате, предназначенном для синтеза биоэтанола, не должна превышать $0.5 \, \text{г/л}$. Допустимая концентрация $5-\Gamma$ МФ в гидролизате составляет $<1.0 \, \text{г/л}$ [36].

Методом ВЭЖХ установлено, что концентрация 5–ГМФ в полученных из древесины осины гидролизатах находится в пределах 0,1-0,22 г/л. Наиболее высокую концентрацию фурфурола (0,14 г/л) содержит гидролизат, полученный из целлюлозного продукта с большим содержанием гемицеллюлоз (табл. 3).

Таким образом, в полученных глюкозных гидролизатах из древесины осины, предназначенных для синтеза биоэтанола, концентрации $5-\Gamma M\Phi$ и фурфурола существенно ниже допустимых значений.

Заключение

В результате выполненного исследования установлено, что качество получаемых из древесины осины глюкозных гидролизатов, а именно, содержание глюкозы, ксилозы, примесей, ингибирующих ферментацию гидролизатов в биоэтанол, зависит от условий осуществления каталитических процессов кислотного гидролиза древесных полисахаридов в моносахара и пероксидной делигнификации древесины с получением целлюлозы.

Для гидролиза гемицеллюлоз древесины осины использованы растворенные кислотные катализаторы 2 % $\rm H_2SO_4$ и 2 % HCl при температуре 100 °C, а также твердые кислотные катализаторы Amberlyst-15, кислотномодифицированные SBA-15 и Сибунит-4 при температуре 150 °C. Максимальный выход моносахаров (преимущественно ксилозы) наблюдался при температуре гидролиза 100 °C в присутствии HCl (75 % мас.) и при 150 °C в присутствии Amberlyst-15 (73,1 %). Выход лигноцеллюлозного продукта при гидролизе древесины осины снижается в ряду катализаторов: $\rm H_2SO_4$ (100 °C) >HCl (100 °C) >SBA-15 (150 °C) ~ Amberlyst-15 (150 °C). В этой же последовательности катализаторов возрастает содержание целлюлозы в лигноцеллюлозном продукте от 66 до 73 % мас. и снижается содержание гемицеллюлоз от 10, 5 до 2,3 % мас.

Для получения качественной целлюлозы с чистотой до 98,7 % мас. и содержанием остаточного лигнина и гемицеллюлоз менее 1 % мас. предложено осуществлять пероксидную делигнификацию лигноцеллюлозных продуктов гидролиза древесины осины в среде уксусная кислота—вода при 100 °C в присутствии катализатора 2 % мас. H_2SO_4 .

Гидролиз целлюлозы из древесины осины 80 % серной кислотой при температуре 25 °C позволяет получить глюкозные гидролизаты с выходом по глюкозе, близком к количественному. В полученных глюкозных гидролизатах из

древесины осины, предназначенных для синтеза биоэтанола, концентрация ингибирующих примесей 5 – Γ МФ и фурфурола существенно ниже допустимых значений (0,12–0,22 г/л и 0,01–0,08 г/л, соответственно).

Список использованных источников

- 1. Pulidindi I. N., Kimchi B. B., Gedanken A. Can cellulose be a sustainable feedstock for bioethanol production? *Renew. Energy.* 2014. Vol. 71, P. 77-80.
- 2. Rocha N., Barros M.A., Fischer J. at al. Ethanol production from agro industrial biomass using a crude enzyme complex produced by Aspergillus. *Renew. Energy.* 2013. Vol. 57, P.432-435.
- 3. Singh A., Sharma P., Saran A.K. et al. Comparative study on ethanol production from pretreated sugarcane bagasse using immobilized Saccharomyces cerevisiae on various matrices. Renew. Energy. 2013. Vol. 50, P.488-493.
- 4. Mousdale D.M. Introduction to biofuels. CRC: Press is an imprint of Taylor & Francis Group, 2010. 421 p.
- 5. Nelson V. Introduction to renewable energy. CRC: Press Taylor & Francis Group, 2011. 350 p.
- 6. Saunders J.A., Rosentrater K.A. Survey of US fuel ethanol plants. *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100(13), P. 3277-3284.
- 7. Tan T., Shang F., Zhang X. Current development of biorefinery in China. *Biotechnol. Adv.* 2010. Vol. 28,P. 543-55.
- 8. Chen Y., Fu Y., Wang Zh., Qin M. Degradation and Redeposition of the Chemical Components of Aspen Wood during Hot Water Extraction. *BioResources* 2015. Vol. 10(2), P. 3005–3016.
- 9. Almeida, J.R.M.; Modig, T.; Petersson, Anneli; Hähn-Hägerdal, B., Lidén, G., Gorwa-Grauslund, M.F. Increased tolerance and conversion of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates by Saccharomyces cerevisiae. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2007. Vol. 82, P. 340-349.
- 10. Jansson M., Berglin N., Olm L. Second generation ethanol through alkaline fractionation of pine and aspen wood. *Cellulose Chem. Technol.* 2010. Vol. 44 (1-3), P. 47-52.
- 11. Taherzadeh M.J., Karimi K. Acid–based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources*. 2007. Vol. 2(3), P.472-499.
- 12. Westbye P., Köhnke T., Gatenholm P. Fractionation and characterization of xylan rich extracts from birch. *Holzforschung*. 2008. V. 62, P. 31-37.
- 13. Machado G., Leon S., Santos F., Lourega R., Dullius J., Mollmann M.E., Eichler P. Literature review on furfural production from lignocellulosic biomass. *Natural Resources*. 2016. Vol. 7, P.115-129.
- 14. Cotana F., Cavalaglio G., Nicolini A., Gelosia M., Coccia V., Petrozzi A., Brinchi L. Lignin as coproduct of second generation bioethanol production from lingo-cellulosic biomass. Energy Procedia. 2014. Vol. 45, P. 52-60.
- 15. Chemin M., Wirotius A–L., Ham–Pichavant F. Well–defined oligosaccharides by mild acidic hydrolysis of hemicelluloses. *European Polymer Journal*. 2015. V. 66, P. 190-197.
- 16. Takagaki A., Nishimura M., Nishimura S. Hydrolysis of sugars using magnetic silica nanoparticles with sulfonic acid groups. *Chem. Lett.* 2011. Vol. 40, P. 1195-1197.
- 17. Vilcocq L., Castilho P.C., Carvalheiro F., Duarte L.C. Hydrolysis of oligosaccharides over solid acid catalysts: a review. *Chem Sus Chem.* 2014. Vol. 7, P. 1010-1019.
- 18. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic studies and optimization of abies wood fractionation by hydrogen peroxide at mild conditions with TiO₂ catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis.* 2017. Vol. 120(1), P. 81-94.
- 19. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Skiba E.A., Tarabanko N.V., Chelbina Yu.V., Baybakova O.V., Kuznetsov B.N., Djakovitch L. Processing pine wood into vanillin and glucose by sequential catalytic oxidation and enzymatic hydrolysis. *J. of Wood Chemistry and Technology.* 2017. Vol. 37(1), P. 43-51.
- 20. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Sharypov V.I., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M., Yakovlev V.A. Green catalytic valorization of hardwood biomass into valuable chemicals with the use of solid catalysts. *Wood Science and Technology.* 2017. Vol. 51(5), P. 1189-1208.

- 21. Tappi, 2009. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography (Reaffirmation of T 249 cm-09).
- 22. Tappi, 2006. Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T 222 om-02).
- 23. Sluiter J.B., Ruiz R.O., Scarlata CH.J., Sluiter A.D., Templeton D. W. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods. *J. Agric. Food Chem.* 2010. V.58, P. 9043-9053.
- 24. Tappi, 2002. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C (Reaffirmation of T 211 om-02).
- 25. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. Chem. Commun. 2010. Vol. 46, P. 6935-6937.
- 26. Яценкова О.В., Судакова И.Г., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н. Влияние условий пероксидной каталитической делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозных продуктов. Ж. Сибирского федерального университета. 2016. Т. 9(2), С. 188-200. [Yatsenkova O.V., Sudakova I.G., Skripnikov A.M., Kuznetsov B.N. The Influence of Conditions of Birch Wood Peroxide Catalytic Delignification on the Yield and Composition of Cellulosic Products. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2016. Vol. 9(2), P. 188-200. (In Russ.)]
- 27. Яценкова О.В., Пен Р.З., Скрипников А.М., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса гидролиза микрокристаллической целлюлозы концентрированной серной кислотой. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2016.Т. 24(6), С. 811-819 [YatsenkovaO.V., Pen.R.Z., SkripnikovA.M., BeregovtsovaN.G., KuznetsovB.N. Optimization of the Hydrolysis Process of Microcrystalline Cellulose with Concentrated Sulphuric Acid. *Chemistry for Sustainable Development.* 2016. Vol. 24(6), P. 811-819. (In Russ.)]
- 28. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. *J. Chromatogr. B. 2011.* Vol. 879, P. 1226-1240.
- 29. Hu G., Heitmann J. A., Rojas O. Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark and forest residues. BioResources. 2008. Vol. 3(1), P.270-294.
- 30. Klinke H.B., Thomsen A.B., Ahring B.K. Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass. Mini-review. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2004. Vol. 66, P. 10-26.
- 31. Siró I., Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. Cellulose. 2010. 17(3), P. 459-494.
- 32. Кузнецов Б.Н., Яценкова О.В., Чудина А.И., Скрипников А.М., Козлова С.А., Гарынцева Н.В., Чесноков Н.В. Влияние механической и химической активации микрокристаллической целлюлозы на ее строение и реакционную способность в гидролизе с твердым кислотным катализатором SBA-15. Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2014. Т. 7(1), С. 122-133.
- 33. Пестунов А.В., Кузьмин А.О., Яценко Д.А., Правдина М.Х., Таран О.П. Механическая активация чистой и содержащейся в древесных опилках целлюлозы в мельницах различного типа. Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8(3), С. 386-400.
- 34. Mills T.Y., Sandoval N.R., Gill R.T. Cellulosic hydrolysate toxicity and tolerance mechanisms in Escherichia coli. *Biotechnology for Biofuels.* 2009. Vol. 2, P.26-36.
- 35. Huang H., Guo X., Li D., Liu M., Wu J., Ren H. Identification of crucial yeast inhibitors in bio–ethanol and improvement of fermentation at high pH and high total solids. *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102, P. 7486-7493.
- 36. Zha Y., Westerhuis J.A., Muilwijk B., Overkamp K.M., Nijmeijer B.M., Coulier L., Smilde A. K., Punt P.J. Identifying inhibitory compounds in lignocellulosic biomass hydrolysates using an exometabolomics approach. *BMC Biotechnology.* 2014. Vol. 14, P. 22-38.

Программа ФНИ пункт V.46 Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Проект № II.2П/V.46-4</u> Разработка физико-химических основ новой технологии синтеза жаропрочных легких сплавов

№ гос.рег. АААА-А16-116040810200-9 № ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0505 № ИКРБСАААА-Б18-218021390011-8

Руководитель: д.т.н. О.Г.Парфенов

Введение

В рамках исследования по принципиально новому научному направлению – высокоскоростной металлургии (ВМ) получены обнадеживающие результаты по практической реализации нового способа восстановления металлов и металлоидов, сплавов и соединений внедрения из их галогенидных смесей с помощью летучих низших галогенидов (хлоридов, бромидов) алюминия, или активных металлов (Al, Ti, Zn и др.) и металлоидов (Si). Ранее на примере бокситов, кианитов, ильменитов, титаномагнетитов, оксидных никелевых руд установлено, что ВМ имеет заметные преимущества перед традиционной металлургией в первую очередь в решении задачи комплексной переработки природного и техногенного поликомпонентного сырья. Применяемые физико-химические методы воздействия на руду или рудный концентрат – галогенирование оксидных (или сульфидных) соединений в гетерогенных газовых потоках, разделение и очистка полученных галогенов, их восстановление в последующее высокотемпературных потоках, универсальны в достаточной степени, субгалогениды или водород, проектировать аппараты, пригодные для переработки методами ВМ широкого неорганического получением продуктов, востребованных сырья c современной промышленностью. В число этих продуктов, кроме собственно металлов, входят соединения внедрения (нитриды, бориды, карбиды и гидриды), и сплавы: алюминиды, силициды и др.

До недавнего времени интерес к силицидам титана в основном был обусловлен перспективами их применения в микроэлектронике. Однако наибольший практический эффект их применение может дать в создании деталей и узлов механизмов, работающих при высоких температурах в кислородсодержащей среде. У силицидов титана, в отличие от силицидов других металлов, ударная вязкость при низких температурах остается достаточно высокой. Это позволяет использовать их для изготовления как деталей, так и пленочных покрытий, работающих на воздухе в широком диапазоне температур — от комнатной до 1400 °C. Кроме того, из всех известных, силициды титана имеют наименьший удельный вес, что предопределяет их эффективное применение в аэрокосмическом машиностроении.

Проблема синтеза жаропрочных легких сплавов на основе силицидов титана активно решается в мире в течение нескольких последних десятилетий. Преимущественно это связано с применением дисилицида титана (TiSi₂) в виде пленок в микроэлектронике. Синтезу этого силицида посвящено основное количество научных публикаций. В значительно меньшей мере интерес проявлялся к синтезу силицидов в виде порошков для целей порошковой металлургии. Основная причина в том, что несовершенство применяемых для этого технологий не позволяло получать такие порошки с приемлемой стоимостью и производительностью.

Сегодня для получения силицидов используются СВС-синтез [1], СVDнапыление, механохимия [2], совосстановление смеси оксидов [3], электролиз в расплавленных солях [4] и пр. Наиболее перспективной является технология совосстановления хлоридов кремния и титана различными активными к хлору металлами: Na, K, Ca, Mg, Al, Zn [5]. В статье [5], хотя она заявлена как экспериментальная, мы обнаружили грубые ошибки. Это ставит под сомнение достоверность полученных авторами указанной статьи результатов. Кроме того, они упустили другие, более эффективные варианты осуществления процесса.

Так, в своих лабораторных экспериментах и термодинамических расчетах мы обнаружили, что заявленная авторами указанной выше работы химическая реакция $+ 3SiCl_4 + 16Zn → Ti_5Si_3 + 16ZnCl_2$ не идет. Только очень маленькое количество 5-3 силицида титана регистрируется в продуктах реакции. Кроме того, использование авторами кварцевого реактора, в принципе не может дать чистого продукта, поскольку с кварцем идет реакция как наиболее активных металловвосстановителей, так и самого силицида. К указанным выше недостаткам указанной работы следует добавить, что ее авторы не проанализировали возможности использования бромидов и йодидов вместо хлоридов для синтеза силицидов титана. С учетом имеющейся в научной литературе информации, собственного опыта работы с галогенидами и на основе ранее выполненных НИР определена цель работы: разработка физико-химических основ новых методов восстановления металлов и металлоидов из их галогенидных смесей с помощью активных металлов и металлоидов; задачи проекта: изучение влияния различных факторов на протекание процесса совместного восстановления галогенидов титана кремния, сопровождаемого синтезом силицидов титана; изучение химического состава и морфологии полученных силицидов титана; оптимизация условий синтеза силицидов титана из газовой фазы в автоклаве или проточном реакторе с использованием корундовых тиглей. Объектами исследования были силициды титана Ti_xSi_y, полученные восстановлением смесей галогенидов титана и кремния с помощью алюминия, цинка или кремния при различных условиях.

Результаты и обсуждение

1. Описание экспериментального оборудования и расчетных методов

Эксперименты проводили в трубчатой печи, в корундовом тигле, помещенном внутрь кварцевой трубки (Рисунок 1). Защитный стальной кожух предохранял печь от осколков кварцевой ампулы, при возможном превышении давления внутри ампулы выше критического.

Элементный состав и морфологию синтезированных частиц силицида титана определяли на растровом электронном микроскопе HitachiTM 3000, количественный фазовый состав - на рентгеновском дифрактометре PANalytical X'PertPRO (CoK_a) radiation.

Равновесный состав продуктов химических реакций рассчитывался с помощью программы, разработанной авторами настоящего проекта [6]. Использовались, кроме базы данных NIST и NASA, данные базы [7] для силицидов титана Ti_5Si_3 , TiSi, $TiSi_2$, и йодида цинка.

2. Выбор металла - восстановителя

В расчетах и эксперименте установлено, что при использовании хлоридов титана и кремния, цинк не восстанавливает их до 5-3 силицида титана в реакции $5\text{TiCl}_4 + 3\text{SiCl}_4 + 16\text{Zn}$. Вместо него образуется 1-2 силицид. Термодинамические расчеты (Рисунок. 2) объясняют этот результат.

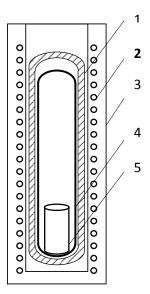


Рисунок 1 - Реактор для синтеза силицидов титана. 1- защитный металлический кожух, 2 – нагреватель, 3 – трубчатая печь, 4 – кварцевая ампула, 5 – корундовый тигель.

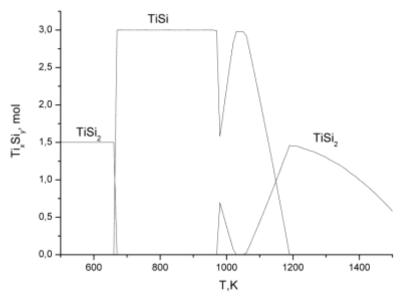


Рисунок 2 - Расчетный мольный состав твердых продуктов реакции (только силициды титана) в исходной смеси $5\text{TiCl}_4 + 3\text{SiCl}_4 + 16\text{Zn}$, P = 0.1MPa.

Термодинамика запрещает образование 5-3 силицида в равновесных условиях. Появление примеси 5-3 силицида (5%) в продуктах реакции связано с частично неравновесным характером реакции.

Несмотря на то, что температура в реакторе поддерживалась на уровне 650-700 °C, в продуктах не обнаруживался 1-1 силицид (TiSi) как это предсказывает термодинамика. Это связано с тем, что при охлаждении продуктов идет трансформация TiSi + Si \rightarrow TiSi $_2$ при T< 388 °C. Такой же результат был получен и для исходной смеси TiCl $_4$ + SiCl $_4$ + 4Zn.

Расчеты показали, что в общем случае возможна реакция $5 \text{TiCl}_4 + 3 \text{SiCl}_4 + n \text{M} \rightarrow \text{Ti}_5 \text{Si}_3 + n \text{MCl}_m \text{при T} > 300 \text{K}$ и T< 1300 К или выше. Здесь n = 32 и m = 1 для M = Na, K; n = 16 и m = 2 для M = Mg, Ca; n = 10.66, m = 3 для M = Al (Рисунок. 3). Для цинка такая реакция запрещена термодинамикой.

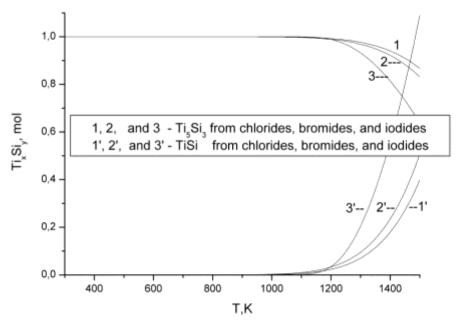


Рисунок 3 - Расчетный мольный состав твердых продуктов химической реакции (силициды титана только) в исходной смеси $5\text{TiHal}_4 + 3\text{SiHal}_4 + 10.66\text{Al}$; Hal = Cl, Br, I; P = 0.1 MPa.

Основной результат расчетов, подтвержденный в эксперименте, заключается в том, что только 1-2 силицид ($TiSi_2$) можно синтезировать совосстановлением хлоридов титана и кремния цинком. Другие металлы (Al, Na, K, Ca, Mg) могут совосстанавливать хлориды в любых пропорциях. При этом силициды титана (5-3, 1-1, 1-2) образуются в прямой зависимости от исходного мольного соотношения хлоридов в реакционной смеси.

3. О перспективах кремния в качестве восстановителя для производства порошков силицида титана

1-2 силицид титана (TiSi₂) используется в микроэлектронике в качестве низкоомного ($12 \div 20$ microohm*cm) жаропрочного пленочного покрытия. С этой целью отработана технология его напыления на подложку.

Для производства $TiSi_2$ в массовом масштабе (не для электроники), используется CBC-синтез и механохимия. Каждый из этих способов характеризуется существенными недостатками. По этой причине и с целью упрощения технологии нами был предложен новы вариант синтеза 1-2 силицида с использованием кремния в качестве восстановителя. Выбор кремния как восстановителя связан с тем, что порошок технической чистоты (>99%) стоит в десятки раз меньше порошка титана, а титан в составе тетрахлорида титана по цене сопоставим с кремнием. По этой причине для получения $TiSi_2$ нами исследовались реакции в смеси $TiCl_4$ + 3Si . В этом случае система упрощается отсутствием третьего компонента в исходной реакционной смеси, как это использовалось в других случаях (см. выше). Кроме того, в данном случае не надо регенерировать метал - восстановитель.

Ранее кремний использовался в качестве восстановителя [8] для синтеза $TiSi_2$ в вакуумных системах CVD. Напыление производилось при 700° - 1000° C, P=0.5 - 1.5 tor. $TiSi_2$ осаждался на кремниевую подложку в атмосфере водорода. Термодинамика разрешает эту реакцию даже в отсутствии водорода (Рисунок.4).

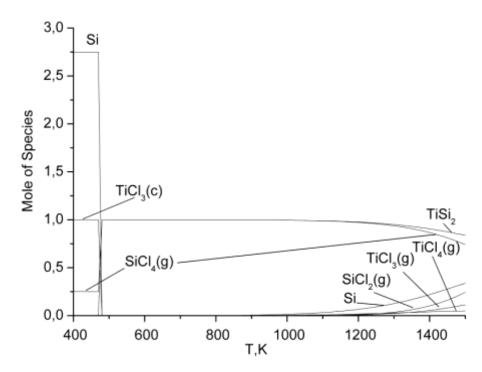


Рисунок 4 - Расчетное мольное содержание всех продуктов химических реакций в исходной смеси $TiCl_4 + 3Si$; P = 0.1 MPa.

Видно, что эта реакция имеет место только при температуре выше точек кипения $TiCl_3$, $TiBr_3$, TiI_3 (Pис.5). Это означает, то вести реакцию можно только в проточном реакторе с удалением $SiHal_4$ по мере осаждения силицида тетрагалогенида кремния с продуктом по мере их остывания после завершения процесса. Это относится к хлоридной и бромидной системам. А использование йодидов для подобной реакции не перспективно из-за малого выхода, как видно из расчетов.

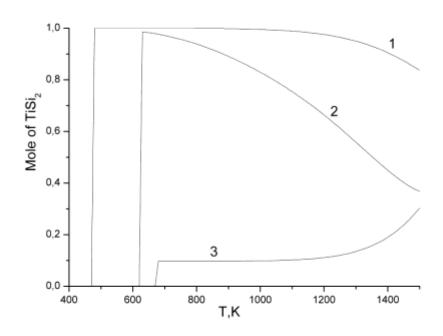


Рисунок - 5 Мольный состав твердых продуктов (только силициды титана) в результате химических реакций в исходной смеси $TiHal_4 + 3Si$, где Hal = Cl(1), Br (2), и I (3). P = 0.1 MPa.

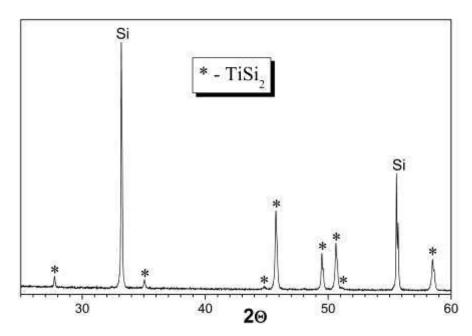


Рисунок 6 - Рентгенограмма твердых продуктов химической реакции в исходной смеси (проточная система) $TiCl_4 + 3Si; P = 0.1 MPa.$

Лабораторный эксперимент показал, что в проточной системе, где пары тетрахлорида титана продувались в токе аргона над корундовой лодочкой с порошком (-74 мкм) кремния, синтез силицида титана даже за 1,5 часа идет не полностью (Рис.6). До 60% исходного кремния остается в продукте. Это свидетельствует о том, что время реакции нужно значительно увеличить, чтобы преодолеть диффузионные ограничения на проникновения тетрахлорида титана внутрь частицы кремния через оболочку образующегося на поверхности силицида.

4. Влияние галогена на реакции совосстановления в синтезе силицида

В своих статьях ранее мы показали, что цинк может использоваться в качестве металла-восстановителя для получения металлического алюминия из его йодида [9]. Ни хлориды, ни бромиды алюминия для этой цели не годятся.

Цинк для химической технологии интересен тем, что его регенерацию можно проводить либо электролизом в водных растворах при относительно низких температурах, либо карбовосстановлением, т.е. без затрат электроэнергии. Никакие другие металлы- восстановители, упомянутые в настоящем отчете (кроме алюминия [9]), не удовлетворяют этому требованию. И потому их регенерация оказывается намного дороже.

Регенерация Na, K, Ca, Mg в качестве металлов-восстановителей требует высокотемпературного электролиза в расплаве солей без доступа кислорода. Магний можно производить из его оксида силикотермией, но сама силикотермия требует рудотермических печей, т.е. высоких температур и затрат электрической энергии. Кроме того, для этого процесса требуется не чистый оксид магния, а его соединение с оксидом кремния, например, доломит. И это существенно усложняет всю технологию.

С другой стороны, цинк менее активный металл не только к кислороду, но и к хлору. Его использование для восстановления хлоридов наталкивается на ограничения, о которых уже упомянуто выше. Так, цинк не может быть использован для получения 5-3 силицида титана из хлорида, а только из бромида и йодида (Рис.7, 8). Термодинамика также запрещает окисление $ZnCl_2$ до ZnO, что необходимо для последующего карботермического восстановления ZnO до цинка.

Таким образом, из всех перечисленных в начале Отчета металлов наиболее приемлемой альтернативой цинку (Рис. 7, 8) является алюминий (Рис. 3), который можно получать из его хлорида или оксида, как показана в наших работах, без электролиза.

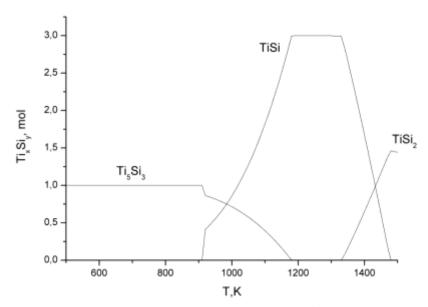


Рисунок. 7. Мольный состав твердых продуктов (только силициды титана) химических реакций в исходной смеси $5\text{TiBr}_4 + 3\text{SiBr}_4 + 16\text{Zn}$, P = 0.1 MPa.

5. Выбор материала для реактора

В наших экспериментах было установлено, что невозможно получить чистый силицид титана в кварцевом реакторе без защиты силицида от контакта со стенками реактора, где при контакте образовывались оксиды титана. Термодинамика объясняет этот эффект. Титан в составе силицида реагирует с кислородом кварца. Расчеты показали, что в исходной смеси $Ti_5Si_3 + 0.5 SiO_2$ образуются следующие продукты: $0.25Ti_5Si_3 + 2.75TiSi + TiO_2$ в широком температурном диапазоне.

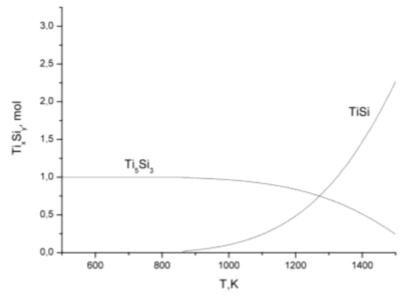


Рисунок 8 - Мольный состав твердых продуктов (только силициды титана) химических реакций в исходной смеси $5\text{TiI}_4 + 3\text{SiI}_4 + 16\text{Zn}$, P = 0.1 MPa.

Кроме цинка, все упомянутые выше металлы-восстановители, в том числе и алюминий также реагируют с кварцем. Для устранения этого эффекта необходимо изолировать от кварца активные к кислороду металлы - восстановители и продукты восстановительных реакций. Для этого нами использовался корундовый тигель (Рис.1). Металлический алюминий не реагирует с корундом до температуры 1500 °C. А кальций и магний - реагируют. Это еще одна причина, по которой их неперспективно использовать в данных опытах.

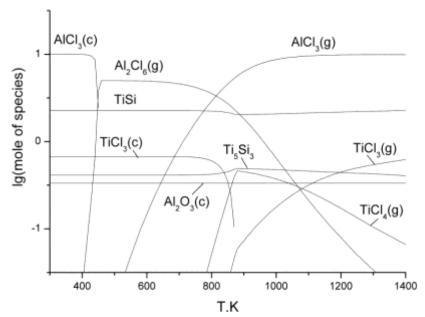


Рисунок 9 - Полный расчетный мольный состав продуктов химических реакций в исходной смеси $5\text{TiCl}_4 + 3\text{SiCl}_4 + 10.66\text{Al} + 0.5\text{SiO}_2, \ P = 0.1 \ \text{MPa}.$

Выводы

Силициды титана можно синтезировать через стадию восстановления галогенидов титана и кремния различными металлами-восстановителями, в диапазоне температур 650 - 750°C в автоклаве или проточном реакторе.

Для синтеза 1-2 силицида из хлоридов можно применять цинк в качестве металла-восстановителя, либо вместо него – кремний.

Для синтеза 5-3 силицидов с использованием цинка нужно применять йодиды и бромиды.

При использовании более активных металлов — восстановителей для синтеза 5-3, 1-1, 1-2 силицидов можно использовать хлориды, бромиды и йодиды в требуемых пропорциях.

Наиболее перспективными восстановителями для синтеза силицидов титана являются алюминий, цинк и кремний.

Список использованных источников

- 1. Yeh C., Chen W., Hsu H. Formation of titanium silicides Ti₅Si₃ and TiSi₂ by self-propagating combustion synthesis // Journal of Alloys and Compounds. 2007. № 432. –P. 90–95.
- Liu J., Bai Y., Chen P., Cui N., Yin H. Reaction synthesis of TiSi₂ and Ti₅Si₃ by ball-milling and shock loading and their photocatalytic activities // Journal of Alloys and Compounds. 2013. № 555. P. 375–380.
- 3. Oden L., Ochs T., Turner P. Pressure-reaction synthesis of titanium composite materials // US Patent 5 256 368. 1993.
- 4. Method for directly preparing Ti_5Si_3 high-temperature alloy from titaniferous blast furnace slag and electrolytic bath device thereof // Patent CN101928964. 2014.
- 5. Ma J., Gu Y.e, Shi L., Chen L., Yang Z., Qian Y. Co-reduction route to nanocrystalline titanium silicide by using different metal reductants// Journal of Alloys and Compounds. 2004. № 381. P. 250–253.
- 6. Kustov A.D., Parfenov O.G., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N. Kyanite ore processing by carbochlorination// INTERNATIONAL JOURNAL OF MINERAL PROCESSING. 2014. V. 126. P. 70-75.
- 7. Glushko V. P., Medvedev V. A. Thermochemical Constants of Substances. Parts 1 to 10. Moscow: Academy of Sciences, 1965 1981.
- 8. Pintchovski F. Selective titanium silicide formation // US Patent 4619038A. 1986.
- 9. Parfenov O., Kustov A., Solovyov L. A new non-electrolytic aluminum extraction method // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. N 26. P. 2509–2517.
- 10. Kustov A.D., Parfenov O.G. HighSpeed Aluminum Metallurgy //Doklady Chemistry. 2015. Vol. 462. Part 2. P. 149–151.
- 11. Патент РФ № 2629121. МПК С23С 16/42, С23С 16/44 (2006.01). Способ получения силицидов титана / Кустов А.Д., Парфенов О.Г.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). № 2016129333/02; заявл. 18.07.2016; опубл. 24.08.2017. Бюл. № 24.
- 12. Кустов А.Д., Парфенов О.Г. A new method for the synthesis of titanium silicide// Сборник докладов VIII Международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 13-16 сентября 2016 года. С. 437.
- 13. Kustov A.D., Parfenov O.G., Solovyov L.A. Reduction route to titanium silicide by using different metal halides and reductants // Journal of Alloys and Compounds. 2017. впечати.

Программа ФНИ пункт V.46 Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Проект № II.2П/V.46-5</u> Реакционно-ионообменный процесс получения прекурсоров в синтезе нанопорошков феррит-гранатов заданного состава

№ гос.рег. AAAA-A16-116040810204-7 № ИСГЗ ФАНО 0356-2015-0506 № ИКРБСАААА-Б18-218021390012-5

Руководители: чл.-корр. РАН Г.Л.Пашков, д.х.н. С.В. Сайкова

Введение

<u>Объекты исследования</u>— продукты реакционно-ионообменного осаждения ионов диспрозия и железа (III) (прекурсоры), полученные в различных условиях, и образцы нанопорошков оксида Dy_2O_3 и феррит-граната $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Редкоземельные ферриты со структурой граната (РЗФГ) $R_3Fe_5O_{12}$ (где R=Yили др. РЗМ), активное изучение которых началось в 50-х годах XX века, до настоящего времени остаются предметом неиссякаемого интереса исследователей, что связано с их многообещающими магнитными свойствами. В [1] отмечается, что главным их преимуществом по сравнению с ферритами со шпинельной структурой является чрезвычайно узкая линия ферромагнитного резонансного поглощения. Кристаллы некоторых феррит-гранатов дают линию поглощения в несколько эрстед, тогда как кристаллы феррит-шпинелей имеют ширину нескольких десятков эрстед. Таким образом, керамика на основе феррит-гранатов служит перспективным материалом ДЛЯ изготовления изоляторов, циркуляторов, фазовращателей, нелинейных элементов и других электронных магнитооптических устройств [2-4]. При создании магнитных материалов широко применяются также нанокристаллические порошки оксидов редкоземельных металлов. Так, оксид диспрозия Dy₂O₃ востребован в производстве сверхмощных постоянных магнитов, при получении люминофоров, каталитических систем и нейтронопоглощающих материалов [5].

Свойства оксидов и феррит-гранатов редкоземельных металлов сильно зависят от условий их синтеза. Основными методами получения этих материалов являются твердофазный синтез, гидротермальный, золь — гель и метод химического осаждения. Довольно полный обзор методов представлен в [4]. Однако, несмотря на разнообразие используемых подходов, ни один из них не является универсальным, поэтому, создание новых методов или модификаций известных является актуальной проблемой.

Ранее нами было показано [6-11], что при совместном осаждении металлов реакционно-ионообменным методом в полученных продуктах достигается смешение компонентов на молекулярном уровне, что существенно упрощает взаимодействие компонентов при синтезе сложных оксидных систем и обеспечивает формирование гомогенных по структуре и составу материалов.

Представляется, что реакционно-ионообменные процессы, осуществляющиеся с использованием ионообменных смол, могут рассматриваться как весьма перспективные для технологии неорганических веществ, поскольку не требуют сложного аппаратурного оформления, использования агрессивных сред, высоких температур и давлений, протекают в контролируемых стационарных условиях. Кроме того, используемые в качестве реагентов-осадителей иониты подлежат регенерации и многократному применению.

<u>Целью работы</u> являлось расширение границ применения метода реакционно-ионообменного осаждения для получения оксида Dy_2O_3 и сложной оксидной системы со структурой граната $Dy_3Fe_5O_{12}$, а также исследование полученного продукта комплексом физико-химических методов, в том числе изучение магнитооптических свойств $Dy_3Fe_5O_{12}$ методом магнитного кругового дихроизма.

Основные направления исследований:

- изучение влияния различных факторов на реакционно-ионообменное осаждение ионов диспрозия и оптимизация условий получения оксида Dy_2O_3 ;
- изучение влияния различных факторов на совместное реакционноионообменное осаждение ионов диспрозия и железа (III) и оптимизация условий получения прекурсора феррит-граната $Dy_3Fe_5O_{12}$;
- изучение химического состава и температурного поведения продуктов реакционно-ионообменного осаждения ионов диспрозия и железа (III), синтезированных с помощью ионообменной смолы в карбонатной форме;
- подбор температурно-временных режимов образования $Dy_3Fe_5O_{12}$ на основании результатов комплексного термического анализа, изучение физико-химических свойств полученных продуктов.

Исследования проводились лаборатории молодыми учеными гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН. В работе принимали участие сотрудники лабораторий рентгеновских И спектральных методов молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН, а также коллеги из лаборатории физики магнитных явлений Института физики ФИЦ КНЦ СО РАН, студенты кафедры физической и неорганической химии Института цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет».

Результаты и обсуждение

Раздел 1 Актуальность и современное состояние исследований по данной научной проблеме

Методы синтеза соединений со структурой граната R_3 Fe $_5$ O $_{12}$ (где R=Y или др. P3M) изложены в работах многих авторов. Наиболее технически простым и распространенным способом синтеза является твердофазный или керамический. Как

правило, исходные стехиометрические тщательно перетертые смеси оксидов или солей соответствующих металлов спекаются на воздухе или в вакууме при различных температурах и времени выдержки в зависимости от исходного состава. Так, в работах [3,12] смеси порошков Y_2O_3 и α -Fe $_2O_3$ измельчали с помощью планетарной мельницы в течение нескольких часов, прессовали в таблетки, затем нагревали в интервале температур от 900 до 1300 °C. Практически чистую фазу ЖИГ получили только при 1300° С. В работе [13] порошки $Y_3AI_5O_{12}$ получали при температуре обжига 1150 °C из оксидов иттрия и алюминия, предварительно механически активированных в течение суток в планетарной мельнице с шарами из карбида вольфрама. Однако сообщается, что для практических целей необходимо избавить продукт от примеси вольфрама. Авторы [14] получили монофазный гранат $Dy_3Fe_5O_{12}$ с размером кристаллитов 3-5 мкм путем длительной обработки смеси оксидов α -Fe $_2O_3$ и Dy_2O_3 в шаровой мельнице в течение 10-30 ч без последующей термообработки.

Таким образом, твердофазный способ требует предварительной подготовки исходных смесей оксидов или других соединений металлов путем продолжительного размола с последующим высокотемпературным обжигом. При этом получается продукт, с недостаточной химической однородностью, загрязненный материалом мелющих тел.

В ряде работ [12,15-16] используются такие методы как пиролиз, криохимическая технология, синтез с помощью микроволнового излучения, использующие в качестве исходных реагентов порошки соответствующих оксидов или солей, которые также можно отнести к твердофазным. То есть, для них также требуются высокотемпературная обработка и дорогостоящее оборудование.

Многие работы по исследованию наноструктурных гранатов выполнены на порошках, приготовленных золь-гель методом. В работе [17] провели золь-гель синтез $Y_3Fe_5O_{12}$, для чего смесь $Y(NO_3)_3\cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ и лимонной кислоты интенсивно перемешивали до момента образования геля в течение месяца. После гель высушивали и порошок прокаливали при $600\,^{\circ}C$, измельчали в планетарной мельнице в течение 6 ч. Затем образец спекали при температурах $600\text{-}900\,^{\circ}C$ на протяжении 3 ч. Установили, что полностью кристаллизованная фаза ЖИГ с размером частиц около $80\,\text{нм}$ образовывалась при $800\,^{\circ}C$.

В работе [18] нитрат иттрия и алюминия добавляли в водный раствор лимонной кислоты (концентрации растворов и массы навесок авторы не уточняют) и нагревали на масляной бане при 90 °C в течение 24 ч. Полученный гель высушивали при 100 °C 24 ч и затем обжигали при 1000 °C в течение 1 ч. Размер частиц полученного продукта $Y_3Al_5O_{12}$ составил 30 – 60 нм. В схожих условиях в [19] был получен $Y_3Al_5O_{12}$ при температуре обжига 900 °C с размером кристаллитов 20 нм.В работе [20] феррит-гранат диспрозия получали золь-гель методом: смешанные в стехиометрическом соотношении нитратные растворы металлов (концентрации растворов и массы навесок авторы не уточняют) с 1,2-этандиолом нагревали до 65 °C и выдерживали в течение 1 ч для получения геля, далее гель высушивали при 120 °C 24 ч, размалывали и обжигали при 800-1000°C в течение 10 ч. По данным РФА, наряду с фазой $Dy_3Fe_5O_{12}$ присутствует фаза $DyFeO_3$, которая сохраняется даже после обжига при 1000 °C. По данным СЭМ, размер частиц продукта составил 0,6 мкм.

Очевидно, что для осуществления золь-гель синтеза нередко требуются дорогие гелеобразующие компоненты, большие временные затраты, необходимость регулирования скорости гидролиза прекурсора во избежание микронеоднородностей в системе.

Метод химического соосаждения, обеспечивающий гораздо более высокую степень смешения исходных фаз, чем при механическом перемешивании, а, следовательно, приводящий к получению частиц, однородных по составу, размерам и морфологии, в последние годы привлекает к себе значительное внимание исследователей. Однако осадок, как правило, загрязнен ионами осадителя, поэтому требуется длительная промывка и очистка.

Таким образом, проблема создания рационального процесса получения прекурсоров для синтеза оксидных наноразмерных материалов остается актуальной. на протяжении почти двух десятилетий ведутся исследования уже термодинамики И реакционно-ионообменных процессов кинетики синтеза порошковых материалов с использованием ионообменных смол. Как известно, процессы ионного обмена широко используются в химической, энергетической и других отраслях промышленности. Однако их применение для получения различных твердых фаз весьма мало изучено, практически отсутствуют современные публикации за исключением наших работ [9-11]. В имеющихся немногочисленных работах (см., например, [21-22]) образцы порошков, на которых проводили дальнейшее исследование, были получены из разбавленных золей гидроксидов металлов концентрацией 0,001-0,050 М. При использовании таких концентраций исходных растворов весьма затруднительно выделение осадка, и вероятно, это связано с необходимостью длительного фильтрования большого объема порошковых получению растворов. данных ПО образцов концентрированных растворов, что привело бы К упрощению синтеза значительному увеличению выхода продукта.

В данной научно-исследовательской работе предложен новый подход к синтезу нанопорошка феррит-граната диспрозия $Dy_3Fe_5O_{12}$ на основе реакционно-ионнобменного процесса совместного осаждения ионов диспрозия и железа (III) в присутствии анионообменной смолы AB-17-8. Одним из важнейших преимуществ предложенного метода является то, что смола поглощает примесные анионы из реакционного раствора, в то время как в случае традиционного химического осаждения примесные ионы осадителя частично переходят в продукт, что усложняет формирование однородных частиц [6, 23]. Также процесс осаждения выполняется в контролируемых условиях при постоянном уровне рН. Процесс анионообменного осаждения прекурсора $Dy_3Fe_5O_{12}$ можно описать следующей реакцией:

$$24RX + 3MA_3 + 5M'A_3 \rightarrow 24RA + \{3MX_3 + 5M'X_3\}\downarrow$$
,

где RX — анионит AB-17-8 в OH- или ½CO₃-форме; RA - анионит AB-17-8 в солевой форме (A= ½SO₄, NO₃); $M-Dy^{3+}$; M'-Fe $^{3+}$.

Полученные данным методом материалы имеют развитую поверхность, отличаются высокой реакционной способностью, что позволило нам использовать их как активные прекурсоры для синтеза сложных оксидных материалов со структурой граната, что подтверждено патентами $P\Phi$ [7-8].

Общие сведения об ионитах

Иониты — это твердые вещества, способные поглощать из раствора электролита положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентные количества других ионов того же знака [24].

Ионит состоит из каркаса, который включает фиксированные ионы R, обладающие положительным или отрицательным зарядом, и противоионов (ионы, компенсирующие заряд каркаса), которые вследствие своей подвижности внутри каркаса способны обмениваться на ионы раствора. Фиксированные ионы и противоионы называются функциональными группами ионита.

По знаку заряда обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты. Катиониты диссоциируют на мономерные подвижные и способные к ионному обмену катионы (чаще всего H^+) и высокомолекулярный анион. Аниониты дают мономерные подвижные анионы (например, OH - ион) и высокомолекулярный катион.

Большинство катионов представляют собой полимерные нерастворимые полифункциональные кислоты, в состав которых входят группы –COOH, - SO_3H , -OH, -SH, остатки фосфорной и мышьяковой кислот и т.д.

Аниониты являются высокомолекулярными нерастворимыми основаниями, содержащими большое количество основных групп, таких как $-NH_3$, $-NH_2$, $-NH_3OH$, $-NH_2$, остатки четвертичных сульфониевых и фосфониевых оснований и т.д.

Большое число различных природных и синтетических веществ обладает свойствами ионитов. Важнейшие из них – иониты на основе синтетических смол и углей, а также минеральные иониты. Наибольшее практическое значение имеют иониты на основе синтетических смол, которые по сравнению с другими ионитами отличаются большой химической и механической прочностью, высокой емкостью, производительностью и большим разнообразием свойств [25].

Синтез ионита на основе искусственной смолы заключается в получении поперечно-связанной матрицы, в которой закреплены кислотные или основные ионогенные группы. Матрица ионита может быть создана путем поликонденсации или полимеризации. Ионогенные группы вводят или в мономер перед построением матрицы, или в уже готовую смолу.

Pаздел 2 реакционно-анионообменный синтез порошков оксида $D{y_2}{o_3}$ и феррит- граната $D{y_3}F{e_5}O_{12}$

2.1 Экспериментальные методы

В работе применялся сильноосновный анионит AB-17-8 (ГОСТ 20301–74) в гидроксидной и карбонатной формах, содержащий в качестве функциональных групп четвертичные триметиламмониевые группы основного характера. Перевод в ОН- и CO_3 -форму в статических условиях осуществляли по методикам [23]. Определение полной обменной емкости (ПОЕ, ммоль.экв/г) анионита проводили по 0,1 М HCl, как описано в [23].

Синтез оксида Dy_2O_3 проводили следующим образом: подготовленную навеску анионита, взятого в полуторном избытке, приводили в контакт с 30 мл 0,25М

раствора $\mathrm{Dy}(\mathrm{NO_3})_3$ при комнатной температуре и постоянном перемешивании (120 об/с⁻¹) в течение 40 мин. Затем анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0.25 мм. Для отделения осадка (прекурсора) проводили центрифугирование, полученный осадок высушивали при 100 °C и подвергали обжигу при 850 °C в течение 2 ч.

Анионообменное осаждение прекурсора $Dy_3Fe_5O_{12}$ проводили следующим образом: к полуторному молярному избытку анионита при постоянном перемешивании 120 об.с⁻¹ и комнатной температуре добавляли смесь 0,25 М растворов $Dy(NO_3)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ по каплям в течение заданного времени. Молярное соотношение Dy:Fe=3:5. Затем анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0.25 мм. Для отделения осадка проводили центрифугирование. Полученный осадок (прекурсор) высушивали при 100 °C в сушильном шкафу. Далее прекурсоры подвергали обжигу при 850 °C в течение2-5ч.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошков (порошки помещали на монокристалл кремния) в интервале углов $0^0 < 2\Theta < 80^0$, время накопления импульсов — 2 с (X'Pert PRO PIXcel фирмы PANalytical, излучение СиК α , длина волны 1,5405980 Å). ИК-спектры записывались на спектрометре Vector 22 фирмы Bruker, образцы прессовались в виде дисков со спектрально чистым КВг. Исследования методом ПЭМ - на микроскопе JEOL JEM-2100.

МКД измерялся с помощью установки, изготовленной в лаборатории физики магнитных явлений ИФ СО РАН - ФИЦ КНЦ СО РАН.Измерения были выполнены в спектральном диапазоне (10-26) · 10^3 cm⁻¹ в магнитном поле до 1.2 Тл при 300 К и до 0.5 Тл для более низких температур. Точность измерений была приблизительно 10^{-4} , спектральное разрешение составляет 20-50 см⁻¹ в зависимости от длины волны.

Комплексный термический анализ прекурсора проводили с помощью синхронного термоанализатора STA 449 С Jupiter (NETZSCH), сочетающего одновременное измерение изменений массы (термогравиметрия) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия), совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 С Aëolos (NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образца. Использовался платина/платино-родиевый держатель (TG-DSCсенсор типа S) в сочетании с Al₂O₃-тиглями с проколотыми крышками. Образец подвергался нагреванию от температуры 40 °C до 1200 °C со скоростью 10 К/мин. в динамической атмосфере воздуха (скорость потока газа: 30 мл/мин.).

2.2 Выбор анионита

В работе использовали аниониты, отличающиеся составом функциональных групп и типом матрицы, основные характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Характеристики использованных анионитов [26,27]

Наименование	Тип матрицы	Состав функциональной группы	ПОЕ, моль-экв/г	Влажность,
AB-17-8	Полистирол,	-N(CH ₃)OH	1,12±0,04	22,90±0,08
	дивинилбензол			
Lewatit MP 600	Полистирол,	$-N(CH_3)_2(C_2H_4OH)OH$	3,70±0,06	20,34±0,09

WS	дивинилбензол			
АВ-16 ГС	Полиэтилен-	\equiv N(OH); $=$ NH(OH);	1,44±0,07	-
	полиамин	$-NC_5H_5(OH)$		
ЭДЭ-10П	Эпоксиполиамин	$=NH(OH); \equiv N(OH);$	1,22±0,08	-
	Эпоксиполиамин	$-N^{+}(R)_{3}(OH)$		
AH-1	Меланин-	\equiv N(OH); =NH(OH)	$1,75\pm0,05$	-
	формальдегид			
AH-31	Полиэтилен-	\equiv N(OH); =NH(OH)	1,90±0,05	-
	полиамин			

Было показано [23], что при осаждении металлов из растворов их солей с использованием пористых анионитов как сильноосновных (Lewatit MP 600WS), так и слабоосновных (ЭДЭ-10П) значительная доля металла переходит в фазу сорбента вследствие его осаждения в виде гидроксида или основной соли металла в порах анионита, средний размер которых составляет 600-1500 нм.

Таким образом, дальнейшие эксперименты осуществляли с помощью сильноосновного анионита АВ- 17-8 гелевого типа.

2.3 Подбор условий реакционно-ионообменного осаждения

В ходе выполнения НИР было установлено, что для эффективного осаждения следует выбирать концентрацию исходных растворов 0,25 M, при концентрации выше 0,5 моль/л проведение синтеза затруднительно, т.к. увеличивается количество твердой фазы (осадок, анионит), что осложняет разделение фаз и получение продукта. Также, проводить анионообменный синтез из разбавленных растворов (<0,1 M) нецелесообразно, так как в этом случае образуется минимальное количество осадка.

При повышении температуры синтеза с 23 °C до 60 °C количество осадка увеличивается не более чем на 0,5-1 %, а поскольку увеличение температуры усложняет технику проведения процесса, то предпочтительнее использование комнатной температуры.

Установили, что для практически полного осаждения металлов достаточно 1,5-2-кратного молярного избытка анионита над стехиометрией процесса. Дальнейшее увеличение количества анионита нецелесообразно, поскольку не дает существенного прироста доли осажденного вещества и усложняет технику эксперимента.

2.4 Получение порошка Dy_2O_3

Было проведено реакционно-ионообменное осаждение ионов диспрозия из $0,25~\mathrm{M}$ раствора $\mathrm{Dy}(\mathrm{NO_3})_3$ с помощью анионита AB-17-8 в $\mathrm{CO_3}$ - или OH-формепри температуре $23^{\circ}\mathrm{C}$. Осаждение продукта можно суммарно описать уравнением:

$$3RX + DyA_3 \rightarrow 3RA + DyX_3 \downarrow, \tag{1}$$

где R- матрица анионита; X - OH^- или $\frac{1}{2}CO_3$; A= NO_3 .

Полноту анионообменного осаждения диспрозия определяли кондуктометрическим методом путем контроля электропроводности системы «раствор нитрата диспрозия - анионит». В ходе осаждения анионы раствора переходят в фазу анионита, а катионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к снижению электропроводности раствора. В результате по уменьшению электропроводности можно судить о степени протекания реакции

осаждения металла от времени при комнатной температуре. Полученные данные представлены на рисунке 1. Видно, что удалось достичь полного осаждения ионов диспрозия при использовании AB-17-8 в карбонатной форме за 40 мин, в то время как при использовании AB-17-8 в ОН-форме (кривая 2) осаждение составило всего 40 %, что, вероятно, является следствием образования плотного поверхностного осадка на зернах анионита, который плохо отслаивается и препятствует дальнейшему протеканию ионного обмена [23]. Итак, очевидно, что при реакционно-ионообменном осаждении ионов диспрозия необходимо использовать анионит AB17-8 в CO₃-форме.

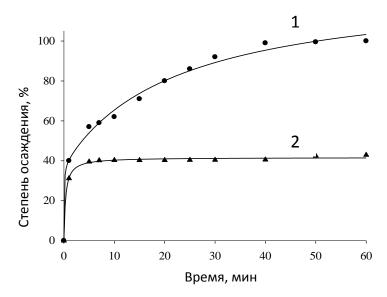


Рисунок 1 — Зависимость степени осаждения ионов диспрозия при анионообменном синтезе с использованием анионита AB-17-8 в CO_3 -(*кривая 1*) или OH- форме (*кривая 2*)от времени.

По данным РФА, продукт анионообменного осаждения диспрозия рентгеноаморфен, поэтому для его характеризации использовали метод ИКспектроскопии. На ИК-спектре (рисунок 2) можно отметить широкую полосу поглощения (п.п.) $3424~{\rm cm}^{-1}$, свидетельствующую о наличии в его составе ОН – групп; две интенсивные п.п. $1516~{\rm cm}^{-1}$ и $1396~{\rm cm}^{-1}$, соответствующие υ_3 колебаниям ${\rm CO_3}^{2^-}$ групп, п.п. при 1078,~842 и $746~{\rm cm}^{-1}$ можно отнести, соответственно, к υ_1 , υ_2 , υ_4 колебаниям ${\rm CO_3}^{2^-}$ -групп [5]; п.п. при $689~{\rm cm}^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи Dy-O. По-видимому, образец представляет собой основный карбонат диспрозия.

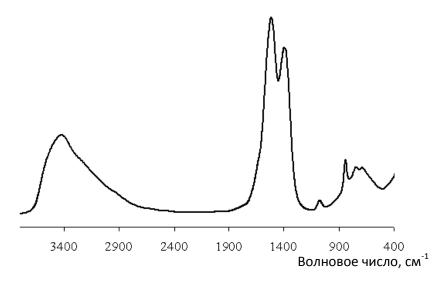


Рисунок 2 — ИК-спектр продукта анионообменного осаждения диспрозия при использовании анионита AB-17-8 в CO₃-форме.

По результатам ПЭМ (рисунок 3 а, б), продукт состоит из частиц нерегулярной формы размером 20-30 нм. После его термообработки при 850 °C в течение 2 ч он кристаллизуется в Dy_2O_3 кубической модификации (*ICCDdatabase*, file 86-1327), что подтверждено РФА (рисунок 4).

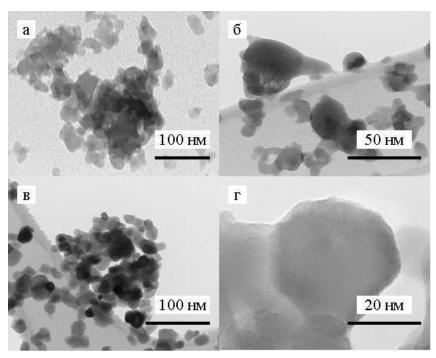


Рисунок 3 — Микрофотографии ПЭМ а, б — продукт анионообменного осаждения диспрозия при использовании анионита AB-17-8 в CO_3 -форме; в, Γ - Dy_2O_3 .

На дифрактограмме Dy_2O_3 отсутствуют рефлексы других фаз. Форма частиц Dy_2O_3 близка к сферической, а размер, несмотря на довольно высокую температуру обжига 850 °C, составляет 20-30 нм (рисунок 3).

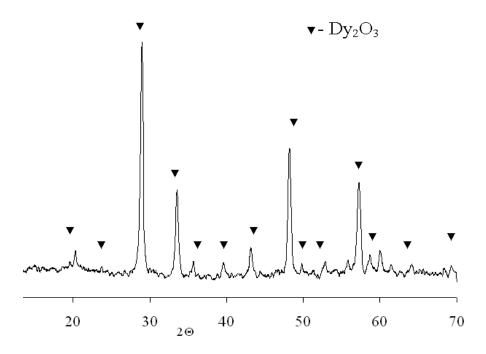


Рисунок 4 - Рентгенограмма образца Dy₂O₃, полученного после термообработки при 850 °C.

В ходе выполнения работы получен нанокристаллический порошок Dy_2O_3 из нитратных растворов с помощью анионита AB-17-8 в CO_3 -форме с последующей термообработкой прекурсора при 850 °C. Полученный наноразмерный Dy_2O_3 широко востребован как основной компонент каталитических систем и нейтронопоглощающих материалов.

2.5 Оптимизация условий реакционно-анионообменного синтеза прекурсоров феррит-граната $Dy_3Fe_5O_{12}$

Провели совместное реакционно-ионообменное осаждение ионов диспрозия и железа (III), используя анионит AB-17-8, варьируя способ подачи реагентов и тип противоиона анионита (таблица 2). Синтез всех образцов 1-6 осуществляли при комнатной температуре 23 °C в течение 1 ч с полуторным молярным избытком анионита над стехиометрией процесса, используя 0.25 М растворы $Dy(NO_3)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, взятые в стехиометрическом соотношении Dy:Fe=3:5(0.6).

Способ подачи реагентов и тип противоиона анионита имел существенное влияние на полноту осаждения катионов. Капельная подача реагентов обеспечивала поддержание постоянного значения рН системы на протяжении всего процесса осаждения в отличие от двух других способов подачи, при которых значение рН плавно растет от 3,1 до 5,4-6,6; использование AB-17-8 в карбонатной форме препятствовало образованию плотного поверхностного осадка на зерне анионита благодаря довольно интенсивному выделению CO₂, а также обеспечивало более высокий уровень рН системы 6,5-6,7, по сравнению с AB-17-8 в гидроксидной форме, где рН достигало лишь 5,3-5,5, а, следовательно, и более полное осаждение. Стоит отметить, что при использовании AB-17-8 в гидроксидной форме наблюдалось образование плотного поверхностного осадка на зерне анионита, который

препятствовал ионному обмену и не смывался с зерна ионита после синтеза, что в итоге давало повышенное содержание катионов с элюатах.

Таблица 2. – Условия и результаты реакционно-ионообменного осаждения ионов диспрозия и железа (III) при совместном присутствии

№ образца	Исходный p-p	Осадитель	цачи)В ¹		Распределение металлов по фазам в ходе осаждения, %			соотношение Dy/Fe
№ 0			Способ подачи реагентов	pН	Контакт- ный	Элюат	Осадок	іениє
			реа		р-р			ПОН
			Ü					C001
1	Dy(NO ₃) ₃	AB-17-8(OH)	0.	3,1-5,5	25,7	23,3	41,0	0,35
	$+\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$							
2	Dy(NO ₃) ₃	AB-17-8(CO ₃)	0.	3,0-6,5	0,3	1,7	84,0	0,53
	$+\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$							
3	$Dy(NO_3)_3$	AB-17-8(OH)	кап.	5,3	0,1	21,3	41,9	0,38
	$+\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$							
4	$\mathbf{Dy}(\mathbf{NO_3})_3$	$AB-17-8(CO_3)$	кап.	6,7	0,3	1,7	98,7	0,60
	+Fe ₂ (SO ₄) ₃							
5	Dy(NO ₃) ₃	AB-17-8(OH)	ст.	3,1- 5,4	19,3	17,7	63,0	0,45
	$+\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$							
6	Dy(NO ₃) ₃	AB-17-8(CO ₃)	ст.	3,1-6,6	0,5	11,9	84,6	0,51
	$+\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$							

Таким образом достигнуть желаемого стехиометрического соотношения катионов в осадке удалось при капельной подаче смеси исходных растворов к AB-17-8 в карбонатной форме (образец 4), выход осадка составил 98,7%, а в фазе анионита (элюат) после синтеза удерживалось 1,7% катионов. Полученные результаты хорошо согласовывались с кондуктометрическими данными (рисунок 5б), то есть в случае совместного присутствия катионов металлов наблюдалось практически полное их осаждение при использовании AB-17-8 в карбонатной форме (рисунок 5б, кривая 1) в течение 40 мин, в то время как при использовании AB-17-8 в ОН-форме (рисунок 5б, кривая 2) осаждение составило всего 40 %.

При осаждении железа (III) (рисунок 5а) существенной разницы в степени осаждения анионитом в CO_3 - и OH-формах не возникло, но осаждение CO_3 -формой протекало существенно быстрее: за 1 мин (рисунок 5а, *кривая 1*), ОН-формой - за 10 мин (рисунок 5а, *кривая 2*).

В результате проведенного исследования установили, что реакционноионообменное осаждение ионов диспрозия и железа (III) следует вести при

ещё 20 мин.

 $^{^{1}}$ где о. – способ подачи реагентов, при котором одновременно приводили в контакт с анионитом смесь исходных растворов; кап.- способ подачи реагентов, при котором смесь исходных растворов по каплям добавляли к аниониту; ст. - способ подачи реагентов, при котором ступенчато приводили в контакт с анионитом сначала раствор $Dy(NO_3)_3$ в течение 40 мин а затем раствор $Fe_2(SO_4)_3$ в течение

использовании AB-17-8 в карбонатной форме в течение 40 мин. Кроме того, синтез предпочтительнее проводить при капельной подаче реагентов к полуторному избытку анионита, что обеспечивает постоянное значение уровня рН системы равное 6,7.

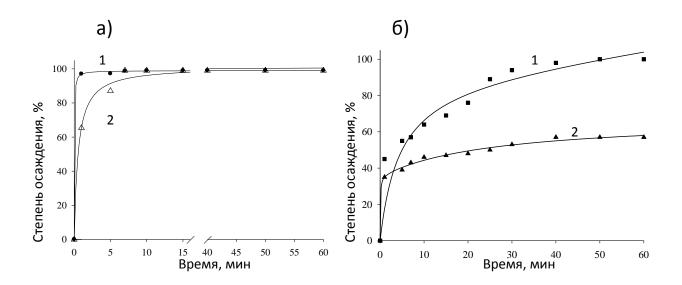


Рисунок 5 — Зависимость степени осаждения металлов при анионообменном синтезе с использованием анионита AB-17-8 в CO_3 -(κ ривая I) или OH- форме (κ ривая 2)от времени: а) железа (III), б) диспрозия и железа (III) при совместном присутствии.

2.6~ Изучение физико-химических и магнитных свойств феррит-граната $Dy_3Fe_5O_{12}$

Полученный в ходе исследования продукт совместного реакционноионообменного осаждения ионов диспрозия и железа(III) (прекурсор) (таблица 2, образец 4) являлся рентгеноаморфным и состоял, по данным ПЭМ (рисунок 6), из частиц размером 20 нм, агломерированных в более крупные порядка 200 нм агрегаты.

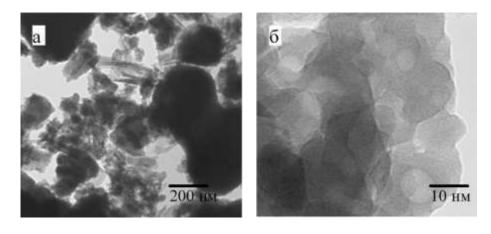


Рисунок 6 – Микрофотографии ПЭМ прекурсора $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Для определения температуры кристаллизации $Dy_3Fe_5O_{12}$ провели комплексный термический анализ прекурсора. Как можно увидеть на рисунке 7, на кривой ДСК наблюдается эндотермический пик при 115 °C, сопровождающийся

потерей веса на 11,5 %, что можно объяснить удалением адсорбированной воды. Экзотермические эффекты при 314 °C, широкий пик от 340 до 460 °C, максимум при 519 °C соответствуют высвобождению диоксида углерода, который полностью удаляется только при 771 °C. При дальнейшем нагревании образца не наблюдалось никаких эффектов, которые могли быть связаны с началом кристаллизации граната. Поэтому на основании результатов термоанализа был выбран интервал обжига прекурсора выше 771 °C.

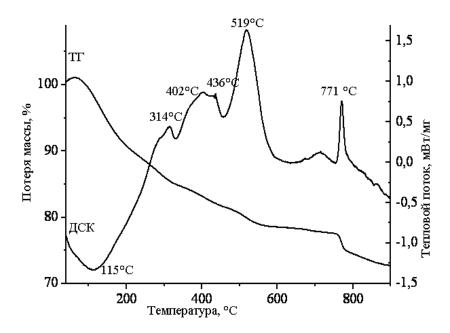


Рисунок 7 – термограмма прекурсора Dy₃Fe₅O₁₂ (ТГ, ДСК).

По данным РФА (рисунок 8б) установили, что чистая фаза граната $Dy_3Fe_5O_{12}$ образуется после двухчасового обжига прекурсора при температуре 850° C. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составил 15 нм. При увеличении продолжительности обжига до 5 ч (рисунок 8а) наблюдается возрастание интенсивности дифракционных максимумов и увеличение размера частиц до 22 нм, что вполне закономерно. Таким образом, было установлено, что для формирования $Dy_3Fe_5O_{12}$ требуется время выдержки 2 ч при температуре не выше 850° C. Стоит заметить, что анионообменный синтез прекурсоров в данном случае снижает температуру образования феррит-гранатов на $200\text{-}500^{\circ}$ C по сравнению с другими методами [3, 12, 20].

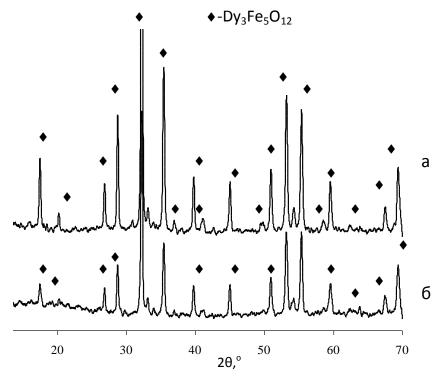


Рисунок 8 – Рентгенограммы Dy₃Fe₅O₁₂(а - обжиг при 850°C 5ч; б - обжиг при 850°C 2ч).

ИК-спектроскопическое исследование образца, полученного после обжига прекурсора при 850 °C (рисунок 9), также подтвердил образование структуры граната, которой соответствуют три п.п.: при 564 см⁻¹ (колебание связи Dy-O), при 605 и 652 см⁻¹ (вызваны колебанием связи Fe-O в октаэдрической и тетраэдрической координации) [2].

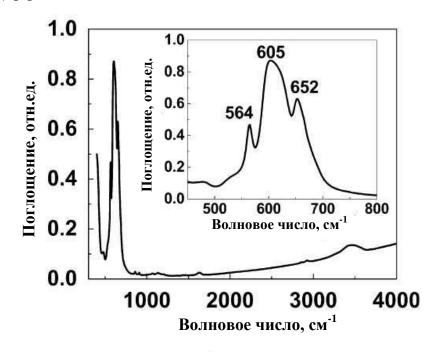


Рисунок 9 – ИК-спектр феррит-граната диспрозия $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии полученного образца $Dy_3Fe_5O_{12}$ представлены на рисунке 10. Видно, что частицы размером около 20-30 нм агрегированы в объемные образования неправильной формы с размерами порядка 100-200 нм.

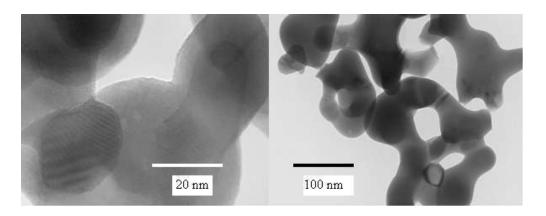


Рисунок 10- Микрофотографии (ПЭМ) частиц полученного Dy₃Fe₅O₁₂.

Характерной особенностью редкоземельных гранатов является перестройка их магнитной структуры при определенной температуре, обусловленная упорядочением при этой температуре редкоземельной подрешетки. Эта особенность проявляется, прежде всего, в температурных зависимостях намагниченности. Поскольку МКД является функцией линейной по намагниченности, в температурном поведении этого эффекта также должен быть отражен этот переход. Преимущество методики МКД по сравнению с измерениями намагниченности является возможность наблюдения вклада различных подрешеток.

Для магнитооптических измерений были изготовлены прозрачные образцы, содержащие наночастицы Dy₃Fe₅O₁₂, следующим образом: порошок феррит-граната смешивался с основанным на силиконе диэлектрическим прозрачным клеем "Rayher" номер 3338100 (от "DiglDigl", официальный дистрибъютор RayherCo., Германия) в весовой пропорции 0.5/100, и для того, чтобы получить гомогенное распределение частиц в матрице, применялась ультразвуковая ванна. Низкая концентрация порошка позволила нам магнитного исключить взаимодействие наночастицами. Смесь помещалась между двумя тонкими стеклянными пластинами, отделенными друг от друга проволокой диаметром 0.15 мм, и затем доводилась до затвердевания. Далее МКД измерялся с помощью установки, изготовленной в лаборатории физики магнитных явлений ИФ СО РАН - ФИЦ КНЦ СО РАН.

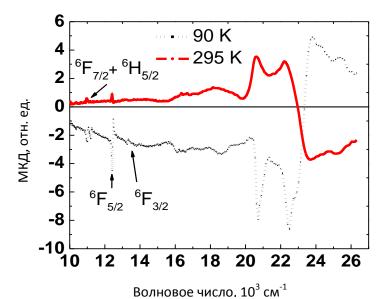


Рисунок 11 — Спектральные зависимости МКД при температурах 297 К и 90 К для образца $Dy_3Fe_5O_{12}$.

На рисунке 11 показаны спектры МКД композитного образца, содержащего наночастицы Dy₃Fe₅O₁₂, записанные при двух температурах - значительно выше и ниже Ткомп (температуры компенсации) объемных образцов феррит-ганата диспрозия, представленных в литературе. Прежде всего, для высоких и низких температур наблюдался различный знак сигнала МКД, что свидетельствует о переориентации полного магнитного момента образца, то есть, о явлении магнитной компенсации в образце. Подобная картина наблюдалась в работе [28], где изучались спектры МКД в зависимости от температуры для монокристалла Er₃Fe₅O₁₂ в области электронного перехода между основным состоянием и первого мультиплета возбужденного состояния. Для удобства анализа, спектры МКД можно разделить на две группы экстремумов, преобладающих в различных интервалах длин волн. Спектр МКД в $(18-26)\cdot 10^3$ cm⁻¹ почти полностью соответствует спектру представленному ранее в [11] для наночастиц ЖИГ, изготовленных той же самой технологией, а также спектрам МКД для тонких пленок и тонких кристаллических пластин ЖИГ, приведенным в [29-31]. Поскольку ЖИГ не содержат РЗ элементы, все особенности МКД в этой области могут быть связаны с электронными переходами в ионах Fe^{3 +} обоих типов - как одноионного так и с переносом заряда. Следует отметить о некоторых разногласиях в идентификации МКД максимумов с определенным типом электронных переходов в работах различных авторов. Именно поэтому мы не указываем здесь названия переходов в этой области. Переходы связанные с ионом Fe^{3 +} происходят также и при более низких энергиях спектральной области, в частности, особенности около 10920 и 14090 см-1 от переходов 6 A_{1g}(6 S) \rightarrow 4 T_{1g}(4 G) и 6 A_{1g}(6 S) \rightarrow 4 T_{2g}(4 G) наблюдались в спектре МКД в Y₃Fe₅O₁₂ в работе [31]. На рисунке 11 видны две довольно слабых линии при комнатной температуре при энергиях световой волны 13300 и 10990 см⁻¹ и одна самая интенсивная линия находилась при 12380 см⁻¹. Эти величины энергий характерны для переходов в ионах Dy^{3+} с основного мультиплетного состояния $^6\mathrm{H}_{15/2}$ на возбуждённые мультиплетные состояния ${}^{6}F_{3/2}$, ${}^{6}F_{7/2} + {}^{6}H_{5/2}$ и ${}^{6}F_{5/2}$ [32], соответственно. Очевидно, последний происходит только из-за перехода в ионе Dy³⁺, в то время как два первых могут перекрываться частично с переходами в ионах Fe³⁺. Поэтому, его температурное поведение может использоваться, чтобы отслеживать температурное поведение подрешетки Dy. Так как переходы в Dy³⁺ ионе происходят между более глубокими уровнями, они меньше всего подвергнуты влиянию окружения иона, и максимумы МКД должны быть более узкими по сравнению с широкими максимумами, наблюдаемыми при более высоких энергиях и из-за переходов в Fe^{3 +} ионах, что фактически и наблюдалось.

На рисунке 12 показана область спектра МКД около 12420 см $^{-1}$ в зависимости от температуры. По мере охлаждения образца, МКД уменьшается, проходит через ноль, и после этого меняет знак, и его абсолютная величина снова увеличивается. Подобное температурное поведение, наблюдалось для всех остальных пиков МКД, происходящих от переходов в Fe^{3+} и Dy^{3+} . На рисунке 13 показано температурное поведение двух пиков МКД, связанное с подрешетками Fe и Dy. Температура, соответствующая нулевой величине МКД, то есть $T_{\text{комп}}$ одна и та же для

обеих подрешеток и составляла 214 К. Ниже $T_{\text{комп}}$ кривые на рисунке 13 абсолютно идентичны, в то время как при температурах выше, чем $T_{\text{комп}}$, кривые для подрешеток Fe и Dy в некоторой степени отличаются друг от друга. Можно предположить, что ниже $T_{\text{комп}}$ магнитные подрешетки Fe и Dy жестко соединены.

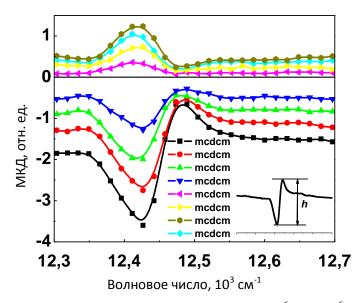


Рисунок 12 — Максимум МКД, связанный с переходом $^6H_{15/2}$ → $^6F_{5/2}$ для иона Dy^{3+} при различных температурах (H=3k \Im -T_{комп}≈215 K).

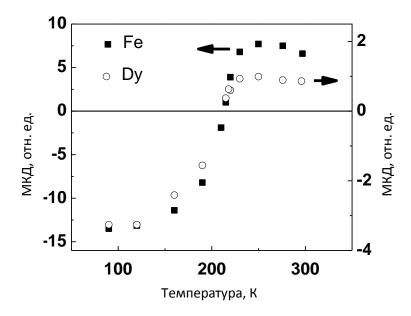


Рисунок 13 — Температурные зависимости интенсивности МКД в области переходов в ${\rm Fe}^{3\,+}$ (область под кривой в энергетическом интервале 20660-22200 см $^{-1}$) и переходов в ${\rm Dy}^{3\,+}$ (расстояние между двумя экстремумами, как это показано во вставке на рисунке 11) (H=3 кЭ).

Таким образом, температурные изменения МКД соответствовали температурным изменениям намагниченности в $P3\Phi\Gamma$, наблюдаемым в работах, процитированных выше. Что касается магнитооптических эффектов, подобные температурные изменения эффекта Фарадея наблюдались в пленках $Dy_3Fe_5O_{12}$ для

нескольких длин волн [33]. Для пленок $T_{\text{комп}}$ была 225 K, совпали друг с другом как выше, так и ниже 225 K.

На рисунке 14 представлены зависимости МКД от магнитного поля при T=300 K, происходящие от электронных переходов в Fe^{3} (при энергии 20200 см $^{-1}$) и Dy^{3+} (при энергии 12420 см $^{-1}$) ионах. Для обоих случаев наблюдались узкие, почти прямоугольные петли гистерезиса с полями насыщения намагниченности приблизительно 2.25 и 3.8 кЭ для подрешеток Fe и Dy, соответственно. Величины коэрцетивности H_{κ} составили приблизительно 200 Э. По мере охлаждения образца до 90 K, H_{κ} фактически не изменялись.

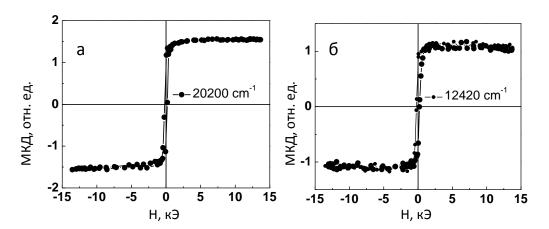


Рисунок 14 — Петли гистерезиса МКД для: а) Fe^{3+} (при энергии 20200 см $^{-1}$) и Dy^{3+} (при энергии 12420 см $^{-1}$).

Таким образом, полученные зависимости МКД свидетельствуют о полном соответствии магнитных свойств синтезированных наночастиц свойствам массивных монокристаллов $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Заключение

В ходе выполнения НИР был проведен анализ современной научнотехнической литературы, затрагивающей проблему создания перспективных функциональных ферритовых материалов, исследуемых в рамках НИР, сделано обоснование выбора направления исследований, методов и экспериментальных средств.

Изучено влияние различных факторов на реакционно-ионообменное осаждение ионов диспрозия и железа (III) как по отдельности, так и при совместном присутствии и проведена оптимизация условий получения оксида Dy_2O_3 и граната $Dy_3Fe_5O_{12}$.

В результате выполнения НИР разработан новый способ синтеза нанокристаллического порошка Dy_2O_3 путем реакционно-ионообменного осаждения металла из 0,25 M раствора $Dy(NO_3)_3$ с помощью анионита AB-17-8 в CO_3 -формепри температуре 23°C с последующей термообработкой образца при 850 °C.

Разработан способ синтеза нанопорошка феррит-граната $Dy_3Fe_5O_{12}$, включающий стадию реакционно-ионообменного осаждения прекурсора из водных

растворов соответствующих солей металлов в присутствии AB-17-8(CO₃), а затем его обжиг при 850 °C. Процесс осаждения прекурсора осуществляли при капельной подаче 0,25 М смеси растворов $Dy(NO_3)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$, взятых в стехиометрическом соотношении Dy:Fe=3:5, к полуторному молярному избытку AB-17-8 в карбонатной форме в течение 40 мин при температуре 23 °C.

По данным РФА, синтезированный образец $Dy_3Fe_5O_{12}$ соответствовал кубической структуре граната, обладал хорошей кристалличностью и не содержал примесей других фаз. По данным просвечивающей электронной микроскопии, размер частиц полученного продукта составляет 20-30 нм. Магнитооптические свойства полученного феррит-граната, изученные методом МКД, полностью соответствуют магнитным свойствам массивных монокристаллов $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Синтезированный нами порошок граната $Dy_3Fe_5O_{12}$ может рассматриваться как технологически удобный исходный компонент для разработки миниатюрных магнитооптических устройств. Полученный наноразмерный оксид Dy_2O_3 широко востребован как основной компонент каталитических систем и нейтронопоглощающих материалов.

ПРОЕКТЫ	дополните.	ЛЬНОГО ФИ	НАНСИРОІ	ВАНИЯ

ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РОССИЙСКОГО НАУЧНОГО ФОНДА

<u>Проект № 16-13-10326</u> Разработка новых методов получения ценных химических продуктов путем каталитической деполимеризации органосольвентных древесных лигнинов

Руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

№ гос. рег. AAAA-A16-116051810087-2

Целью проекта является создание стратегии высокотехнологичной переработки ресурсов древесного лигнина с получением фенольных и ароматических углеводородов, новых пористых органических и углеродных аэрогелей с уникальными свойствами, основанной на использовании «зеленых» реагентов и эффективных катализаторов.

Проект запланирован на 3 года (2016-2018); в 2017 году были продолжены исследования по перспективным направлениям переработки органосольвентных и нативных лигнинов лиственной и хвойной древесины с использованием гетерогенно-каталитических процессов пероксидной делигнификации в водно-органических средах в присутствии катализаторов ${\rm TiO}_2$ и термической деполимеризации в сверхкритических спиртах в присутствии никель-содержащих катализаторов.

Сопоставлены кинетические закономерности процессов пероксидной делигнификации древесины осины в среде уксусная кислота—вода в присутствии растворенного катализатора 2 мас.% H_2SO_4 и суспензии катализатора 1 мас.% TiO_2 . Совпадение кинетических параметров процессов пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 свидетельствует об аналогичном механизме действия этих катализаторов. В результате выполненных исследований предложен способ получения из древесины осины в мягких условиях (температура 100° C, атмосферное давление) качественных целлюлозных продуктов с использованием экологически безопасного катализатора TiO_2 .

Проведены кинетические исследования И оптимизации процессов пероксидной деполимеризации лигнинов древесины лиственных (осины, березы) и хвойных (пихта) пород в среде уксусная кислота - вода в присутствии твердого катализатора TiO_2 в мягких условиях (≤ 100 ° C; 0,1 МПа). Установлено, что пероксидная деполимеризация лигнина хвойной древесины, состоящего фенилпропановых фрагментов гваяцильного типа, протекает медленнее, чем лигнинов лиственных пород, в основном содержащих фрагменты сирингильного типа. Древесина хвойных пород содержит больше лигнина, чем лиственных, поэтому для делигнификации древесины пихты необходима более высокая концентрация пероксида водорода (6 мас.%), по сравнению с древесиной осины и березы.

Образцы целлюлозы, полученные пероксидной делигнификацией древесины осины, березы и пихты, имеют структуру, аналогичную структуре коммерческой микрокристаллической целлюлозы. Растворимые продукты каталитической пероксидной делигнификации древесины в основном состоят из моносахаридов и органических кислот. Ароматические соединения присутствуют в небольших количествах, что указывает на окислительное расщепление ароматических фрагментов лигнина в используемых условиях каталитической делигнификации древесины.

Для ферментативного синтеза биоэтанола предложено получать качественные растворы глюкозы путем сернокислотного гидролиза целлюлозных продуктов, образующихся при пероксидной каталитической делигнификации древесины березы. Высокие выходы глюкозы (до 83,5 мас.%) достигнуты при использовании целлюлозных продуктов, полученных интеграцией процессов сернокислотного гидролиза гемицеллюлоз древесины березы и пероксидной делигнификации предгидролизованной древесины в присутствии катализатора 1 % TiO₂. Концентрации ингибиторов ферментативных процессов в этих гидролизатах ниже допустимых значений.

Установлены основные закономерности термической конверсии этаноллигнина и ацетон-лигнина в среде сверхкритических спиртов (бутанола и этанола) в присутствии Ni-содержащих катализаторов. Наиболее высокая конверсия лигнинов в сверхкритических спиртах (до 93 мас.%) и максимальный выход жидких продуктов (до 90 мас.%) достигнуты при 300 °C в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂. Этот катализатор уменьшает содержание фенола и производных бензола и увеличивает содержание сложных эфиров, альдегидов и кетонов в гексан-растворимых продуктах деполимеризации органосольвентных лигнинов.

Предложена схема комплексной переработки биомассы древесины с получением МКЦ, органических кислот, спиртов и жидких углеводородов, основанная на использовании малотоксичных реагентов и твердых катализаторов.

Установлено влияние состава исходной реакционной смеси и условий процесса конденсации на формирование пористой структуры и на свойства органических и углеродных гелей, получаемых на основе полифенолов коры лиственницы и лигносульфонатов. Введение лигнина в количестве 10 мас.% к полифенолам коры лиственницы улучшает качество получаемых органических и углеродных гелей, а именно, увеличивает их удельную поверхность и общую пористость, повышает упругость и прочность. Однако повышение лигнина в смеси до 20–30 мас.% уменьшает общую пористость и общий объем, а также снижает прочностные и адсорбционные свойства гелей.

Разработан метод получения из лигнинов пихты нанопористых углеродных материалов (НУМ) с удельной поверхностью до $3157 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор до $1,92 \text{ см}^3/\text{г}$. Образцы НУМ, полученные термощелочной карбонизацией этанол-лигнина и щелочного лигнина при 800 °C имеют среднюю ширину пор 1,88-2,43 нм и обладают высокой сорбционной емкостью по бензолу.

По результатам выполненного исследования опубликовано и принято к опубликованию 5 статей в журналах, индексируемых в Web of Science или Scopus. На международных и российских конференциях представлено 11 докладов.

ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

<u>Проект № 16-43-242083 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u> Создание

фундаментальных основ «зеленых» методов получения из биомассы лиственницы физиологически активных и наноструктурированных функциональных материалов, нанобиокомпозитных удобрений

Руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

№ гос. рег.: AAAA-A16-116111810013-2

Задачей проекта являлось разработка фундаментальных основ «зеленых» методов синтеза из биомассы лиственницы полимерных материалов на основе сульфатов арабиногалактана и микрокристаллической целлюлозы, наноструктурированных органических и углеродных аэрогелей, нанобиокомпозитных органоминеральных удобрений.

Предложен новый способ выделения биологически активных дигидрокверцетина и арабиногалактана из древесины лиственницы, основанный на использовании водно-этанольной экстракции мехактивированной древесины. Установлено, что предварительная экстракция ДКВ и АГ из древесины лиственницы интенсифицирует пероксидной существенно процесс делигнификации проэкстрагированной древесины микрокристаллическую целлюлозу на растворимый лигнин.

Для переработки проэкстрагированной древесины лиственницы предложено использовать процесс каталитической пероксидной делигнификации в среде уксусная кислота — вода. Сопоставлена эффективность действия различных по природе катализаторов (H_2SO_4 , H_2MoO_4 , TiO_2) при температуре $100\,^{\circ}C$ в пероксидной делигнификации древесины лиственницы в среде уксусная кислота — вода. Осуществлена оптимизация режимов каталитической пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора TiO_2 , обеспечивающих получение с высоким выходом целлюлозных продуктов с низким содержанием остаточного лигнина.

Впервые осуществлен синтез водорастворимых медьсодержащих сульфатов арабиногалактана и производных сульфатов арабиногалактана с аминокислотами гистидином и аргинином. Изучен их состав и строение химическими и физико-химическими методами. Препараты на основе сульфатированного арабиногалактана с фиксированными аминокислотами гистидином и аргинином имеют перспективы использования в медицине. Впервые методом ионного обмена осуществлен синтез водорастворимых медьсодержащих полимеров на основе сульфатов микрокристаллической целлюлозы (Сu-CMKЦ).

Предложен новый способ получения органических аэрогелей методом зольгель полимеризации полифенолов, выделенных их коры лиственницы с формальдегидом. Установлено, что полифенолы лиственницы обладают высокой термической устойчивостью в интервале температур 25 – 700°С. Изучено влияние

величины pH растворов гелирования в интервале значений от 4 до 12 на пористую структуру и сорбционные свойства органических гелей. Показано, что повышение величины pH способствует формированию продукта с уплотненной текстурой и средним размером пор ≤ 50 нм.

Показана возможность получения биокомпозитных удобрений пролонгированного действия пропиткой пористой подложки из коры лиственницы водным раствором K_2HPO_4 . Установлено, что удобрение на основе коры лиственницы способно к медленному выделению активных компонентов в течение длительного времени, что обеспечивает эффект его пролонгированного действия. Разработанное биокомпозитное фосфор-калийное удобрение по устойчивости к вымыванию фосфатов и калия превосходит промышленное гранулированное удобрение.

По результатам исследования опубликовано 7 статей и получено 2 патента.

<u>Проект № 16-43-240505 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u> Двойные перовскиты редкоземельных металлов: влияние структурного разупорядочения на физико-химические свойства

Руководитель к.х.н. С.Н. Верещагин

№ гос.рег. № АААА-А16-116110910054-7

Проект направлен на установление механизма влияния природы и характера расположения (степени упорядочения) катионов по позициям кристаллической решетки на физико-химические свойства керамики.

Изучена возможность получения двойных перовскитов $Sr_{(1-x)}Ln_xBO_{(3-\delta)}$ (x = 0.1-0.5, Ln = Gd,Dy; B=Co,Fe,Ni) с упорядоченным/разупорядоченным (у/р) распределением Sr/Ln по A-позициям структуры. Показано, что в изученных условиях упорядочение Sr/Ln наблюдается только в кобальтитах. Впервые получены и структурно охарактеризованы метастабильные кубические разупорядоченные фазы $Sr_{(1-x)}Ln_xCoO_{(3-\delta)}$ (x=0.1, 0.2, 0.5; Ln =Gd,Dy) и частично разупорядоченная фаза ряда Радделсдена-Поппера (РП) $(Sr_{0.8}Gd_{0.2})_3Co_2O_{(7-\delta)}$. Для состава Sr:Gd:Co:O=0.8:0.2: 1 : (3-б) детально изучено фазовое поведение вблизи точки перехода порядокбеспорядок в зависимости от температуры и давления кислорода. Изучена каталитическая активность у/р систем $Sr_{(1-x)}Ln_xCoO_{(3-\delta)}$ (Ln = Gd,Dy) и фазы РП в реакции окисления метана, определены энергии активации и порядки реакции по компонентам. Показано, что вне зависимости от природы Ln при разупорядочении в А-позициях перовскита катионов Sr/Ln повышается подвижность кислорода решетки и его энергия связи, что приводит к возрастанию активности в реакции глубокого окисления до СО₂. В области температур 2 - 300 К измерены транспортные свойства у/р соединений $Sr_{(1-x)}Gd_xCoO_{(3-\delta)}$ (x = 0.5, 0.2, 0.1), проведён сравнительный анализ температурных зависимостей электросопротивления и термо ЭДС. Для образцов с х = 0.5 исследованы температурные зависимости магнетосопротивления, а также определены ЭДС Холла, тип электропроводности, концентрация носителей заряда и их подвижность. Определены механизмы проводимости для образцов с различным упорядочением и уровнем замещения. На основании синхротронных измерений и

низкотемпературных исследований теплоёмкости образцов $Gd_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-}$ δ предложена теоретическая модель, объясняющая существование двух аномалий Шоттки в замещённых стронцием гадолиниевых кобальтитах.

<u>Проект №16-45-242048 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u> Теоретическое и экспериментальное обоснование управляемого формирования техногенных месторождений фильтрационного типа

Руководитель д.т.н. А.Г. Михайлов

№ гос.рег. № AAAA-A16-116112310033-2

На экспериментальных массивах проведено изучение направленного селективного капиллярного выщелачивания и фильтрационной иммобилизации соединений полезных компонентов. Закономерности движения флюидов в массиве и закономерности иммобилизации при капиллярном подъеме растворов к поверхности являются инструментами формирования зон концентрации в фильтрационных процессах массообмена. На основе принципа восходящего капиллярного подъема флюидов приповерхностной зоне аэрации массива были установлены закономерности массопереноса элементов в вертикальной зональности массива лежалых отходов флотационного обогащения сульфидных поликомпонентных руд. По составленной математической модели движения растворов в зоне аэрации формирования иммобилизационных составлены варианты геохимических физических барьеров. Для материала отходов гравитационного обогащения труднопромывистых глинистых золотосодержащих руд экспериментально определены критерии применимости фильтрационного переотложения формирования кондиционных концентрационных зон. Для оценки вариаций зон концентрациии и в подтверждение воспроизводимости примененных процессов восходящего фильтрационного потока проведена статистическая обработка экспериментальных данных. Учет фазовых геохимических преобразований в процессе фильтрационного подъема позволил подтвердить фазовые переходы цветных и благородных металлов и формализовать их для условия движения водных, рН-нейтральных, растворов. Рассмотрена кинетика растворения благородных металлов при капиллярной восходящей фильтрации. возможность применения направленной капиллярной фильтрации растворов в массивах хвостов обогащения в качестве технологических решений обогащения на месте и извлечения цветных и благородных металлов в условиях их длительного хранения в техногенных массивах с использованием природных реагентов в составе гумусовых кислот, воды, лигнина.

<u>Проект № 16-33-00043мол а</u> Экспериментальное обоснование основных закономерностей ионообменного метода синтеза нанопорошков соединений со структурой граната.

Руководитель: Е.В. Линок

№ гос.рег. AAAA-A16-116020210163-5

В ходе выполнения проекта разработаны новые способы синтеза порошков сложных оксидов со структурой граната: $Y_3Fe_5O_{12},Y_3Al_5O_{12},Y_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$, $Dy_3Fe_5O_{12}$ и $Gd_3Fe_5O_{12}$ путем анионообменного метода с применением ионообменных смол. Исследовано влияние концентрации и природы аниона исходных растворов, способа подачи реагентов, количества и типа противоиона-осадителя, температуры и времени на процесс осаждения, состав и морфологию прекурсоров.

Предложено два подхода к синтезу: 1) прекурсоры гранатов Y_3 Fe₅O₁₂, $Y_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$ получены двухстадийным осаждением: сначала в контакт с полуторным молярным избытком анионита в ОН-форме приводится раствор соли иттрия в течение 20 мин, а затем в систему добавляется раствор соли алюминия (железа или совместно железа с индием) и процесс ведут еще 10 мин; 2) синтез прекурсоров гранатов $Dy_3Fe_5O_{12}$ и $Gd_3Fe_5O_{12}$ следует осуществлять при капельной подаче смеси исходных растворов к полуторному молярному избытку анионита в СО₃-форме. Найденные условия анионообменного осаждения с использованием анионитов обеспечивают практически полный (не менее 98 %) переход ионов прекурсоров, Определено, частицы металлов осадок. что анионообменным синтезом, однородны по составу вплоть до субмикронного уровня и соответствуют стехиометрии фазы конечного продукта (граната).

На основании результатов комплексного анализа проведен подбор температурно-временных режимов образования гранатов. По данным РФА, кристаллизация гранатов происходила при температурах 700-900 °C, которые существенно ниже температур (1100-1300 °C) образования гранатов по сравнению с традиционным твердофазным синтезом. Это можно объяснить тем, что при синтезе сложных оксидов анионообменным методом в прекурсорах достигается смешение компонентов на молекулярном уровне, что обеспечивает формирование гомогенных по структуре и составу продуктов. По данным электронно-микроскопического исследования, частицы полученных гранатов имеют средние размеры порядка 100 нм.

Изучены магнитооптические свойства синтезированных гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$ и $Dy_3Fe_5O_{12}$ методом магнитного кругового дихроизма. Полученные зависимости МКД (магнитный круговой дихроизм) свидетельствуют о полном соответствии магнитных свойств синтезированных наночастиц свойствам массивных монокристаллов.

<u>Проект № 17-45-240759 (грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u> Изучение взаимодействия водных растворов нано и субмикронных частиц сульфидов золота, платины и палладия с сульфидными и оксидными минералами.

Руководитель: к.х.н. А.С. Романченко

№ гос.рег. AAAA-A17-117051840077-3

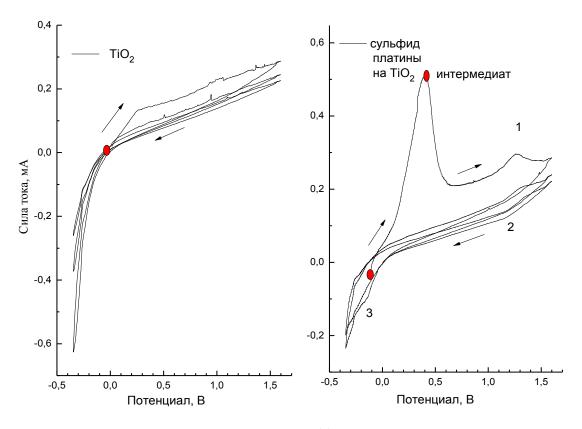
В ходе выполнения работ по проекту были отработаны методики синтеза и синтезированы стабильные золи золота, платины, палладия, различного состава, содержащие либо металлические, либо сульфидные наночастицы. В качестве восстановителей использовались растворы сульфида, цитрата, борогидрида натрия и формальдегид. Размер и морфология полученных наночастиц изучены методами атомно-силовой и просвечивающей микроскопии. Также изучен характер покрытия, формируемого на поверхностях высоко ориентированного пиролитического графита $(BO\Pi\Gamma)$ и ряда оксидов $(TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, CuO)$ при их контакте с растворами, содержащими продукты, образующиеся на различных стадиях формирования (созревания и старения) золей. В случае всех трех металлов (Au, Pt и Pd) при осаждении продуктов сульфидного восстановления на поверхность пирографита наблюдается общая картина – интермедиаты образуют сетку или островки (толщина порядка нескольких нм) состоящие из нестехиометрического сульфида металла (по данным РФЭС и EXAFS). Такие структуры неустойчивы и под действием многих факторов распадаются с выделением элементной серы и металлических частиц с размерами порядка менее 10 нм. Из сформировавшихся золей осаждаются металлические, либо сульфидные (в зависимости от соотношения металл:сера) сферические частицы с размерами порядка 30-80 нм. По мере старения золей размер частиц, степень их агрегации и плотность покрытия возрастают.

Методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) изучены размеры частиц золей и кинетика роста и формирования частиц и агрегатов в растворах. Показано, что для сульфидного восстановления платины, как и в случае золота, нуклеация может протекать в крупных «плотных каплях», в которых накапливается достаточно кластерного вещества и за счет флуктуаций концентрации образуется твердая фаза.

С помощью РФЭС показано, что продукты, образующиеся при сульфидном восстановлении H_2PtCl_6 и осажденные на поверхность пирографита и ряда оксидов, а также твердые осадки, выпавшие из раствора, даже по истечении нескольких суток после смешивания реагентов содержат значительную, хотя и уменьшающуюся со временем, долю четырехвалентной платины, по-видимому, связанной с серой. По мере «старения» гидрозолей на воздухе отношение атомных концентраций $[S]_{at}/[Pt]_{at}$ уменьшается до 2:1. 2p-спектрах серы доминирует полисульфидная форма, вклад моносульфидной компоненты практически отсутствует. В ряду изученных оксидов наибольшими сорбционными свойствами по отношению к продуктам сульфидного восстановления хлорокомплексаPt(IV) обладают оксиды Cu и Ti, тогда как на SiO_2 , γ - Al_2O_3 и α - Fe_2O_3 обнаруживаются лишь следовые количества

платинасодержащего продукта. Поверхностная концентрация палладия на ряде оксидов выше, чем платины, старение сульфидсодержащего продукта в большей степени по сравнению с платинасодержащей системой приводит к увеличению содержания металла.

Также были получены вольтамперные зависимости (рисунок) иммобилизованных продуктов на пирографите и диоксиде титана, выявлены пики, отвечающие реакциям окисления серы в составе интермедиатов и металлических наночастиц, показано заметное влияние характера подложки и стабилизирующего покрытия наночастиц.



нок - Вольтамперные зависимости TiO_2 (а) и иммобилизованных на нем продуктов взаимодействия $HPtCl_6$ с сульфидом натрия (соотношение реагентов S/Pt = 3) (б). Скорость развертки потенциала 20 мB/c, 22 °C.

Рису

<u>Проект № 16-43-243078 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u> Реакция Соногаширы между карбонилгалогенидами железа и пиридилацетиленами. Ожидаемый и аномальный пути протекания.

Руководитель к.х.н. В.В. Верпекин

№ гос. per.AAAA-A16-116111810014-9

Проект направлен на выявление закономерностей протекания реакции Соногаширы с участием циклопентадиенилкарбонилиодида железа и пиридилацетиленов.

Впервые показана возможность Pd/Cu-катализируемого пиридилэтинилирования карбонилгалогенидов переходных металлов. Разработаны методики синтеза 2- и 4-пиридилэтинильных комплексов железа, вольфрама и

молибдена, которые могут быть непосредственно использованы для исследований в области молекулярной электроники, нелинейной оптики и металлокомплексного катализа. Обнаружены условия и реагенты, приводящие к протеканию реакции сочетания Соногаширы между циклопентадиенилдикарбонилгалогенидами железа и 2-пиридилацетиленами по «аномальному» пути, образования гетеробиядерных FePd комплексов с мостиковыми 2-пиридилвинилиденовыми лигандами.

Впервые изучены редокс-свойства биядерных FePd 2-пиридилвинилиденовых комплексов. Строение и состав полученных в ходе работ соединений доказаны методами ИК и ЯМР спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализов.

<u>Проект № 16-33-00094</u> Синтез, установление строения и интерпретация ЯМР спектров новых адамантильных и трет-бутильных производных 1,3— 1,4— дигидроскинафталинов и их таутомерных форм

Руководитель к.х.н. И.В. Петерсон

№ гос. per.AAAA-A16-116021110026-1

Среди *тем*-алкилзамещенных производных дикетоформ 1,3- и 1,4-дигидроксинафталинов известно лишь об образовании посредством фотолиза 2-(трет.бутил)-2,3-дигидронафталин-1,4-диона.

В случае 1,4-дигидроксинафталина (**I**) установлено, что при его взаимодействии с трет.бутиловым спиртом (**t-Bu**) в CF_3COOH образуется 2-(трет.бутил)-2,3-дигидронафталин-1,4-дион (**II**). Реакциясоединения **II**с гидроксиламином в среде пиридина и метанола при нагревании приводит к образованию 2-(трет.бутил)-2,3-дигидронафталин-1-он-4-оксима (**III**).

1,3-дигидроксинафталин (**IV**)не вступает в реакцию С-алкилирования с **t-Bu** в CF₃COOH. Однако, при взаимодействии **IV** с **t-Bu**при нагревании в CH₃COOH: H_2SO_4 образуется смесь продуктов алкилирования, состоящая из кетонной [4-(трет.бутил)-2,4-дигидронафталин-1,3-дион (**V**)] и енольной [7-(трет.бутил)-1,3-дигидроксинафталин (**VI**)] форм. Получение оксима соединения **V** из данной реакционной смеси не представляется возможным.

Рисунок 1 - Схема синтеза соединений **II-III** и **V-VI**.

В результате проведенных исследований разработаны методики синтеза трет. бутильных дикетонных таутомеров 1,4- и 1,3-дигидроксинафталина. Строение подтверждено с помощью 1 H, 13 C и двумерной корреляционной ЯМР-спектроскопии.

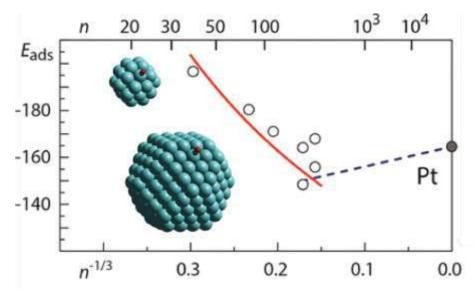
<u>Проект № 16-33-00578</u> Природа структурной чувствительности реакций разложения и окисления низших спиртов на платине

Руководитель к.х.н. С.С. Лалетина

№ гос. рег. AAAA-A16-116012610033-2

Работа выполнена совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Мюнхенским Техническим Университетом.

С помощью расчетов методом функционала плотности было изучено влияние размера наночастиц (НЧ) платины Pt_n (n = 38-260 атомов) на их адсорбционные свойства на примере чувствительной к структурным изменениям молекулы СО. Были найдены две противоположные зависимости энергии адсорбции СО от размера частицы: 1) для частиц с n<201 наблюдается резкое увеличение энергий адсорбции с уменьшением размера частицы, связанное со сдвигом вверх d-орбиталей переходного металла; 2) для частиц с n>201 плавный рост энергий адсорбции с увеличением размера частиц вплоть до бесконечной поверхности Pt(111) из-за увеличения расстояний Pt-Pt решетки. В случае Pt платины переход между этими двумя тенденциями найден в районе Pt платины переход между этими двумя определенных ранее для Pt палладия. Для объяснения зависимостей был предложен новый способ расчета координационных чисел атомов металла, учитывающий их вторую и третью координационную сферы.



Рассчитанные энергии адсорбции молекулы СО, E_{ads} (кДж/Моль), на кластерах Pt_n как функция от $n^{-1/3}$, где n — число атомов платины. Серой точкой показано значение энергии для бесконечной поверхности Pt(111).

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Институт организован Постановлениями Совета Министров РСФСР № 91 от 19.02.1980, Президиума АН № 315 от 20.03.1980, и Президиума СО АН № 452 от 12.12.1980. Приказом Федерального агентства научных организаций (ФАНО России) № 73 от 21.02.2016 реорганизован в форме присоединения к Федеральному бюджетному государственному научному учреждению «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) как обособленное подразделение. Осуществляет свою деятельность в соответствии с Уставом ФИЦ КНЦ СО РАН, утвержденным Приказом ФАНО России от 8 июля 2016 года № 384 и Положением об Институте химии и химической технологии СО РАН – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН, утвержденного Директором ФИЦ КНЦ СО РАН 01.08.2016 г.

Научно-методическое руководство деятельностью Института осуществляет РАН в части формирования программы развития Института, формирования государственного задания Институту на оказание государственных услуг (выполнение работ) и осуществления оценки научной деятельности Института.

Институт обладает квалифицированными научными и инженернотехническими кадрами. По состоянию на 01.01.2018 г. численность работников Института составляет 220 чел., в т.ч. 115 научных сотрудников, из них 15 докторов, 70 кандидатов наук. В аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН по специальностям Института обучается за счет бюджетных средств 8 аспирантов.

Институт проводит фундаментальные исследования в соответствии с утвержденным планом научно-исследовательских работ, включающим 5 базовых проектов, в рамках трех программ фундаментальных исследований СО РАН по Программам фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Проводимые работы соответствуют приоритетным направлениям науки, технологий и техники, перечню критических технологий РФ (Указ Президента РФ от 07.07.2011 г. № 899), тематика работ отвечает приоритетным направлениям Стратегии НТР РФ, утвержденной Указом Президента РФ от 1 декабря 2016 г. № 642.

І. Международное сотрудничество

В 2017 г. ИХХТ СО РАН сотрудничал со следующими зарубежными организациями:

- 1. Международное научное объединение (МНО) «Каталитическая переработка биомассы в ценные продукты» совместно с
 - Институтом исследования катализа и окружающей среды (IRCELYON) Лионского Университета Клода Бернара 1 (2, Avenue Albert Einstein, 69626, Villeurbanne Cedex, France),
 - Университетом Страсбурга (25, rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France)

- Институтом химии конденсированных материалов Университета г. Бордо (87, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 PESSAC cedex, France).
- Институтом катализа СО РАН им. Г.К. Борескова,
- Сибирским Федеральным Университетом,

Дата организации МНО и начала совместных работ -2012 год, соглашение о сотрудничестве заключено до 2020 г.

Координаторы от IRCELYON Университета Клода Бернара: доктор Катрин Пинель и доктор Ларо Дьякович

Координатор от Университета Бордо: доктор Сирил Амони

Координатор от Университета Страсбурга: доктор Анн-Сесиль Роже

Координаторы от БИК СО РАН: проф. О.Н. Мартьянов, проф. В.А. Садыков, проф. О.П. Таран

Координатор от ИХХТ СО РАН: проф. Б.Н. Кузнецов

Тематика совместных работ ИХХТ СО РАН и IRCELYON: создание новых каталитических методов переработки лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические вещества и функциональные полимеры.

В 2017 году в рамках МНО организованы 2 научные стажировки (20.02.2017-18.05.2017 и 11.12.2017-11.06.2018) совместного аспиранта ИХХТ СО РАН и IRCELYON в г. Лион для выполнения научных исследований. В декабре 2017 года сотрудники ИХХТ СО РАН примут участие в рабочем совещании МНО с устными докладами. Опубликовано: 6 совместных статей в зарубежных и российских журналах.

2. Договор о сотрудничестве с ООО "Хуа Шен Шимо" (КНР) от 08.11.2016 г. и Договор о выполнении научно-исследовательских работ с ООО "Хуа Шен Шимо" (Промышленный парк Наньшань, г. Хэган, пров. Хэйлунцзян, КНР) от 27.03.2017г. Окончание работ – декабрь 2017 г.

Руководитель с китайской стороны: Шань Юн Бао Руководитель от ИХХТ СО РАН: д.т.н. Парфенов О.Г.

Цель работ — определение режимов обработки угля с минимальными затратами энергии и реагентов для достижения содержания минеральных примесей в угле менее 1 % и определение оптимальных режимов удаления летучих углеводородов из угля. Получение гранул для экологически безопасного сжигания на открытом воздухе и в печных топках. Создание исследовательской лаборатории и демонстрационного стенда производительностью 250 кг.

Список сотрудников

Института химии и химической технологии CO PAH, выезжавших в загранкомандировки в 2017 г.

Nº Nº	Ф.И.О.	Должность, ученая степень	Страна, Организация	Сроки пребывания в коман- дировке
1.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора, д.х.н.	Индия, Институт химической технологии, Мумбаи	15.01-24.01
2.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	04.02-13.02
3.	Лутошкин М.А.	м.н.с. лаб. 2-1	Франция, Лионский институт каталитических исследований окружающей среды	20.02-18.05
4.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	01.03-15.03
5.	Гаврилов Ю.Ю.	вед. технолог, лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	15.03-31.03
6.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора, д.х.н.	Франция, Международный симпозиум по зеленой химии	15.05-20.05
7.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	31.05-28.06
8.	Гаврилов Ю.Ю.	вед. технолог, лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	31.05-28.06
9.	Селютин Г.Е.	в.н.с., лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	06.06-28.06
10.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора, д.х.н.	Италия, г. Габице Марэ 4-ая Международная конференция по катализу для возобновляемых ресурсов: топливо, энергия, химические продукты	02.09-10.09
11.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	06.09-27.09
12.	Селютин Г.Е.	в.н.с., лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	11.09-27.09
13.	Воробьев С.А.	н.с., лаб.2	Франция, г. Гренобль Европейская фабрика синхротронного излучения	15.10-26.10
14.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	18.10-08.11
15.	Селютин Г.Е.	в.н.с., лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	11.10-08.11
16.	Парфенов О.Г.	зав.лаб. 7, д.т.н.	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	15.11-13.12
17.	Селютин Г.Е.	в.н.с., лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	15.11-06.12

18.	Закиров Р.А.	м.н.с. лаб.7	Китай, Провинция Хэйлудзян ООО "Хуа Шен Шимо"	15.11-13.12
19.	Лутошкин М.А.	м.н.с. лаб. 2-1	Франция, Лионский институт исследования катализа и окружающей среды	11.12-11.06
20.	Кузнецов Б.Н.	зам.директора, д.х.н.	Франция, Университет Клода Бернара 1, Лион	16.12-21.12
21.	Мирошникова А.В.	м.н.с. лаб. 2-1	Франция, Университет Клода Бернара 1, Лион	10.12-21.12
22.	Пестунов А.В.	м.н.с. лаб. 2-1	Франция, Университет Клода Бернара 1, Лион	10.12-21.12

II. Связи с отраслевой и вузовской наукой

Договоры о сотрудничестве с ВУЗами

- 1. Договор о творческом сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ГОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева» от 05.06.2007 г.
- 2. Договор о научно-техническом сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ФГОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет» от 01.10.2007г.
- 3. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН иИнститутом цветных металлов и материаловедения Сибирского Федерального университета № 1015/09 от 15.04.2009 г.
- 4. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ФГОУ ВПО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий» от 03.11.2010 г.
- 5. Договор о научном сотрудничестве между Красноярским Государственным Медицинским Университетом (КрасГМУ) им. проф. Войно-Ясенецкого и ИХХТ СО РАН от 12.02.2013 г.

Научно-образовательные центры

1. НОЦ «Поверхностные явления в переработке сырья цветных, редких и благородных металлов и создании новых материалов на их основе» совместно с ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», рук.чл.-корр. РАН Г.Л.Пашков, д.х.н. Ю.Л. Михлин, д.х.н. В.И. Кузьмин.

НОЦ организован в ИХХТ СО РАН в 2009 г. с участием Института цветных металлов и материаловедения и Института нефти и газа Сибирского федерального университета.

Направленность научных исследований НОЦ соответствует тематике работ, лаборатории гидрометаллургических процессов по приоритетному направлению ФНИ V.46. «Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих

металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами», а именно: по проекту V.46.1.1, руководитель: д.х.н. В.И. Кузьмин.

В области интеграции науки и образования проводилась подготовка аспирантов ФИЦ КНЦ СО РАН, магистров и бакалавров СФУ под руководством профессоров, чл.-корр. РАН Пашкова Г.Л., д.х.н. Сайковой С.В., д.х.н. Белоусовой Н.В., д.х.н. Михлина Ю.Л., д.х.н. Кузнецова П.Н., к.х.н. Обуховой А.В., к.х.н. Пантелеевой М.В..

Выполнены и успешно защищены дипломные работы бакалавров Института нефти и газа СФУ: Головиным Е.А., Ловцевич О.В. Студентка Каскевич Е.С. 2-ой год обучается в магистратуре (руководитель: д.х.н. Кузнецов П.Н.).

В очной аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН продолжают обучение Карасев С.В., Евсевская Н.П., Коробейников А.И.; в 2017 году поступила в очную аспирантуру Еремина А.Д.

Научно-производственное сотрудничество осуществляется между НОЦ и ОАО «Красноярский завод цветных металлов и золота им. В.Н. Гулидова», Горно-химический комбинат (г. Железногорск).

2. НОЦ «Микросферические, наноструктурированные функциональные материалы в процессах добычи и переработки нефти и газа»

Сибирский федеральный университет (СФУ): Институт нефти и газа, Институт фундаментальной подготовки, Красноярский региональный центр коллективного пользования $CO\ PAH$

Руководитель: Аншиц А.Г., д.х.н., профессор

Штат НОЦ (количество привлекаемых преподавателей академической организации - 19 и преподавателей СФУ - 18) - 37 чел.

Специальности: 02.00.03 – органическая химия, 02.00.04 – физическая химия, 05.17.07 – химическая технология топлив и энергоемких материалов, 05.17.01 – технология неорганических веществ, 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, 25.00.17 – разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений.

Специалитет (для студентов): 130503.65 - разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений, 240403.65 - химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов, 280201.65 — охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, 280202.65 — инженерная защита окружающей среды.

Специализация (для магистрантов): Научные основы новых высокотехнологических, экологически безопасных процессов добычи и глубокой переработки нефти и газа, методов контроля качества нефтепродуктов

Количество специализирующихся студентов - 40

Базовые кафедры

1. Базовая кафедра «Композиционные материалы и физикохимия металлургических процессов»

Сибирский Федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель:Рубайло А.И., д.х.н., профессор

Специальность, специализация – *физическая химия, физические методы исследования, материаловедение*

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 3

Количество преподавателей из СФУ: 8

Количество специализирующихся студентов – 15-20

2. Базовая кафедра аналитической и органической химии

Сибирский федеральный университет: Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Кузнецов Б.Н., д.х.н., профессор

Специальность: химия

Специализации: аналитическая химия, органическая химия

Количество преподавателей из ИХХТ CO РАН: 5

Количество преподавателей из СФУ: 12

Количество специализирующихся студентов: 40-45

3. Отделение кафедры обогащения полезных ископаемыхИнститута цветных металлов и материаловедения СФУ в ИХХТ СО РАН

Сибирский федеральный университет: Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Брагин В.И., д.т.н., профессор

Специальность: обогащение полезных ископаемых

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 2

Количество преподавателей из СФУ: 10

Количество специализирующихся студентов: 4-5 в год

4. Филиал кафедры химической технологии древесины $Cu\delta\Gamma V$ им. $M.\Phi.$

Решетнева

Руководитель: Кузнецов Б.Н., д.х.н., профессор

Специальность: химическая технология и биотехнология

Специализация: химическая технология переработки древесины

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 1

Количество преподавателей из СибГТУ: 2

Количество специализирующихся студентов: 4-6 в год

5. Отделение кафедры "Металлургия цветных металлов" Института цветных металлов и материаловедения СФУ в ИХХТ СО РАН

Сибирский федеральный университет:Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Пашков Г.Л. чл.-корр. РАН

Специальность, специализация: металлургия цветных металлов, металлургия техногенных и вторичных ресурсов

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 1

Количество преподавателей из СФУ: 6

Количество специализирующихся студентов: 10-15 в год

Совместные научные лаборатории

1. Лаборатория микросферических функциональных материалов

Сибирский Федеральный университет: Институт фундаментальной подготовки Руководитель: Аншиц А.Г., д.х.н., профессор

Основные направления исследований: физикохимия и технология получения функциональных материалов на основе микросфер энергетических зол.

Количество студентов и аспирантов, принимающих участие в работе: 6

2. Совместная лаборатория с Красноярским государственным медицинским университетом им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого (договор от 07.05.2014 г.)

Сведения об исследователях, осуществляющих преподавательскую деятельность на базовых и других кафедрах высших учебных заведений

№	Ф.И.О.	ВУЗ, должность	деятельность
п/п			
1.	Андриевский А.П.,	профессор кафедры	чтение лекций
	B.H.C.	подземной разработки	
		месторождений	
		ИГДГиГСФУ	
2.	Аншиц А.Г., зав.	зав. кафедрой химии ИФП	руководитель НОЦ ИХХТ
	лаб. №2-2	СФУ	CO PAH
			«Микросферические,
			наноструктурированные
			функциональные материалы
			в процессах добычи и
			переработки нефти и газа»
3.	Белоусов О.В., с.н.с.	доцент кафедры	чтение лекций
		аналитической и	Термодинамика и кинетика
		органической химии	
		СФУИЦМиМ	
4.	Брагин В.И., в.н.с.	СФУ, ИЦМиМ	Руководитель отделения
		заведующий кафедрой	кафедры обогащения
		обогащения полезных	полезных ископаемых
		ископаемых	Института цветных
			металлов и
			материаловедения СФУ в

			ИХХТ СО РАН
5.	Бурмакина Г.В., г.н.с.	профессор кафедры аналитической и органической химии СФУИЦМиМ	лекции по курсу «Актуальные задачи современной химии» - магистратура, «Современная химия и химическая безопасность» - специалитет
6.	Вашлаев И.И., с.н.с.	доцент кафедры горных машин и комплексов СФУИГДГиГ	чтение лекций
7.	Калякин С.Н., с.н.с.	доцент кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	курс лекций: Ведение в химию окружающей среды, Химия окружающей среды, специалитет; Сорбционно-спектроскопические методы анализа, Химические сенсоры, магистратура, научный руководитель аспиранта КНЦ СО РАН
8.	Корниенко Г.В., с.н.с.	доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота и экологической безопасности производства СибГУим.Решетнева	чтение лекций и лабораторный практикум по курсам «Технология основных производств», «Рекуперация вторичных материалов промышленности»; руководство курсового и дипломного проектирования
9.	Кузнецов Б.Н., зав.лаб. 2-1	зав. кафедрой аналитической и органической химии СФУИЦМиМ; профессор СибГАУ	руководитель базовой кафедры аналитической и органической химии СФУ ИЦМиМ в ИХХТ СО РАН, научный руководитель аспирантов КНЦ СО РАН
10.	Кузнецов П.Н., в.н.с.	профессор СибГАУ	«Технология синтетического жидкого топлива» (лекции, практические занятия), 4 курс, бакалавриат
	Кузнецова С.А., г.н.с.	профессор кафедры аналитической и органической химии СФУИЦМиМ	чтение лекций по курсу «Химия и технология древесины»
	Кузьмин В.И., зав.лаб. 2	доцент кафедры физической и неорганической химии СФУИЦМиМ	руководство работой студентов и аспирантов
13.	Михайлов А.Г., зав. лаб. 1	профессор кафедры открытых горных	чтение лекций

		работСФУИГДГиГ	
14.	Михлин Ю.Л., г.н.с.	ФИЦ КНЦ СО РАН	научный руководитель аспирантов КНЦ СО РАН, руководитель НОЦ «Поверхностные явления в процессах переработки сырья цветных, редких и благородных металлов и создании новых материалов на их основе» СФУ ИЦМиМ
15.	Обухова А.В., н.с.	доцент,Институт нефти и газа СФУ	«Основы гетерогенного катализа и производства катализаторов» (лекции, практические и лабораторные занятия), бакалавриат, 3 курс. «Промышленный катализ» (лекции, практические и лабораторные занятия), магистратура, 1 курс
16.	Рубайло А.И., зав. лаб. 2-6	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	чтение лекций, руководитель базовой кафедры «Композиционные материалы и физикохимия металлургических процессов» ИЦМиМ СФУ в ИХХТ СО РАН
17.	Тарабанько В.Е., зав.лаб. 2-4	профессор кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов Института нефти и газа СФУ	курс лекций по физической и коллоидной химии, практические и лабораторные занятия
18.	Усманова Н.Ф., н.с.	доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СФУ	чтение лекций
19.	Черняк М.Ю., с.н.с.	доцент кафедры экспериментальной физики и инновационных технологий СФУ	курс лекций Промышленные технологии и инновации.
20.	Чесноков Н.В., директор ИХХТ СО РАН	профессор кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	чтение лекций, научный руководитель аспиранта КНЦ СО РАН
21.	Шарыпов В.И., в.н.с.	доцент кафедры аналитической и органической химии ИЦМиМ СФУ	чтение лекций
22.	Шор Е.А., ученый секретарь ИХХТ СО РАН, с.н.с.	доцент кафедры физической и неорганической химии ИЦМиМ СФУ	руководство курсовыми и дипломными работами

III. Связи с научно-исследовательскими институтами

Институт имеет научные контакты и выполняет совместные исследования со следующими *институтами Сибирского отделения РАН*

- Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт горного дела (ИГД СО РАН, г. Новосибирск)
- Институтом прикладной и теоретической механики им. С.А. Христиановича (ИПТМ СО РАН г. Новосибирск)
- Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт вычислительной математики и математической геофизики (ИВМиМГ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука (ИНГГ СО РАН, г. Новосибирск)
- Новосибирский институт органической химии (НИОХ СО РАН г. Новосибирск)
- Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе (ИТ СО РАН, г. Новосибирск)
- Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского (ИрИХ СО РАН, г. Иркутск)
- Институтом геохимии им А.П.Виноградова (ИГХ СО РАН, г. Иркутск)
- Лимнологический институт (ЛИН СО РАН, г. Иркутск)
- Институт природных ресурсов, экологии и криологии (ИПРЭК СО РАН. г. Чита)
- Институт проблем переработки углеводородов (ИППУ СО РАН, г. Омск)
- Геологическим Институтом (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ)
- Байкальским Институтом природопользования (БИП СО РАН, г. Улан-Удэ)
- Федеральный исследовательский центр угля и углехимии(ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово)
- Институт проблем нефти и газа (ИПНГ СО РАН, г. Якутск)
- Институт геологии алмаза и благородных металлов (ИГАБМ СО РАН, г. Якутск)
- Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов (ТувИКОПР СО РАН, г. Кызыл)
- Институт химии нефти (ИХН СО РАН, г. Томск)

Институтами РАН

- Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН, г. Москва)
- Институт элементоорганических соединений (ИНЭОС, г. Москва)
- Институт физической химии (ИФХ РАН, г. Москва)
- Институт проблем комплексного освоения недр (ИПКОН РАН, г. Москва)
- Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН, г. Москва)

Институтами Уральского отделения РАН

- Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого (ИГиГ, г. Екатеринбург)
- Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского (ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург)
- Институт экологии растений и животных (г. Екатеринбург)
- Институт химии твердого тела (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)
- Институт биологии (ИБ КомиНЦУрО РАН, г. Сыктывкар)
- Институт геологии (ИГ КомиНЦУрО РАН, г. Сыктывкар)

Институтами Дальневосточного отделения РАН

- Дальневосточный геологический институт (ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток)
- Институтом химии (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток)
- Институт вулканологии и сейсмологии (ИВиС ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский)
- Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина (ИТиГ, г. Хабаровск)
- Институт геологии и природопользования (ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск)
- Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт (СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан)

Организациями Министерства здравоохранения РФ

• Гематологический научный центр (г. Москва)

IV.Связи с промышленными предприятиями

Институт продолжает тесное взаимодействие с предприятиями профильных для Института отраслей промышленности, такими, как

- ОК «РУСАЛ» (г. Красноярск)
- ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова»
- ФГУП «Горно-химический комбинат» (г. Железногорск)
- ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского»
- ООО «Сибцветметниипроект» (г. Красноярск)

- ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод» (г. Ачинск)
- ООО «ТриАркМайнинг» (г. Москва)

V. Деятельность Ученого Совета Института

Состав Ученого Совета Института утвержден Постановлениями СО РАН № 246 от 28.06.2012 г. и №16 от 24.01.2013 г., включает 18 человек. Состав Ученого Совета переизбран на Общем собрании научных работников 19 октября 2017 г. на срок полномочий директора Института (до апреля 2022 г.). В новый состав Совета вошли д.х.н. Левданский В.А. и к.х.н. Калякин С.Н., выбыли чл.-корр. РАН Пашков Г.Л. (в связи с кончиной) и к.х.н. Шарыпов В.И.

В 2017 г. проведено 9 заседаний Совета. На заседаниях совета рассматривались следующие основные вопросы:

- Рекомендация кандидатур и выступления кандидатов на должность директора ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН
- Перевыборы Ученого Совета Института
- Утверждение планов НИР Института
- Рассмотрение и утверждение отчетов о НИР по программам фундаментальных исследований СО РАН, по проектам Комплексной программы СО РАН
- Утверждение годового отчета Института
- Выдвижение работ сотрудников Института на конкурсы и премии различного уровня
- Утверждение тем диссертационных работ аспирантов поступления 2017 г.
- Научные доклады в связи с представлением докторских диссертаций, избранием на научную должность и др.

VI. Научные школы

Научная школа «Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья»

Основоположник научной школы Геннадий Леонидович Пашков, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР (1985 г.) и премии правительства Российской Федерации в области науки и техники (2008 г.), известный ученый в области цветной металлургии, физикохимии, технологии неорганических веществ, ушел из жизни 22 сентября 2017 года.

Возглавляемая им Научная школа, имеет статус Ведущей научной школы (ВНШ) Российской Федерации и дважды в 2006 и 2008 г.г. (НШ-5487.2006.3 и НШ-2149.2008.3) исследования, проводимые участниками ВНШ, были поддержаны Грантами Президента РФ.

Основные направления научных исследований ВНШ: изучение физикохимических явлений на межфазных границах и гетерофазных химических превращений, развитие научных основ процессов нового технологического уровня переработки полиметаллического минерального сырья. Научные исследования проводились в рамках приоритетного направления 46 «Физико-химические основы рационального природо-пользования и охраны окружающей среды на базе принципов "зеленой химии" и высокоэффективных каталитических систем, создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами» Программы ПФНИ ГАН.

Научными руководителями направлений школы являются: заведующий лабораторией гидрометаллургических процессов, доктор химических наук, лауреат премии правительства Российской Федерации в области науки и техники (2008 г.) Кузьмин Владимир Иванович и главный научный сотрудник, доктор химических наук, профессор Михлин Юрий Леонидович, доктор химических наук, профессор Кузнецов Петр Николаевич.

За время работы ВНШ направления исследований, проводимых учеными лаборатории: чл.-корр. РАН Г.Л. Пашковым, д.х.н. В.И. Кузьминым, д.х.н. Ю.Л. Михлиным, д.х.н. П.Н. Кузнецовым поддержаны государственными контрактами по федеральным целевым программам (2008 г.; 2009-2011 г.г.; 2013 г., 2014-2015 г.г.), соглашением с Минобрнауки РФ № 8580 (2012-2013 г.г.), грантом РНФ (2014-2016 г.г.). Научные исследования молодых учёных, работающих в составе ВНШ, отмечены грантами Президента РФ: к.х.н. А.С. Романченко (№ МК-5193.2011.5; 2011 -2012 г.г.) и к.х.н. М.Н. Лихацкий (№ МК-6489.2014.5; 2014-2015 г. г.), а также грантами РФФИ: к.х.н. Р.В. Борисов (№ НК 14-03-31075/14; 2014-2015 г.г.); Е.В. Пикурова (№ 16-33-00043мол_а; 2016-2017 г.г.), к.х.н. А.С. Романченко (РФФИ-ККФПНиНТД № 17-45-240759р а; 2017-2018 г.г.).

В рамках Научной школы проводились научно-исследовательские работы Научно-образовательного центра «Поверхностные явления в процессах переработки сырья цветных, редких и благородных металлов и создания новых материалов на их основе» (НОЦ «Поверхностные явления») с кафедрами Института цветных металлов и материаловедения СФУ (www.icct.ru/node/98).

VII. Конференции, научные семинары, школы

— **IX** международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы», соорганизатором которого традиционно выступает Институт, проведен в Красноярске 12-15 сентября 2017 года. В Конгрессе участвовали 750 специалистов из 174 компаний 24 стран мира, среди докладчиков - 8 академиков РАН, 70 докторов и кандидатов наук, более 40 аспирантов. Сопредседателем Конгресса, инициатором и председателем XI-ой Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов», проводимой в рамках Конгресса, был Советник РАН, руководитель ИХХТ СО РАН(с 1990 по 2010год) Геннадий Леонидович Пашков. На Конгрессе был подготовлен и проведен Симпозиум, посвящённый празднованию юбилея академика

Анатолия Ивановича Холькина (бывшего директора ИХХТ СО РАН, в настоящее время сотрудника ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва). В научной секции Симпозиума приняли участие более 90 человек: ученые, специалисты промышленных предприятий, студенты и аспиранты ВУЗов, в том числе СФУ, а также сотрудники ИХХТ СО РАН - коллеги, работавшие вместе с А.И. Холькиным в ИХХТ в первые годы создания Института. С научными докладами выступили: А.И. Холькин, академик Н.З. Ляхов (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск), чл-корр. РАН В.К. Иванов (ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва); д.х.н., профессор Ю.М. Юхин (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск), д.х.н. В.И. Кузьмин (ИХХТ СО РАН). Работа ХІ Конференции «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» была организована в двух тематических секциях: «Металлургия цветных и редких металлов» и «Металлургия благородных металлов»; было зарегистрировано более 100 участников – ученых и специалистов научно-исследовательских институтов и предприятий Казахстана, Урала, Сибири, представители Норникеля, Гипроникеля, ЗАО «Полюс» и др., сотрудники ФИЦ КНЦ СО РАН, аспиранты и студенты ВУЗов. Рассмотрены и обсуждены актуальные вопросы, касающиеся фундаментальных исследований в области термодинамики и кинетики гетерогенных процессов и поверхностных явлений; пирометаллургические и гидрометаллургические процессы, аффинаж платиновых металлов; биотехнологические процессы; физико-химическое материаловедение; металлургии проблемы экологии. Заслушаны развитие И доклады усовершенствованию действующих технологий и создания новых, использования современного оборудования на действующих предприятиях страны, конечной целью которых является улучшение экологии и создание материалов и изделий высокого качества. В рамках конференции проведена молодежная секция (на секции «Металлургия благородных металлов» из 17 докладов – 8 сделаны молодыми учеными и специалистами, на секции «Металлургия цветных и редких металлов» – из 24 докладов 11 – докладчики в возрасте до 35 лет).

- **Ежегодная конференция-конкурс работ молодых ученых Института** прошла 1 марта 2017 года. Победителями признаны:
- аспирант лаборатории гидрометаллургических процессов Н.П. Евсевская с докладом «Новый подход к синтезу феррит-граната диспрозия $Dy_3Fe_5O_{12}$ » (научный руководитель чл.-корр. Г.Л. Пашков);
- н.с. лаборатории процессов синтеза и превращения углеводородов к.х.н. Ю.Н. Маляр с докладом «Получение композитов диацетата бетулина с арабиногалактаном методом микроволновой обработки» (научный руководитель д.х.н. С.А. Кузнецова);
- м.н.с. лаборатории каталитической химии угля и биомассы А.С. Казаченко с докладом «Изучение процесса сульфатирования этаноллигнина, выделенного из древесины пихты» (научный руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов).
- В Институте работают постоянно действующие научные семинары:
- «Горно-обогатительный семинар», руководитель: д.т.н. А.Г. Михайлов
- «Химико-металлургический семинар», руководитель: д.х.н. В.И. Кузьмин

- «Химия природного органического сырья», руководитель: д.х.н. Б.Н. Кузнецов
- «Физико-химия микро- и наноструктурированных материалов», руководитель: д.х.н. А.Г. Аншиц
- «Физическая химия, методы исследования и анализа»,
 руководитель: д.х.н. А.И. Рубайло

На семинарах рассматриваются материалы статей, подготовленных к опубликованию, представляются к защите кандидатские диссертации, обсуждаются основные задания к плану НИР Института, отчеты по НИР, заслушиваются результаты исследований ведущих сотрудников, отчеты аспирантов по выполнению индивидуальных планов.

VIII. Аспирантура

Обучение аспирантов осуществляется на основании лицензии на осуществление образовательной деятельности № 2361 от 30 августа 2016 года, выданной ФИЦ КНЦ СО РАН.

В 2017 г. в аспирантуруФИЦ КНЦ СО РАН на обучение по специальностям Института принято 2 человека на бюджетные места (1 — по направлению подготовки «химические науки» (04.06.01) и 1 — по направлению подготовки «химическая технология» (18.06.01).

На конец отчетного года в аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН обучалось всего 8 человек по направлениям подготовки «химические науки» - 04.06.01 (5 человек) и химическая технология» - 18.06.01 (3 человека).

ІХ. Деятельность диссертационного совета

Совет по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 003.075.05 создан на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», утвержден приказом Минобрнауки России № 47/нк от 30 января 2017 года. Приказом Минобрнауки России от 26 января 2018 года № 92/нк внесены изменения в состав диссертационного совета.

Диссертационному совету разрешено принимать к защите диссертации по специальности 02.00.04 — «физическая химия» по химическим наукам; по специальности 05.17.01 — «технология неорганических веществ» по химическим наукам; по специальности 05.17.07 — «химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» по химическим наукам.

За прошедший год проведено 12 заседаний совета, защищены 1 диссертация на соискание ученой степени доктора наук и 3 диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. Принята к рассмотрению 1 диссертация на соискания ученой степени кандидата наук.

Краткий анализ диссертаций, рассмотренных Советом в течение отчетного года:

Лавренов А.В. Диссертация «Физико-химические аспекты формирования катализаторов на основе борат- и сульфатсодержащих оксидов алюминия и циркония для процессов получения экологически чистых моторных топлив и легких алкенов», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям: 02.00.04 — физическая химия и 05.17.07 — химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, выполнена в лаборатории каталитических превращений углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск.

Диссертация Лавренова А.В. является законченной научно-квалификационной работой. Автором разработаны научные основы приготовления кислотных и полифункциональных катализаторов на основе борат- и сульфатсодержащих оксидов алюминия и циркония для процессов получения компонентов экологически чистых моторных топлив и легких алкенов. Лавреновым А.В. разработана научная концепция создания кислотных и полифункциональных катализаторов на основе борат- и сульфатсодержащих оксидов алюминия и циркония, в рамках которой установлено влияние химического состава, условий приготовления катализаторов каталитические свойства, изменение удельной поверхности, пористости, фазового состава, кислотных свойств поверхности. Предложенные катализаторы на основе и сульфатсодержащих оксидов алюминия и циркония могут быть боратиспользованы для создания новых технологий получения компонентов экологически чистых моторных топлив и легких алкенов.

Казаченко А.С. Диссертация «Синтез и физико-химическое исследование функциональных полимеров на основе сульфатов арабиногалактана и микрокристаллической целлюлозы», представленная на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 — физическая химия, выполнена в лаборатории каталитической химии угля и биомассы Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертация Казаченко А.С. является законченной научно-квалификационной работой. Автором выполнено физико-химическое исследование строения и свойств полученных новыми методами функциональных полимеров на основе сульфатов арабиногалактана микрокристаллической целлюлозы. Разработаны И экологически безопасные методы сульфатов арабиногалактана синтеза И микрокристаллической целлюлозы.

Чистяченко Ю.С. Диссертация «Получение и физико-химическое исследование свойств твердых дисперсий липофильных низкомолекулярных органических веществ с гидрофильными полимерами», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия выполнена в группе механохимии органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск.

Ю.С. Диссертация Чистяченко является законченной научноквалификационной работой. Автором предложены методы синтеза и выполнены физико-химические исследования супрамолекулярных образований, включающих арабиногалактан, гидроксиэтилкрахмал и поливинилпирролидон с лекарственными веществами албендазолом, фенбендазолом, ацетилсалициловой и салициловой кислотами. Доказана эффективность твердофазного механохимического синтеза твердых дисперсий малорастворимых низкомолекулярных лекарственных веществ албендазола, фенбендазола, ацетилсалициловой и салициловой кислот с гидрофильными полимерами наибольшего ДЛЯ достижения увеличения растворимости лекарственных веществ.

Михайлова Е.С. Диссертация «Исследование очистки сырого каменноугольного бензола методом озонолиза», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 — химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ выполнена в лаборатории катализа в углехимии Института углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Кемерово.

Диссертация Михайловой Е.С. является законченной научноквалификационной работой. Автором разработан новый безводородный способ очистки сырого каменноугольного бензола от сернистых и непредельных соединений, включающий их предварительное окисление озоном с последующим сорбционным извлечением продуктов, доказана возможность повышения эффективности процесса за счет сочетания каталитического озонолиза и адсорбционной очистки.

Находится на рассмотрении диссертационная работа Федоровой Е.Д. «Катализаторы гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций на основе анион-модифицированного оксида алюминия», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.07 — химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Х. Деятельность Совета молодых ученых

Состав Совета молодых ученых института (избран 14 июня 2016 г. на общем собрании молодых ученых): председатель Совета: к.х.н., с.н.с. Петерсон Иван Викторович; секретарь Совета: к.х.н., н.с. Обухова Анастасия Валерьевна; члены Совета: к.х.н., с.н.с. Кузьмин Дмитрий Владимирович; к.х.н., н.с. Левданский Александр Владимирович; к.х.н., н.с. Маляр Юрий Николаевич.

1 марта 2017 г. СМУ была организована и проведена конференции молодых ученых ИХХТ СО РАН. Координировано участие молодых ученых-победителей конференции ИХХТ СО РАН в конкурсе-конференции КНЦ СО РАН.

В течение 2017 года молодые ученые совместно с представителями институтов ФИЦ КНЦ СО РАН и ВУЗов Красноярска приняли участие в организации и проведении следующих научных и научно-популярных мероприятий:

- «Дни науки в Красноярском крае»;
- Всероссийский фестиваль науки «NAUKA 0+»;
- Выездная конференция молодых ученых в республике Хакасии на научной базе ОЭП «Ширинский».

Члены СМУ принимали участие в работе жилищной комиссии Института.

СМУ Института оказывал содействие молодым ученым при подготовке документации на гранты Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности. Молодые ученые Института принимали участие в спартакиаде трудовых коллективов Красноярского научного центра и Октябрьского района г. Красноярска.

Председатель СМУ принял участие во «Всероссийском съезде советов молодых учёных (Санкт-Петербург, декабрь 2017 г.).

Смета расходов СМУ в 2017 г. составила 100 000 рублей. Из этих средств были частично оплачены командировочные расходные молодым ученым и закуплены канцелярские принадлежности.

XI. Состояние приборного парка

В институте работают приборы и оборудование:

- фотоэлектронный спектрометр UNI-SPECS (SPECS, Германия);
- хроматографический анализатор HCNS-0 EA 1112 (Flash, США);
- ИК Фурье-спектрометр Tensor 27 с микроскопом Hyperion-1000 (Bruker, Германия);
- спектрофотометрические анализаторы растворов CA-2/1 и CA-2/2 (ИОА СО РАН, г. Томск);
 - AAS-спектрометр A Analist 400 (Perkin Elmer, США);
 - атомно-абсорбционный спектрометр contrAA700 (Analytic Yena, Германия);
 - прибор Сорбтомер 4.4М (ИК СО РАН, г. Новосибирск);
 - анализатор частиц Анализетте-22 МикроТек (Fritsch, Германия);
- проточная каталитическая установка со встроенным хроматографическим анализатором Bl-CATflow 4.2(A) и дополнительным блоком подготовки потоков газовых смесей Bl-GASflow (ИК СО РАН, г. Новосибирск);
 - плазмохимический стенд (ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск);
 - газовый хроматограф Varian-450 (Varian, США);
 - жидкостной микроколоночный хроматограф Милихром A-02 (ЭкоНова, г. Новосибирск);
 - газовый хроматограф 7890 A Series GC (Agilent, США);
 - вибрационный вискозиметр «Реокинетика 2М» (ИХН СО РАН, Томск);
 - высокотемпературный лабораторный реактор с перемешиванием (Autoclave Engineers, США);
 - система для определения площади поверхности и измерения пористости твердых материалов ASAP 2020 (Micromeritics, США);
 - аналитический комплекс на базе высокоэффективного жидкостного хроматографа Милихром A-02 (по программе «Импортозамещение»)

- В рамках соглашения с Красноярским региональным центром коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН (КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН) сотрудники имеют доступ и выполняют исследования на следующих приборах и оборудовании:
- рентгеновский порошковый дифрактометр D8 ADVANCE с температурной приставкой (Bruker, Германия);
 - ЯМР спектрометр AVANCE 200 DPX с томографической приставкой ¹H MICRO (Bruker, Германия);
 - Раман-спектрометр T64000 (Horiba Jobin Yvon, Франция);
 - рентгено-флуоресцентный спектрометр S 4 Pioneer (Bruker, Германия);
 - прибор синхронного термического анализа STA 449 «Jupiter» с газоанализатором QMS 403 CF (NETZSCH, Германия);
 - система капиллярного электрофореза с MS-газоанализатором (Agilent, США);
 - монокристальный рентгеновский дифрактометр Smart Apex II CCD System (Bruker, Германия);
 - ЭПР Фурье-спектрометр Elexsys E580 (Bruker, Германия);
 - ЯМР спектрометр AVANCE 600 (Bruker, Германия);
 - хроматомасс-спектрометр с тройным квадруполем 7000A GS/MS (Agilent, США);
 - настольный электронный микроскоп SEM TM-3000 (Hitachi, Япония);
 - прибор лазерной вспышки LFA 427/3/G (NETZSCH, Германии);
 - сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония);
 - просвечивающий электронный микроскоп HT7700 (Hitachi, Япония);
 - электронный микроскоп Hitachi SU3500/Model3500 SEM (Hitachi, Япония);
 - прибор STA 449 F1 «Jupiter» (NETZSCH, Германия);
 - вакуумный ИК Фурье-спектрометр Vertex 80 (Bruker, Германия).

В рамках программы развития ФИЦ КНЦ СО РАН в 2017 году приобретены и введены в эксплуатацию:

- спектрофотометр UV-Vis-NIR 3600 Shimadzu (Shimadzu, Япония);
- ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 (Shimadzu, Япония);
- мультидетекторная система гель-проникающей хроматографии Agilent 1260 Infinity MDS (Agilent Technologies, USA).

XII. Рекламная и выставочная деятельность

ИХХТ СО РАН активно участвует в постоянно действующих выставках СО РАН и Красноярского научного центра СО РАН. В частности, к 60-летию СО РАН в 2017 г. обновлена экспозиция Постоянно действующей выставки СО РАН в г. Новосибирске. В настоящий момент экспозиция ИХХТ СО РАН включает следующие разработки:

- Продукты медицинского назначения из лигноцеллюлозных отходов

- Технология переработки редкоземельно-ниобиевых руд Чуктуконского месторождения (Красноярский край)
- Комплексная переработка биомассы березы в биотоплива и ценные химические продукты
- Микросферические сорбенты для процессов концентрирования и иммобилизации жидких радиоактивных отходов

Перечень выставочных мероприятий с участием ИХХТ СО РАН в 2017 г. приведен в таблице.

п\	Название мероприятия	Место проведения, дата
1.	Постоянно действующая выставка КНЦ СО РАН	г. Красноярск, КНЦ СО РАН
2.	Постоянно действующая выставка СО РАН	г. Новосибирск, Выставочный центр СО РАН
3.	XIX Международная специализированная выставка "Эксподрев"	г. Красноярск, МВДЦ "Сибирь, 5-7 сентября

Научные достижения и разработки Института размещены на сайте ИХХТ СО РАН по адресу <u>www.icct.ru</u>; на сайте ФИЦ КНЦ СО РАН <u>http://ksc.krasn.ru/</u>; освещаются в Интернет-изданиях и в прессе, опубликованы в каталоге «НАУЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ СИБИРИ: НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ И ТЕХНОЛОГИИ».

XIII. Участие в советах, экспертная деятельность

- 1. **Чесноков Н.В.** заместитель директора ФИЦ КНЦ СО РАН, член ОУС по химическим наукам СО РАН, эксперт РАН, председатель Ученого совета ИХХТ СО РАН, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, председатель диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.
- 2. Пашков Г.Л. член Общего собрания РАН и СО РАН, ОУС по химическим наукам СО РАН, бюро Научного совета РАН по научным основам химической технологии, Комиссии по экстракции при Научном совете РАН по неорганической химии, член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, Президиума КНЦ СО РАН, Ученого совета Сибирского федерального университета, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, Ученого совета ИХХТ СО РАН, председатель диссертационного совета Д003.075.05 ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт РАН.
- 3. **Кузнецов Б.Н.** член ОУС по химическим наукам СО РАН; Президиума КНЦ СО РАН, Научного совета по химии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья и научного совета по катализу ОХНМ РАН, член

- Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН и Ученого совета ИХХТ СО РАН, заместитель председателя докторского диссертационного совета Д003.075.05, член докторского диссертационного совета при СибГТУ, эксперт РАН.
- 4. **Аншиц А.Г.** член Научного совета РАН по катализу, комиссии РАН по разработке программы улучшения экологической обстановки в Норильском промрайоне, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН, Президиума КНЦ СО РАН, докторских диссертационных советов ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт РАН, член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере.
- 5. **Верещагина Т.А.** эксперт РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 ФИЦ КНЦ СО РАН.
- 6. **Верещагин С.Н.** член Ученого совета ИХХТ СО РАН, эксперт РНФ, эксперт КРИТБИ (программа «Умник»).
- 7. **Рубайло А.И.** член рабочей группы по ЦКП и УНУ при ФАНО России, член Приборной комиссии СО РАН, член Президиума КНЦ СО РАН, исполнительный директор КРЦКП СО РАН, член Федерального реестра экспертов в научнотехнической и образовательной сфере, член Ученого совета ИХХТ, член двух докторских диссертационных советов при ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт РАН.
- 8. **Бурмакина Г.В.** ученый секретарь докторского диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН; член Ученого совета ИХХТ СО РАН, эксперт Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности
- 9. **Корниенко В.Л.** член Научного совета РАН по физической химии, диссертационного советаД 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН и ОД 53.39.01 при ТОО «Институт органического синтеза и углехимии» РК (г. Караганда, Республика Казахстан).
- 10. **Кузьмин В.И**. член Научного совета РАН по научным основам химической технологии; член Президиума КНЦ СО РАН, Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН; диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН; эксперт Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.
- 11. Кузнецов П.Н. член диссертационного совета Д 003.075.05 ФИЦ КНЦ СО РАН.
- 12. **Михайлов А.Г.** член Ученого совета ИХХТ СО РАН, диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН, диссертационного совета Д 212.099.09 по присуждению ученой степени доктора наук, СФУ
- 13. **Михлин Ю.Л.** член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член Ученого совета ИХХТ СО РАН; докторского диссертационного совета Д 003.075.05 ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт РАН.
- 14. **Парфенов О.Г.** член Ученого совета ИХХТ СО РАН, докторского диссертационного совета Д 003.075.05 ФИЦ КНЦ СО РАН.

- 15. Петерсон И.В. председатель совета молодых ученых ИХХТ СО РАН, член Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН.
- 16. Селютин Г.Е. член Экспертной комиссии по естественнонаучным и техническим наукам ККФПНиНТД; член Экспертного совета КРИТБИ.
- 17. Тарабанько В.Е. член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере, член докторского диссертационного совета Д 003.075.05 ФИЦ КНЦ СО РАН; член Ученого совета ИХХТ СО РАН, эксперт РАН, эксперт ККФПНиНТД.
- 18. Козлова С.А. член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере.
- 19. Шор А.М. член Федерального реестра экспертов в научно-технической и образовательной сфере.
- 20. Шор Е.А. член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, секретарь Ученого совета ИХХТ СО РАН.

XIV. Члены редколлегий журналов

Ф.И.О.			На	азвания журна.	тов
Пашков Г П	Уимия	D	иштепесау	устойнивого	na

Ф.И.О.	Названия журналов					
Пашков Г.Л.	Химия в интересах устойчивого развития, Химическая					
	технология, Журнал СФУ серии «Химия», Известия ВУЗов (серия					
	Химия и химическая технология), Специализированный журнал					
	«Природные ресурсы Красноярского края»					
Кузнецов Б.Н.	Химия твердого топлива, Химия растительного сырья, Хвойные					
	бореальной зоны, Сибирский лесной журнал, ведущий редактор					
	серии «Химия» Журнала СФУ					
Кузнецов П.Н.	Монгольский журнал химии (Mongolian Journal of Chemistry)					
Рубайло А.И.	Журнал СФУсерии «Химия»					
Михлин Ю.Л.	Журнал СФУ серии «Химия»					
Тарабанько В.Е.	Журнал СФУ серии «Химия», Химия растительного сырья					
Чесноков Н.В.	Журнал СФУ серии «Химия», Химия в интересах устойчивого					
	развития					

XV. Премии и награды

В 2017 году Памятной юбилейной медалью Сибирского отделения РАН награжден Геннадий Леонидович Пашков. Почетной грамотой Президиума РАН награжден Ю.Л. Михлин. Грамотой Сибирского отделения РАН в связи с 60-летием Сибирского отделения РАН награждены Г.В. Бурмакина, В.А. Левданский, С.Н. Верещагин, Е.А. Шор. Почетная грамота губернатора Красноярского края вручена Е.А. Шор.

Почетные грамоты Красноярского научного центра ко Дню Российской науки вручены г.н.с., д.х.н., проф. Ю.Л. Михлину, к.х.н. Н.И. Павленко; Почетные грамоты ИХХТ СО РАН: к.х.н. А.М. Жижаеву; к.т.н. М.Ю. Харитоновой, к.х.н. С.В.

Барышникову, м.н.с. М.А. Федорчак, к.х.н. Н.В. Тарабанько, к.х.н. И.В. Петерсону, к.ф.-м.н. Г.Е.Селютину, к.х.н. С.И. Цыгановой.

Почетной грамотой Красноярского научного центра в связи с юбилейными датами награждены: д.х.н. В.А. Наслузов; д.х.н., проф. А.И. Рубайло, д.х.н. Г.В. Бурмакина, Л.П. Симончук, к.х.н. С.Н. Верещагин, к.х.н. В.И. Шарыпов. Грамотами ИХХТ СО РАН награждены: Т.И. Жидкова, Н.Н. Шишкина, Е.А. Шутеева, В.В. Замятина, Ю.Д. Демчук, В.И. Привалов.

XVI. Патентно-лицензионная работа

Патентно-лицензионная работа осуществлялась Отделом патентной и изобретательской работы ФИЦ КНЦ СО РАН. В 2017 году сотрудники Института как авторы подали 8 заявок на изобретение и получили 17 патентов на изобретение РФ.

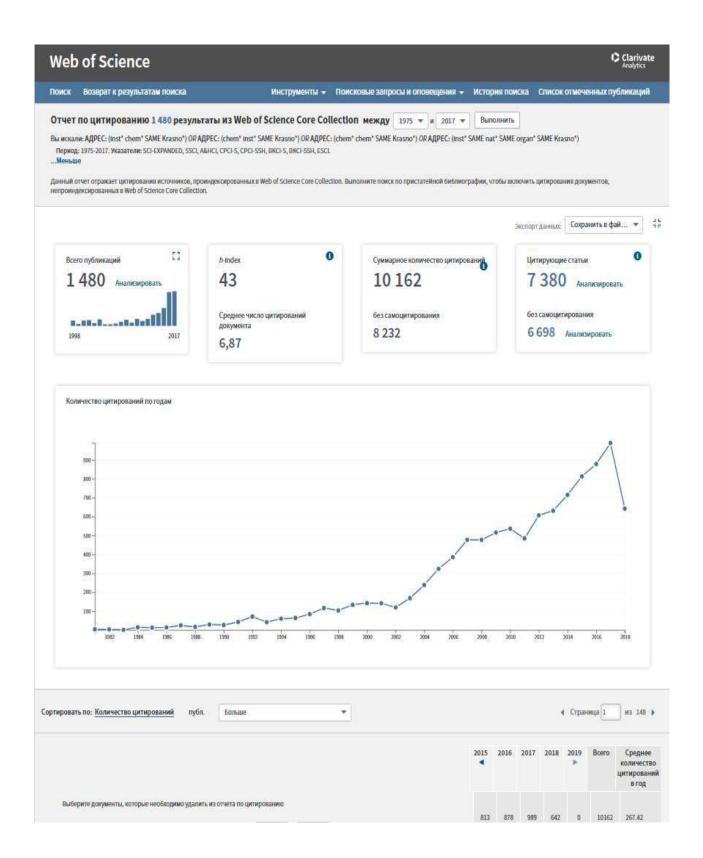
Ежегодные справочные данные

Сведения о кадровом составе на 01.01.2018

Численность работников, человек	220
в т.ч. научных работников	115
из них докторов наук	15
кандидатов наук	70
научных сотрудников в возрасте до 39 лет	40
аспирантов	8

Наукометрические показатели

Монографии	2
Статьи в рецензируемых журналах	142
в т.ч. зарубежных журналах	45
российских журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus	65
из них в журнале СФУ	26
Опубликованные материалы конференций	80
Патенты на изобретения РФ	17
Публикаций в базе Web of Science	112
Статей в журналах Q1 (WoS)	17
Q2 (WoS)	15
Q3 (WoS)	8
Q4 (WoS)	34
публикаций Института в базе WoS Core Collection	1 480
общее цитирование по базе WoS Core Collection	10 162
цитирование по базе WoS в 2017 году	986
h-index по базе WoS Core Collection	43



Проекты государственного задания

Проекты программы ФНИ государственных академий наук на 2013-2020 годы:

- 1. Проект V.44.1.7 Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы, руководитель Рубайло А.И.;
- 2. Проект V.45.3.3 Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами, руководитель Аншиц А.Г.;
- 3. Проект V.46.1.1 Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов, руководитель Кузьмин В.И.;
- 4. Проект V.46.4.2 Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства, руководитель Чесноков Н.В.;
- 5. Проект V.46.4.3 Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды, руководитель Кузнецов Б.Н.

Проекты Комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН № II.2 «Интеграция и развитие»:

- 1. Проект II.2П.44-12 Исследование каталитической активности наночастиц редкоземельных оксидов, допированных частицами переходных металлов, руководитель Шор Е.А.;
- 2. Проект II.2П.44-13 Синтез и исследование свойств гетерометаллических трехъядерных винилиденовых кластеров перспективных предшественников, руководитель Рубайло А.И.;
- 3. Проект II.2П.46-3 Создание основ интегрированного процесса комплексной переработки древесины осины в биоэтанол и жидкие углеводороды, руководитель Кузнецов Б.Н.;
- 4. Проект II.2П.46-4 Разработка физико-химических основ новой технологии синтеза жаропрочных легких сплавов, руководитель Парфенов О.Г.;
- 5. Проект II.2П.46-5 Реакционно-ионообменный процесс получения прекурсоров в синтезе нанопорошков феррит-гранатов заданного состава, руководитель Пашков Г.Л.

Проекты дополнительного финансирования

Российский фонд фундаментальных исследований:

1. Проект № 16-43-240505 Двойные перовскиты редкоземельных металлов: влияние структурного разупорядочения на физико-химические свойства, руководитель Верещагин С.Н.;

- 2. Проект № 16-43-243078 Реакция Соногаширы между карбонилгалогенидами железа и пиридилацетиленами. Ожидаемый и аномальный пути протекания, руководитель Верпекин В.В.:
- 3. Проект № 16-43-242083 Создание фундаментальных основ «зеленых» методов получения из биомассы лиственницы физиологически активных и наноструктурированных функциональных материалов, нанобиокомпозитных удобрений, руководитель Кузнецов Б.Н.;
- 4. Проект № 16-45-242048 Теоретическое и экспериментальное обоснование управляемого формирования техногенных месторождений фильтрационного типа, руководитель Михайлов А.Г.;
- 5. Проект № 16-33-00094 Синтез, установление строения и интерпретация ЯМР спектров новых адамантильных и трет-бутильных производных 1,3- и 1,4-дигидроскинафталинов и их таутомерных форм, руководитель Петерсон И.В.;
- 6. Проект № 16-33-00578 Природа структурной чувствительности реакции разложения и окисления низших спиртов на платине. Экспериментальное и теоретическое исследование, руководитель Лалетина С.С.;
- 7. Проект № 16-33-00043 Экспериментальное обоснование основных закономерностей ионообменного метода синтеза нанопорошков соединений со структурой граната, руководитель Пикурова (Линок) Е.В.;
- 8. Проект № 17-45-240759 Изучение взаимодействия водных растворов нано и субмикронных частиц сульфидов золота, платины и палладия с сульфидными и оксидными минералами, руководитель Романченко А.С.;
- 9. Проект № 16-43-242102 Исследование реакционной способности полимерных компонентов древесины в процессах каталитического окисления в ванилин и гидролиза в левулиновую кислоту, руководитель Тарабанько В.Е.;

КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности»:

- 1. Соглашение № 04/17 от 15.09.2017 по проекту Двойные перовскиты редкоземельных металлов: влияние структурного разупорядочения на физико-химические свойства, рук. Верещагин С.Н.
- 2. Соглашение № 06/17 от 19.09.2017 по проекту Реакция Соногаширы между карбонилгалогенидами железа и пиридилацетиленами. Ожидаемый и аномальный пути протекания, руководитель Верпекин В.В.
- 3. Соглашение № 05/17 от 15.09.2017 по проекту Создание фундаментальных основ «зеленых» методов получения из биомассы лиственницы физиологически активных и наноструктурированных функциональных материалов, нанобиокомпозитных удобрений, руководитель Кузнецов Б.Н.
- 4. Соглашение № 08/17 от 25.09.2017 по проекту Теоретическое и экспериментальное обоснование управляемого формирования техногенных месторождений фильтрационного типа, руководитель Михайлов А.Г.
- 5. Соглашение № 01/17 от 21.06.2017 по проекту Изучение взаимодействия водных растворов нано и субмикронных частиц сульфидов золота, платины и палладия с сульфидными и оксидными минералами, руководитель Романченко А.С.
- 6. Соглашение № 07/17 от 15.09.2017 по проекту Исследование реакционной способности полимерных компонентов древесины в процессах каталитического окисления в ванилин и гидролиза в левулиновую кислоту, руководитель Тарабанько В.Е.
- 7. Соглашение № 02/17 от 27.06.2017. Мероприятие III Российский конгресс по катализу "Роскатализ" в рамках Конкурса по организации участия студентов, аспирантов и молодых ученых в конференциях, научных мероприятиях и стажировках. Лалетина С.С
- 8. Соглашение № 03/17 от 21.07.2017 Мероприятие XXVII Международной Чугаевской конференции по координации химии; IV Молодежной школе-конференции «Физико-химические методы в химии координационных соединений. Зимонин Д.В.

Российский научный фонд:

1. Проект № 16-13-10326 Разработка новых методов получения ценных химических продуктов путем каталитической деполимеризации органосольвентных древесных лигнинов, руководитель Кузнецов Б.Н.

Хозяйственные договоры с российскими и зарубежными заказчиками:

- 1. Договор № 01-2017 от 24.11.2017ООО "ВИВАП-Дент" Разработка методики спектрофотометрического анализа остаточного мономера метилметакрилата в акриловых пластмассах и сравнительное изучение его содержания в пластмассах различного состава, руководитель Рубайло А.И.;
- 2. Договор № 004 от 01.10.2017 АО "Артемовская золоторудная компания» Исследование состава лежалых хвостов флотации Артёмовской ЗИФ, руководитель Жижаев А.М.;
- 3. Договор № 1247 от 03.07.2017. Красноярский ЦСМ Проведение физико-механических испытаний различных материалов, руководитель Гаврилов Ю.Ю.;
- 4. Договор № 1-2013 от 01.02.2013 ООО «Сибпроект» Проведение количественного химического анализа технологических проб, руководитель Жижаев А.М.;
- 5. Договор № 3-у от 18.05.2017 ООО ЦГИ "Прогноз" Проведение рентгенофазового анализа геологических проб, руководитель Жижаев А.М.;
- 6. Договор № 2319/17 от 18.12.2017ОАО "Красцветмет" Разработка процесса глубокого вскрытия концентратов драгоценных металлов автоклавным гидротермальным окислением в хлоридных средах, руководитель Кузьмин В.И.;
- 7. Договор № 02/2017 от 15.12.2017 ООО "Индиго групп" Разработка технологических основ процесса получения бетулина из коры березы, руководитель Кузнецов Б.Н.;
- 8. Договор № 1-у 01.10.2016 AO НПП "Радиосвязь" Проведение количественного химического анализа технологических проб, руководитель Жижаев А.М.;
- 9. б/н 27.03.2017 ООО «Хуа Шен Шимо» (Китай) Глубокая очистка (99% или выше) одного из сортов китайского энергетического угля для его последующего экологически чистого сжигания, руководитель Парфенов О.Г.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2017

Монографии

- 1.Верещагина Т.А., Аншиц А.Г. **Микросферические сорбенты** для отверждения жидких радиоактивных отходов. ISBN-13: 978-620-2-06427-9, ISBN-10: 6202064277, EAN: 9786202064279. Издательский Дом: LAP LAMBERT Academic Publishing. https://www.lap-publishing.com/. 2017. 544 c.
- 2. Таран О.П., Яшник С.А., Тарабанько В.Е., Кузнецов Б.Н., Пармон В.Н. Гетерогеннокаталитическое окисление воды и органических веществ в водной среде. Новосибирск: Издательство СО РАН. 2017. 385 с.

Статьи в журналах, реферируемых в базах Web of Science (Scopus):

- В зарубежных журналах:
- 1.Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Lenz e Silva, G. F. B.; и др. Rubber-like materials derived from biosourced phenolic resins // Journal of Physics Conference Series. 2017. V: 879 artN: UNSP 012013. 5th International Conference New Achievements in Materials and Environmental Science (NAMES'16) Nancy, France. NOV 07-09, 2016. DOI: 10.1088/1742-6596/879/1/012013 Published: 2017 PROCEEDINGS Web of Science.
- 2.Bazarov B.G., Bazarova J.G., Tushinova Y.L., Solovyov L.A., Dorzhieva S.G., Surenjav E., Temuujin J., **A new double molybdate of erbium and zirconium, its crystalline structure and properties** // JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. 2017. V.701. P.750-753. Published: APR 15 2017. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.173. IF2016 3.133; IF (5лет) 2.919. Q1.
- 3.Bulina N.V., Chaikina M.V., Prosanov I.Y., Dudina D.V., Solovyov L.A., **Fast synthesis of Lasubstituted apatite by the dry mechanochemical method and analysis of its structure**// JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY. 2017. V.252. P. 93-99. Published: AUG 2017. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.05.008. IF2016 2.299; IF (5лет) 2.208. Q2.
- 4.Burmakina G.V., Verpekin V.V., Maksimov N.G., Zimonin D.V., Piryazev D.A., Chudin O.S., Rubaylo A.I. Electrochemically induced transformations of bi- and trinuclear heterometallic vinylidene complexes containing Re, Pd and Fe // INORGANICA CHIMICA ACTA. 2017. V.463. P.70-79. Published: JUL 1 2017. DOI: 10.1016/j.ica.2017.04.004. IF2016 2.002; IF(5πet) 1.749. Q2.
- 5.Delgado-Sanchez C., Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Sanchez-Sanchez A., Fierro V., Pizzi A., Celzard A., **Fire-resistant tannin-ethylene glycol gels working as rubber springs with tuneable elastic properties** // JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A. 2017. V.5. Is. 28. P. 14720-14732. Published: JUL 28 2017. DOI: 10.1039/c7ta03768f . IF2016 8.867; IF (5лет) 8.824. Q1.
- 6.Didukh S., Losev V., Borodina E., Maksimov N., Trofimchuk A., Zaporogets O. **Separation and Determination of Fe(III) and Fe(II) in Naturaland Waste Waters Using Silica Gel Sequentially Modified withPolyhexamethylene Guanidine and Tiron** // JOURNAL OF ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY. 2017. Article Number: 8208146. DOI: 10.1155/2017/8208146. IF 2016 1,801; IF (5πet) 1.633. Q2
- 7.Edelman I., Esters M., Johnson D.C., Yurkin G., TarasovA., RautskyM., Volochaev M., Lyashchenko S., Ivantsov R., Petrov D., Solovyov, L.A. The competition between magnetocrystalline and shape anisotropy on the magnetic and magneto-transport properties of crystallographically aligned CuCr₂Se₄ thin films // JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS. − 2017. №443. P. 107-115.

- Published: DEC 1 2017 DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.07.022. IF2016 2.630; IF (5лет) 2.360. Q2.
- 8.Fedoseeva Y.V., Arkhipov V.E., Maksimovskiy E.A., Gusel'nikov A.V., Mikhlin Y.L., Zhuravlev K.S., Senkovskiy B.V., Larionov S.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Fluorinated Surface of Carbon Nanotube Buckypaper for Uniform Growth of CdS Nanoparticles // JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. 2017. V. 121. Is. 35. P. 19182-19190. Published: Seb 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04640 IF2016 4.536; IF(5лет) 4.796 Q1.
- 9.Fleitlikh I.Y., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K., Logutenko O.A.**Purification of zinc sulfate solutions from chloride using extraction with mixtures of a trialkyl phosphine oxide and organophosphorus acids** // HYDROMETALLURGY. 2017. -169. P. 585-588. Published: MAY 2017 DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.04.004. IF2016 2.605; IF(5πet) 3.039. Q1.
- 10.FleitlikhI Yu., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K., Pavlenko N.I., Maksimov N.G. **Manganese** extraction with mixtures of bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid and trioctyl phosphine oxide // SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2017. V. 52. Is. 9. P. 1521-1530. Published: 2017. DOI: 10.1080/01496395.2017.1291682 IF2016 1.106; IF(5лет) 1.302. Q3.
- 11.Golovnev N.N., Solovyov L.A., Lesnikov M.K., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. **Hydrated** and **anhydrous cobalt (II) barbiturates: Crystal structures, spectroscopic and thermalproperties** // INORGANICA CHIMICA ACTA. 2017. V.467. P. 39-45. Published: OCT 2017 https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.002 . IF2016 2.002; IF (5лет) 1.749. Q2
- 12.Gromov N.V., Taran O.P., Semeykina V.S., Danilova I.G., Pestunov A.V., Parkhomchuk E.V., Parmon V.N. Solid Acidic NbOx/ZrO₂ Catalysts for Transformation of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural in Pure Hot Water // CATALYSIS LETTERS. V.147. Is. 6. P.1485-1495. Published: JUN 2017. DOI: 10.1007/s10562-017-2056-y . IF2016 2.799; IF (5лет) 2.694. Q2.
- 13.Ivantsov R., Evsevskaya N., Saikova S., Linok E., Yurkin G., Edelman I. Synthesis and characterization of Dy₃Fe₅O₁₂ nanoparticles fabricated with the anion resin exchange precipitation method // MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING B ADVANCED FUNCTIONAL SOLID-STATE MATERIALS 226 (2017) P. 171-176 http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.016. IF2016 2.552. IF (5лет) 2.500. Q2.
- 14.Khanchich Oleg, Kuznetsova Svetlana A. **The liquid crystal state poliamidbenzimidazola solutions in sulfuric acid** // MATEC WEB OF CONFERENCES. 2017. V.99. P.01003. Conference: Workshop on Contemporary Materials and Technologies in the Aviation Industry (CMTAI) Location: Moscow, RUSSIA Date: DEC 15-16, 2016. DOI: 10.1051/matecconf/20179901003 PROCEEDINGS Web of Science
- 15.Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Sharypov V.I., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M., Yakovlev V.A., Green catalytic valorization of hardwood biomass into valuable chemicals with the use of solid catalysts // JOURNAL OF WOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2017.- V. 51. Is. 5. P. 1189-1208. DOI: 10.1007/s00226-017-0926-5. Published: SEP 2017. IF2016 1.509; IF (5лет) 2.06. Q1.
- 16.Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I. Comparative Study of the Properties of the Coal Extractive and Commercial Pitches // ENERGY & FUELS. 2017. V.31. Is. 5. P. 5402-5410. Published: MAY 2017DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00158 IF2016 3.091; IF(5πet) 3.625. Q1.

- 17. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C. **Kinetic studies and optimization of abies wood fractionation by hydrogen peroxide under mild conditions with TiO₂ catalyst // REACTION KINETICS MECHANISMS AND CATALYSIS. 2017. V. 120 Is.1. P. 81-94. Published: FEB 2017. DOI: 10.1007/s11144-016-1100-z . IF2016 1.264; IF (5лет) 1.143. Q4.**
- 18.Kuznetsov P.N., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Mikhlin Y.L. **Dynamics of the Activity** and Physicochemical Characteristics of Pt/WO42--ZrO2 Catalysts in the Hydroisomerization of Heptane and Heptane-Benzene Mixtures // CATALYSIS LETTERS. 2017. V. 147. Is. 3. P. 773-784 Published: MAY 2017 DOI: 10.1007/s10562-017-1980-1 IF2016 2.799; IF(5лет) 2.649. Q2.
- 19.Laletina S.S., Mamatkulov M.V., Shor E.A., Kaichev V.V., Genest A ,Yudanov I.V., Rosch N. Size-Dependence of the Adsorption Energy of CO on Pt Nanoparticles: Tracing Two Intersecting Trends by DFT Calculations // JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C. 2017. V. 121. Is.32. P. 17371-17377. Published: AUG 17 2017. DOI: 10.1021/acs.jocc.7b05580. IF2016 4.536; IF (5лет) 4.796. Q1
- 20.Lutoshkin M.A., Kazachenko A.S. Assessment of various density functionals and solvation models to describe acid-base, spectral and complexing properties of thiobarbituric and barbituricacids in aqueous solution // JOURNAL OF COMPUTATIONAL METHODS IN SCIENCES AND ENGINEERING. 2017. V. 17. Is.4 P. 851-863. Published: 2017- DOI: 10.3233/JCM-170745.IF HET
- 21.Lutoshkin M.A., Kuznetsov B.N., Levdansky V.A. **Spectrophotometric and quantum-chemical study of acid-base and complexing properties of** (+/-)-taxifolin in aqueous solution // HETEROCYCLIC COMMUNICATIONS. 2017. V. 23. Is. 5. Р. 395-400. DOI: 10.1515/hc-2017-0075. Published: OCT 2017. IF2016 0.542; IF (5лет) 0.652. Q4.
- 22.Malyar Y.N., Mikhailenko A.M., Pankrushina N.A., Mikheev A.N., Eltsov I.V., Kuznetsova S.A., Kichkailo A.S., Shakhtshneider T. P. Microwave-assisted synthesis and antitumor activity of the supramolecular complexes of betulin diacetate with arabinogalactan // Chemical Papers. 2017. pp. 1-7.
- 23.Mikhlin Y., Nasluzov V., Romanchenko A., Tomashevich Y., Shor A., Félix R. Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS2): hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+U studies // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. V.19. Is. 4. P. 2749—2759. http://dx.doi.org/10.1039/c6cp07598c IF2016 4.123; IF(5πeτ) 4.242. Q1. PHΦ
- 24.Mikhlin Yu., Romanchenko A., Vorobyev S., Karasev S., Volochaev M., Kamenskiy E., Burdakova E. **Ultrafine particles in ground sulfide ores: A comparison of four Cu-Ni ores from Siberia, Russia**// ORE GEOLOGY REVIEWS. 2017. V. 81. Part 1. - P. 1–9. Published: March 2017. http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.024 . IF2016 3.095; IF(5πet) 3.449 Q1. PHΦ
- 25.Morozov E.V., Martyanov O.N., **Reversibility of Asphaltene Aggregation As Revealed by Magnetic Resonance Imaging in Situ** // ENERGY & FUELS. V. 31. Is. 10. P. 10639-10647. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01755. IF2016 3.091; IF(5πet) 3.635 Q1.
- 26. Mulagaleev R.F., Leshok D.Y., Starkov A.K., Matsulev A.N., Kirik S.D. Multivariant Crystallization of Tetraplatin Precursors from Solutions Containing 1,2-C6H10(NH3)22+ and [PtCl6]2- Ions//JOURNAL OF CHEMISTRY. 2017. V.2017., Article ID 3695141, 12 pages https://doi.org/10.1155/2017/3695141 . IF2016 1.300; IF (5лет) 1.319 . Q3

- 27.Myagkov V.G., Bykova L.E., Zhigalov V.S., Matsynin A.A., Volochaev M.N., Tambasov I.A., Mikhlin Y.L., Bondarenko G.N. **Thermite synthesis, structural and magnetic properties of Co-Al₂O₃ nanocomposite films // JOURNAL of ALLOYS AND COMPOUNDS.** –V. 724. P. 820-826. Published: NOV 15 2017 DOI: 0.1016/j.jallcom.2017.07.081 Published: NOV 15 2017. Published: JUN 5 2017. IF2016 3.133; IF2017 (5лет) 2.919; Q1.
- 28.Myagkov V.G., Bykova L.E., Matsynin A.A., Zhigalov V.S., Volochaev M.N., Tambasov I.A., Mikhlin Yu.L., Velikanov D.A., Bondarenko G.N. **Solid State Synthesis of Mn5Ge3 in Ge/Ag/Mn trilayers: Structural and magneticstudies** // JOURNAL of SOLID STATE CHEMISTRY. 2017. V.246. P.379-387. Published: Feb 2017. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.12.010 IF2016 -2.299; IF(5πet) 2.208 Q2.
- 29.Myagkov V.G., Bykova L.E., Zhigalov V.S., Matsynin, AA, Velikanov D.A., BondarenkoG.N.**Phase formation sequence, magnetic and structural development during solid-state reactions in 72Pt/28fcc-Co (001) thin films // JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. 2017. V.706. P. 447-454. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.261 . Published: JUN 5 2017. IF2016 3.133; IF2017 (5лет) 2.919; O1.**
- 30.Parshin A S, Igumenov A Yu, Mikhlin Yu L, Pchelyakov O P and Zhigalov V S. **Reflection** electron energy loss spectroscopy of structures based on silicon and transition metals // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 255 (2017) 012019. doi:10.1088/1757-899X/255/1/012019 Online ISSN: 1757-899X Print ISSN: 1757-8981 PROCEEDINGS Web of Science
- 31.Petrov A. I., Dergachev V.D. **Equivalency of Kinetic Schemes: Causes and an Analysis of Some Model Fitting Algorithms** // INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL KINETICS. 2017. -V. 49. Is. 7. P. 494-505. Published: JUL 2017. DOI: 10.1002/kin.21092 IF2016 1.386; IF(5лет) 1.475. Q3.
- 32.Petrov, A.I., Dergachev, I.D., Golovnev, N.N., Kondrasenko A. A., Erenburg, S.B., Trubina, S.V. Reactions of dl-homocystine and 3,3'-dithiodipropionic acid with Pd(II) in aqueous hydrochloric solutions. Part I: coordination model // JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY. 2017. V. 70. Is. 13. P. 2280-2293. Published: 2017 DOI: 10.1080/00958972.2017.1353083 IF2016 1.795; IF(5лет) 1.304. Q3.
- 33.Platunov M.S., Kazak N.V., Knyazev Yu.V., Bezmaternyk L.N., Moshkina E.M., Trigub A.L., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Solovyov L.A., Velikanov D.A., Ovchinnikov S.G. Effect of Fe-substitution on the structure and magnetism of single crystals Mn2-xFexBO4 // JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH. 2017. V. 475. P. 239-246. Published: OCT 1 2017 https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.06.026 IF2016 2.299; IF (5лет) 2.208. Q2.
- 34.Samoilo A.S., Zaitseva Y.N., Dubinin P.S., Piksina O.E., Ruzhnikov S.G., Yakimov I.S., Kirik S.D. **Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF-KF-AlF**₃ **system** // JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY. 2017. V. 252. P. 1-7. Published: AUG 2017. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.04.037 .IF2016 2.299; IF (5лет) 2.208. Q2.
- 35.Serdyuk S.S., Lomayev V.G., Kuzmin V.I., Flett D., Gudkova N.V., Kuzmin D.V., Mulagaleeva M.A., Kuzmina V.N., Kalyakin S.N., Logutenko O.A. **The Chuktukon niobium-rare earth metals deposit: Geology and investigation into the processing options of the ores** // MINERALS ENGINEERING. 2017. V. 113. P. 8-14. Published: NOV 2017. DOI: 10.1016/j.mineng. 2017.07.015. IF2016 2.286; IF(5лет) 2.356. Q1.

- 36.Solodovnichenko V.S., Lebedev D.V., Bykanova V.V., Shiverskiy A.V., Simunin M.M., Parfenov V.A., Ryzhkov I.I., **Carbon Coated Alumina Nanofiber Membranes for Selective Ion Transport** // ADVANCED ENGINEERING MATERIALS. 2017. V. 19. Is. 11. №1700244. DOI: 10.1002/adem.201700244; IF2016 2.319; IF(5лет) 2.184. Q2.
- 37.Solovyov L.A., Golovnev N.N., Molokeev M.S., Lesnikov M.K. **Bis(μ3-barbiturato-O,O,O')-(μ2-aqua)- aqua-barium(II): crystal structure, spectroscopic and thermal properties**// JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY. 2017. V.70. Is.12 P. 1984-1993. http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2017.1319943. IF2016 1.795; IF2017 (5лет) 1.304. Q3.
- 38. Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. Composition and stability constants of copper(II) complexes with succinic acid determined by capillary electrophoresis // JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY. 2017. V. 70. Is.3. P.431-440. Published: 2017. DOI: 10.1080/00958972.2016.1270450 .IF2016 1.795; IF (5лет) 1.304. Q3.
- 39.Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. **Strategy for non-target ionic analysis by capillary electrophoresis with ultraviolet detection** // ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY. 2017. V.409. Is. P.1067-1077. Published: FEB 2017. DOI: 10.1007/s00216-016-0025-8 IF2016 3.431; IF (5πet) 3.306. Q1.
- 40.Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Skiba E.A., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Baybakova O.V., Kuznetsov B.N., Djakovitch L. **Processing Pine Wood into Vanillin and Glucose by Sequential Catalytic Oxidation and Enzymatic Hydrolysis** // JOURNAL OF WOOD CHEMISTRY AND TECHNOLOGY. 2017. V.37. Is. 1. P.43-51. Published: 2017 DOI: 10.1080/02773813.2016.1235583. IF2016 1.509; IF (5πet) 2.06. Q1.
- 41.Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects // INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES 2017. -V.18. P. 2421-2449. DOI: 10.3390/ijms18112421. IF2016 3.226; IF (5πet) 3.482. Q2.
- 42.Tarasov A.S., Lukyanenko A.V., Tarasov I.A., Bondarev I.A., Smolyarova T.E., Kosyrev, N. N., Komarov V.A., Yakovlev I.A., Volochaev M. N., Solovyov L.A., ShemukhinA. A., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G., Patrin G.S., Volkov N.V. **Approach to form planar structures based on epitaxial Fe-1 Si-x(x) films grown on Si(111)**// THIN SOLID FILMS. 2017. V.642. –P.20-24. Published: NOV 30 2017. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.09.025; IF2016 1.879; IF (5лет) 1.771. Q2.
- 43. Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Shishkina N.N., Solovyov, L.A. **Phase transformation behavior of Sr0.8Gd0.2CoO3**–δ perovskite in the vicinity of order-disorder transition // THERMOCHIMICA ACTA. 2017. V. 655. P. 34-41. Published: SEP 10 2017. https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.003. IF2016 2.236; IF (5πet) 2.545. Q2.
- 44. Verpekin V.V., Kreindlin A.Z., Semeikin O.V.Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Chudin O.S., Ustynyuk N.A. Crystal structure of mu-carbonyl-1:2 kappa C-2:C-carbonyl-1 kappa C-(1 eta(5)-cyclopentadienyl)iodido-2 kappa I-[mu-2(pyridin-2-yl)ethene-1,1-diyl-1 kappa C-1:2 kappa N-2,C-1]-ironpalladium(Fe-Pd) benzene monosolvate // ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E CRYSTALLOGRAPHIC COMMUNICATIONS. 2017. V.73. P. 68-71 Part: 1. Published: JAN 2017. DOI: 10.1107/S2056989016019915. IF2016 0.347; IF (5πeτ) –0.278. Q4.
- 45.Zamay G.S., Ivanchenko T.I., Zamay T.N., Grigorieva V.L., Glazyrin Y.E., Garanzha I.V., Barinov A.A. Krat A.V., Mironov G.G., Gargaun A., Veprintsev D.V., Bekuzarov S.S., Kirichenko A.K., Zukov R.A., Petrova M.M., Modestov A.A., Berezovski M.V., Zamay A.S. **DNA Aptamers for the Characterization of Histological Structure of Lung Adenocarcinoma** // MOLECULAR THERAPY-NUCLEIC ACIDS. 2017. –

V.6. - P.150-162. Published: MAR 17 2017. DOI: 10.1016/j.omtn.2016.12.004. . IF2016 - 6.392; IF (5лет) -5.794. Q1.

В отечественных журналах:

- 46.Ananenko K.E., Kondratyeva A.A., Zashikhin, A.V. **Separation characteristics of centrifuge** machines // Gornyi Zhurnal. 2017 N4. P. 76-79. SCOPUS, CiteScore 2016 0.19; 19% (АнаненкоК.Е., КондратьеваА.А., Зашихин А.В. **Сепарационные** характеристики центробежных аппаратов // ГорныйЖурнал. 2017 N4. P. 76-79. DOI 10.17580/gzh.2017.04.15 ИФ РИНЦ 0,421
- 47.Andrievsky A.P., Akhpashev B.A. **Improvement of Rock Fragmentation by Distributed Charge Blasting** // JOURNAL OF MINING SCIENCE. MAR 2017. V. 53. Is. 2. P. 253-258. DOI: 10.1134/S1062739117022080. Q4
- 48.Belousova O.V., Belousova N.V., Borisov R.V., Zeer G.M., Grizan N.V., RyuminA. I. **Features Refining of Concentrates Based on Resistant Forms of Palladium Oxide** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2017. V.10. Is.4. P.528-535. DOI: 10.17516/1998-2836-0046.
- 49.Borisov R.V., Belousov O.V. Dorokhova L.I., Zhizhaev A.M. **Features of Fine Iridium Powders Dissolution in Acidic Media** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P. 325-332. DOI: 10.17516/1998-2836-0029. РИНЦ 0,253.
- 50.Burmakina G.V., Verpekin V.V., Zimonin D.V., Chudin O.S., Nedelina T.S., Rubaylo A.I., **Electrochemical Study of Cp(CO)(3)MnRh(mu-C=CHPh)(acac) Complex** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V. 10. Is. 2. P.216-225. DOI: 10.17516/1998-2836-0019 РИНЦ 0,253.
- 51.Burmakina G.V., Verpekin V.V., Zimonin D.V., Chudin O.S., Ergaev R.O., Rubaylo A.I. Electrochemical Study of Phenylvinylidene Clusters Containing ReFePt Metal Cores and Chelate Diphosphine Ligands // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P.358-367. DOI: 10.17516/1998-2836-0032. РИНЦ 0,253.
- 52.Chudin O.S., Verpekin V.V., Vasiliev A.D., Rubaylo A.I. Structure of a trinuclear μ3-vinylidene cluster CpMnFePt(μ³-C=CHPh)(PPh₃)(CO)₆ // JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY. 2017 V.58. Is.3. P. 600-602. Published: MAY 2017. DOI: 10.1134/S0022476617030234. IF2016 0.472; IF (5πet) 0.477. Q4
- 53.Churilov G.N., Vnukova N.G., Tomashevich E.V., Dudnik A.I., Glushchenko G.A., Dubinina I.A., Gulyaeva U.E., **Yttrium-containing endohedral metallofullerenes: Synthesis and extraction** // PHYSICS OF THE SOLID STATE. 2017. V.59. Is.8. P. 1662-1665. Published: AUG 2017. DOI: 10.1134/S1063783417080054 IF2016 0.860; IF(5лет) 0.740. Q4.
- 54.Chzhan A.V., Podorozhnyak S.A., Volochaev M.N., Bondarenko G.N., Patrin G.S. **Effect of the pH of Solutions on the Coercivity and Microstructure of Chemically Deposited CoP Films** // PHYSICS OF THE SOLID STATE. 2017. V. 59. Is.7. P.1440-1445. Published: JUL 2017. DOI: 10.1134/S1063783417070058. IF2016 0.860; IF (5лет) 0.740. Q4.
- 55.Davletbaeva I.M., Zaripov I.I., Karimullin R.R., Gumerov A.M., Davletbaev R.S., Burmakina G.V. Framed Aromatic Polyurethanes Based on an Anionic Macroinitiator, 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate, and 4,4'-Dihydroxy-2,2-diphenylpropane: Metal-Complex Modification // POLYMER SCIENCE SERIES B. 2017. V.59. Is. 1. P.

- 69-79. Published: JAN 2017. DOI: 10.1134/S1560090417010055 .IF2016 0.621; IF (5лет) 0.591. O4
- 56.Didukh S.L., Losev V.N., Mukhina A.N., Maksimov N.G., Trofimchuk A.K., Adsorption-photometric determination of iron using silica with nitroso-R salt and nitroso-N salt functional groups DOI: 10.1134/S1061934817010051 // JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY. 2017. V. 72. Is.1. P. 47-53. Published: JAN 2017. DOI: 10.1134/S1061934817010051. IF2016 0.723; IF (5πet) 0.678. Q4
- 57.Drozd N.N., Kuznetsova S.A., Levdansky V.A., Mikhailenko M.A., Effect of Xylan Sulfates on Coagulation of Human Blood Plasma // BULLETIN OF EXPERIMENTAL BIOLOGY AND MEDICINE. 2017. V. 164. Is.3. P. 158-161.DOI: 10.1007/s10517-017-3947-z. IF2016 0.456; IF (5πeτ) 0.404. Q4
- 58. Golovina V.V., Eremina A.O., Sobolev A.A., Chesnokov N.V., **Removal of Chromium from Aqueous Solutions Porous Materials Based on Local Forest Waste Wood Raw Materials (Bark and Chips)** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V. 10. Is. 2. P.186-205.DOI: 10.17516/1998-2836-0017.РИНЦ 0,253.
- 59.Golovnev, N.N., Molokeev, M.S., Lesnikov, M.K., Vereshchagin, S.N. **Polymeric lithium(I) diaquabarbiturate: Crystal structure** // RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY. -2017. V.62. Is.6. P. 746-750. Published: JUN 2017. DOI: 10.1134/S0036023617060092. IF2016 0.787; IF2017 (5лет) –0.637; Q4.
- 60.GolovnevN. N., Molokeev M.S., Sterkhova I.V., Vereshchagin S.N., Golovneva I.I. Crystal structure and properties of polymeric hexaaqua-hexakis-(2-thiobarbiturato)-disamarium(III) // JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY. 2017. V.58. Is. 3. P. 539-543. Published: MAY 2017. DOI: 10.1134/S0022476617030155 IF2016 0.472; IF (5лет) 0.477. Q4.
- 61.Inzhevatkin E. V., Baron A. V., Maksimov, N. G., Volkova M. B., Puzyr A. P., Bondar V.S.**Detection of Nanodiamonds in Biological Samples by EPR Spectrometry** // DOKLADY BIOCHEMISTRY AND BIOPHYSICS 2017- V.477. Is. 1. P. 394-397.DOI: 10.1134/S1607672917060138. IF2016 0.471; IF (5πet) 0.411. Q4.
- 62. Ivanov I.P., Teremova M.I., Eremina A.O., Golovina V.V., Korol'kova I.V., Chesnokov N.V., **Aerobic Bioprocessing of Ethanol Lignin from Abies Sibirica Wood** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is. 2. P. 250-263. DOI: 10.17516/1998-2836-0022. РИНЦ 0,253.
- 63. Ivanov I.P., Belash M.Yu., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. **Physico-Chemical Studies of Experimental Lots of Products, Obtained by Birch Wood Complex Processing on a Pilot Plant** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is. 2. P. 269-283. DOI: 10.17516/1998-2836-0024. РИНЦ 0,253
- 64.Ivanov I.P., Mikova N.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. **The Study of Structure and Properties of Nanoporous Carbon Materials Obtained by Alkaline Thermal Activation of Lignin of Fir Wood** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P.390-400. DOI: 10.17516/1998-2836-0035. РИНЦ 0,253.
- 65.Ivanova-Shor E.A., Shor A.M., Laletina S.S.,Deka R.Ch., Nasluzov V.A. **Modeling of heterogeneous catalysts based on silica and zeolites by the hybrid quantum chemical embedded cluster method** // RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN. 2017. V.66. Is.5. P. 759-768. Published: MAY 2017DOI: 10.1007/s11172-017-1808-6. IF2016 0.529; IF (5лет) –0.619; O4.

- 66.Kolyagin G. A., Kornienko G. V., Kornienko V. L., Ponomarenko I.V., Electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide in a gas-diffusion electrode based on mesoporous carbon // RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. 2017. Is.7. P.1143-1147. Published: JUL 2017. DOI: 10.1134/S1070427217070187. IF2016 0.357; IF (5лет) –0.353; Q4.
- 67.Kolyagin, G.A., Kornienko, V.L. Variation of the capacity characteristics of a composite material consisting of acetylene black and polytetrafluoroethylene and of its wettability with an aqueous solution under the action of anodic current // RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. 2017. V.90. Is.4. P. 553-557. Published: APR 2017. DOI: 10.1134/S1070427217040103. IF2016 0.357; IF (5лет) –0.353; Q4.
- 68.Kornienko G.V., Kenova T.A., Kornienko V.L., Golubtsova O.A., Maksimov N.G.Electrochemical oxidation of dyes on oxide lead anode with the involvement of active oxygen species // RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. 2017. V. 90. Is. 8. P. 1234-1238 DOI: 10.1134/S1070427217080079I; F2016 0.375; Q4.
- 69.Kornienko G.V., Kolyagin, G. A.;, Kornienko V.L., Parfenov V.A., Petin A.A. Electrosynthesis of H₂O₂ from O-2 in Gas Diffusion Electrodes Based on Black CH600 // RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY. DEC 2017. V. 53. Is. 12. P. 1307-1313. DOI: 10.1134/S1023193517120059. F2016 0.375; Q4.
- 70.Kustov A.D., Kenova T.A., Zakirov R.A., Integrated processing of difficultly dressed titanium-containing ores // RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY. 2017. V. 90. Is.8. P. 1208-1213. DOI: 10.1134/S107042721708002X; IF2016 0.375; IF (5лет) –0.323. Q4.
- 71. Kutikhina E.A., Mazurova E.V., Parfenov V.A., Fomenko E.V., Vereshchagina T.A., Microsphere Zirconomolybdate Sorbents for Extraction of Lanthanides (III) from Aqueous Solutions // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P. 311-324. DOI: 10.17516/1998-2836-0028. РИНЦ 0,253.
- 72.Kuzmin V.I., Kuzmina A.A. Specific Features of Scandium Chloride Extraction with a Mixture of Tributyl Phosphate and Molecular Iodine // RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY. Published: DEC 2017. V.87. Is.12. P. 2865-2869. DOI: 10.1134/S1070363217120179; F2016 0.553; Q4.
- 73. Kuznetsov P. N., Obukhova A. V., Kuznetsova L. I., Mikhlin Yu. L. A study of Pt/WO₄²-/ZrO₂ catalyst deactivation in the hydroisomerization of heptane and a heptane-benzene mixture // PETROLEUM CHEMISTRY. 2017. V. 57. Is. 5. P. 403-409. Published: MAY 2017DOI: 10.1134/S0965544117050073. IF2016 0.493; IF(5лет) 0.601. Q4.
- 74.Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu., Levdansky A.V., Karacharov A.A., Krylov A.S., Mazurova E.V., Bondarenko G.N., Levdansky V.A., Kazachenko A.S. **The Raman Spectroscopy, XRD, SEM, and AFM Study of Arabinogalactan Sulfates Obtained Using Sulfamic Acid** // RUSSIAN JOURNAL OF BIOORGANIC CHEMISTRY. 2017. V. 43. N.7. P. 722-726.DOI: 10.1134/S106816201707010X. IF2016 0.690; IF(5лет) 0.578. Q4.
- 75.Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Yu.,Levdansky A.V., Maximov N.G., Kazachenko A.S., Skvortsova G.P., DjakovitchL., Pinel C. Synthesis and study of copper-containing polymers of sulfated arabinogalactan // RUSSIAN JOURNAL OF BIOORGANIC CHEMISTRY. 2017. V. 43. N. 7. P. 727-731. DOI: 10.1134/S1068162017070111. IF2016 0.690; IF(5лет) 0.578. Q4.
- 76.Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Beregovtsova N.G., Kozlova S.A., Ivanchenko N.M., **The Integration of Catalytic Processes of Acid Hydrolysis and Peroxide Delignification to Obtain the Bioethanol from Aspen Wood**// JOURNAL OF

- SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P. 333-345. DOI: 10.17516/1998-2836-0030. РИНЦ 0,253.
- 77.Lebedev D.V., Shiverskiy A.V., Simunin M. M., Solodovnichenko V., Parfenov V. A., Bykanova V. V., Khartov S., Ryzhkov I. I. **Preparation and ionic selectivity of carbon-coated alumina nanofiber membranes** // PETROLEUM CHEMISTRY. V.57. Is. 4. P. 306-317. Published: APR 2017. DOI: 10.1134/S096554411704003X. IF2016 0.493; IF (5лет) 0.601. Q4
- 78.Levdanskii V.A., Levdanskii A.V., Kuznetsov B.N. **Synthesis of Betulin Dibenzoate and Diphthalate** // CHEMISTRY OF NATURAL COMPOUNDS. 2017. V.53. Is.2. P. 310-311 Published: MAR 2017 DOI: 10.1007/s10600-017-1976-5 . IF2016 0.46; IF (5лет) 0.489. Q4.
- 79.Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Levdansky A.V., Korol'kova I.V. **Sulfation of Xylan with Chlorosulfonic Acid in 1,4-Dioxane** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V. 10 Is. 2. Р. 284-291. DOI: 10.17516/1998-2836-0025. РИНЦ 0,253.
- 80.Martyanov O.N., Larichev Yu.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. **Development** and application of advanced methods *in situ* for studying the stability and physicochemical evolution of oil systems // RUSSIAN CHEMICAL REVIEWS. 2017. V.86. Is.11 P.999–1023. DOI:10.1070/RCR4742. IF2016 4.058; IF (5лет) 3.583. Q1.
- 81.Melnikova, E.I., Kolonenko, A.L., Glushenko, G.A., (...), Churilov, G.N., Zhizhaev, A.M. Nanodispersed Mg-based Powders Received in a Hydrogen-argon Plasma Flow and Estimation of their Application Prospects as Hydrogen Storage Materials // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY. MATHEMATICS & PHYSICS. 2017. V.10. Is.1. P. 75—82. W&S, SCOPUS, CiteScore 2016 0.22. 13%. http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/30748/Melnikova.pdf?sequence=1. PИНЦ 0,151.
- 82.Mikhlin Yu. L., Romanchenko A.S., Tomashevich E.V. **XPS and XANES study of layered mineral valleriite** // JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY. 2017. V: 58. Is. 6. P. 1137-1143 DOI: 10.1134/S0022476617060105 IF2016 0.472; IF (5лет) 0.477. Q4.
- 83.Mikova N.M., Skvortsova G.P., Ivanov I.P., Levdansky V.A., Kuznetsov B.N., **Effect of Lignin on the Properties of Organic and Carbon Gels from Polyphenols of the Larch Bark** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P.368-380. DOI: 10.17516/1998-2836-003. РИНЦ 0,253.
- 84. Murasheva K.S. Saikova S.V., Vorobiev S.A., Romanchenko A.S., Mikhlin Y.L. Characteristics of copper sulfide nanoparticles obtained in the copper sulfate-sodium thiosulfate system // JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY. 2017.- V.58. Is.7. P. 1383-1390Published: DEC 2017 10.1134/S0022476617070150. IF2016 0.472; IF (5лет) –0.477. Q4.
- 85. Myagkov V.G., Bykova L.E., Yakovchuk V.Yu., Matsynin A.A., Velikanov D.A., Patrin G.S., Yurkin G.Y., Bondarenko G.N. **High Rotatable Magnetic Anisotropy in MnBi Thin Films** // JETP LETTERS. 2017.- V.105. Is.10. P. 651-656 Published: MAY 2017 DOI: 10.1134/S0021364017100095. IF2016 1.235; IF (5лет) 1.177. O3.
- 86.Palyanova G.A., Mikhlin Y.L., Karmanov N.S., Kok, K.A., Seryotkin Y.V. Visible and "invisible" forms of gold and silver in the crystallization products of melts in the Fe—S-Ag-Au system: experimental data // DOKLADY EARTH SCIENCES. 2017. V. 474. Is. 2. P. 636-640 Published: JUN 2017. DOI: 10.1134/S1028334X1706006X IF2016 0.519; IF(5лет) 0.579 Q4.

- 87.Parshin A.S., Igumenov A.Y., Mikhlin Y.L., Pchelyakov O.P., Zhigalov V.S.,**Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy of Iron Monosilicide** // RUSSIAN PHYSICS JOURNAL. 2017. V. 59. Is.10. P. 1610-1615/ DOI: 10.1007/s11182-017-0952-7; FEB 2017; IF2016 0.644; IF(5πet) 0.599 Q4.
- 88.Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. **Preparation of Adamantyl and t-butyl Oximes Derivatives of 1,3- and 1,4-Dihydroxynaphthalene Diketone Tautomers** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P.304-310. DOI: 10.17516/1998-2836-0027. РИНЦ 0,253.
- 89. Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. **1-Adamantanol Alkylation of 2,2 '-Binaphthol, 2,2 '- and 4,4 '-Biphenols** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V. 10 Is. 2. Р. 264-268. DOI: 10.17516/1998-2836-0023. РИНЦ 0,253.
- 90.Puzir A.P., Minakov A.V., Burov A.E., Zharkov S.M., Maksimov N.G., Pryazhnikov M.I. **The effect of silver ions electrolytically introduced into colloidal nanodiamond solution on its viscosity and thermal conductivity** // COLLOID JOURNAL. 2017. V.79. Is. 2. P. 258-263. Published: MAR 2017. DOI: 10.1134/S1061933X17020119 . IF2016 0.859; IF (5лет) 0,850 . Q4
- 91.Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Mikhlin Y.L., **A Transformation of Intermediates of Sulfide Reduction of Gold(III) on the Pyrolytic Graphite** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P.416-427. DOI: 10.17516/1998-2836-0037. РИНЦ 0,253.
- 92.Ryzhkov I.I., Lebedev, D.V., Solodovnichenko V.S., Shiverskiy, A.V., Simunin M.M., Parfenov, V.A. **Experimental and modelling study of ionic selectivity in carbon coated alumina nanofiber membranes** // Chemical Engineering Transactions. Volume 60, 2017. P.253-258. DOI: 10.3303/CET1760043.
- 93.Samoilo A.S., Zaitseva Y.N., Dubinin P.S., Piksina O.E., Ruzhnikov S.G., Yakimov I.S., Kirik S.D. **System NaF-KF-AlF₃: Solid Solutions Based on the Chiolite Structure** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V. 10. Is. 2. P. 165-174. DOI: 10.17516/1998-2836-0015. РИНЦ 0,253.
- 94.Sharonova O.M., Fedorchak M.A., Mazurova E.V. **The Composition and Structure of Ferrospheres Formed by Industrial Combustion of Ekibastuz Coal** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V. 10. Is. 2. Р. 175-185. DOI: 10.17516/1998-2836-0016. РИНЦ 0,253.
- 95.Sharonova O.M., Oreshkina N.A., Zhizhaev A.M. Composition and structure of calcium aluminosilicate microspheres // THERMAL ENGINEERING. June 2017. V.64. Is.6. P. 415-421. https://link.springer.com/article/10.1134%2FS0040601517060064. SCOPUS, CiteScore 2016 0.4, 36%
- 96.Sharypov V.I., Kusnetsov B.N., Yakovlev V.A., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V. Studying the thermal conversion of acetone lignin in supercritical butanol in the presence of NiCuMo/SiO₂ catalysts // CATALYSIS IN INDUSTRY. V. 9. Is.2. P. 170-179. SCOPUS, CiteScore 2016 0.56; 7% 10.1134/S2070050417020088
- 97. Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. Interfering Influence of Organic Acids Anions on the Determination of Fluoride Ions by Capillary Electrophoresis Using Chromate Background Electrolyte // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2017. V.10. Is.4. P.573-579. DOI: 10.17516/1998-2836-0049.
- 98.Tarabanko N.V., Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Kaygorodov K.L., Kondrasenko A. A., Maksimov N.G., Lutoshkin M.A., Pavlenko N.I.Synthesis of a Polyconjugated Polymer by Aldol Condensation of 2,5-Diformylfuran and Acetone // Journal of Siberian

- Federal University. Chemistry. 2017. V.10. -Is.4. P. 452-464.DOI: 10.17516/1998-2836-0040.
- 99.Tauson V.L., Lipko S.V., Arsent'ev K.Y., Mikhlin Y.L., Babkin D.N., Smagunov N.V., Pastushkova T.M., Voronova I.Y., Belozerova O.Y., **Dualistic Distribution Coefficients of Trace Elements in the System Mineral-Hydrothermal Solution. IV. Platinum and Silver in Pyrite** // GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL. 2017. V. 55. Is. 9. P. 753-774. Published: Seb 2017. DOI: 10.1134/S0016702917090105 IF2016 0.622; IF(5лет) 0.697 Q4.
- 100. Veprikova E.V., Korolkova I.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N., **Effect of the Porous Supports Properties on the Biocomposite Fertilizers Resistant to Leaching of Potassium and Phosphates** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V. 10. Is. 2. P. 226-238. DOI: 10.17516/1998-2836-0020. РИНЦ 0,253.
- 101. Veprikova E.V., Korolkova I.V., Chesnokov N.V. Kuznetsov B.N. Preparation of Carbamide Containing Biocomposite Fertilizer with the Increase Water Resistance Based on the Aspen Bark // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2017. V.10. -Is.4. P.502-514. DOI: 10.17516/1998-2836-0044.
- 102. Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Solovyov L. A. Study of Mobile Oxygen in Ordered/Disordered Nonstoichiometric Sr-Gd-Cobaltate by Simultaneous Thermal Analysis // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P. 346-357. DOI: 10.17516/1998-2836-0031. РИНЦ 0,253.
- 103. Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Ergaev R.O., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I., **Phenylvinylidene Clusters Containing ReFePt Metal Cores and Chelate Diphosphine Ligands at the Platinum Atom** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10 Is. 2. P. 239-249.DOI: 10.17516/1998-2836-0021. РИНЦ 0,253.
- 104. Verpekin V.V., Burmakina G.V., Zimonin D.V., Pavlenko N.I., Semeikin O.V., Kreindlin A.Z. Electrochemical Study of a Heterobinuclear pyridylvinylidene Complex Cp(CO)(2)Fe[mu-C=CH(2-C₅H₄N)]PdI // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY-CHEMISTRY. 2017. V.10. Is.3. P.428-436. DOI: 10.17516/1998-2836-0038. РИНЦ 0.253.
- 105.Vorobyev S.A., Saikova S.V., Erenburg S.B., Trubina S.V., IvanovYu. N., Maksimov N.G., Mikhlin Yu.L. A comparative study of the structure of copper and lead xanthates // JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY. 2017.— V.58. Is.6. P. 1144-1151. Published: DEC 2017 DOI: 10.1134/S0022476617060117. IF2016 0.472; IF (5лет) 0.477. Q4.
- 106. Yarofeeva A.A., Tsutsura O.A., Frolenko T.A., Semichenko E.S., Kondrasenko A.A., Suboch, GA Suboch G.A., **Reaction of Alkyl- and Arylamines with 2-(Hydroxyimino)-3-oxobutanal** // RUSSIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY. 2017. V.53. Is.1. P.1-5. Published: JAN 2017. DOI: 10.1134/S1070428017010018 .IF2016 0.603; IF (5лет) –0.550. Q4.
- 107.Zashikhin, A.V., Guryanov, A.E., Ananenko, K.E. **Some indicators of gold benefication on rinsing tools with deep sluices** // TSVETNYE METALLY. 2017. Is. 2. P. 35-39 DOI:10.17580/tsm.2017.02.05/ SCOPUS CiteScore 2016 0.16; 21 %
- 108.Zeer G. M., Zelenkova E. G., Belousov O. V., Beletskii V. V., Nikolaev S. V., Ledyaeva, O. N. Electrocontact material based on silver dispersion-strengthened by nickel, titanium, and zinc oxides // PHYSICS OF METALS AND METALLOGRAPHY. 2017. T. 118. №. 9. C. 890-895. Published: Seb 2017. DOI https://doi.org/10.1134/S0031918X17070134 IF2016 0.884; IF(5лет) 0.82 Q3.

- 109.Zhigalov V.S., Myagkov V.G., Bykova L.E., Bondarenko G.N., Matsynin A.A., Volochaev M.N.**Magnetic and structural properties of Fe87Pt13-Al₂O₃ composite thin films synthesized by solid-state reactions // PHYSICS OF THE SOLID STATE. 2017. V. 59. Is. 2. P. 392-398 Published: FEB 2017. DOI: 10.1134/S1063783417020354. IF2016 0.860; IF (5лет) 0.740. Q4.**
- 110.Zimonin D.V. Burmakina G.V. Nedelina N.S., Vereshchagina T.A., Chernykh Ya.Yu., Rubaylo A.I. **Determination of Cerium in Filtrates After Sorption by Stripping Voltammetry on Solid Electrodes** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2017. V.10. Is.4. P.595-603.DOI: 10.17516/1998-2836-0052.

Статьи в отечественных журналах, реферируемых в РИНЦ

- 111. Алгебраистова Н.К., Бурдакова Е.А., Романченко А.С., Маркова А.С., Колотушкин Д.М., Антонов А.В. **Исследование влияния разрядно-импульсной обработки на структурно-химические свойства сульфидных минералов и их флотируемость** // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 4. С. 145-152. РИНЦ 1.601 https://elibrary.ru/item.asp?id=29862518.
- 112.Анциферова С.А., Маркосян С.М., Суворова О.Н. **Влияние гуматного реагента и олеата натрия на смачиваемость флюорита, кальцита, кварца** // Химическая технология. 2017. №12. С. 549-555. https://elibrary.ru/item.asp?id=30755038 ИФ РИНЦ(2016) 0,382
- 113.Белоусов О.В., Калякин С.Н., Твердохлебов В.П., Исакова В.Г., Гризан Н.В. **Применение методов автоклавного растворения при исследовании катализаторов нефтепереработки** // Катализ в промышленности. − 2017. − Т. 17. № 1. С.46-50. DOI:10.18412/1816-0387-2017-1-46-50 ИФ РИНЦ (2016) 0, 928.
- 114.Больбасов Е.Н., Бузник В.М., Станкевич К.С., Горенинский С.И., Иванов Ю.Н., Кондрасенко А.А., Грязнов В.И., Мацулев А.Н.,. Твердохлебов С.И. Композиционные материалы, сформированные методом двуканального электроформования из поликарбоната и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом // Перспективные материалы .- №10 2017. № 10. С. 5 17.https://elibrary.ru/item.asp?id=30502937 РИНЦ 510
- 115.Брагин В.И., Мацко Н.А., Харитонова М.Ю. **Оценка эффективности освоения месторождений меди и золота Красноярского Севера** // Арктика и Север 2017. № 26. С. 5-13. DOI 10.17238/issn2221-2698.2017.26.5 ИФ РИНЦ (2016) 0, 384.
- 116.Веприкова Е.В., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. **Получение биокомпозитных фосфор-калийных удобрений пролонгированного действия на основе коры лиственницы** // Химия растительного сырья. 2017. №3. С. 201-209. https://elibrary.ru/item.asp?id=29952214 РИНЦ 0,374
- 117.Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. **Изучение сорбции калия пористыми подложками из коры березы** // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 2. С. 157-164. https://elibrary.ru/item.asp?id=29026439 РИНЦ 0,554 10.15372/KhUR20170206
- 118.Веприкова Е.В., Пен Р.З., Кузнецов Б.Н. **Оптимизация процесса получения сорбента из луба коры березы** // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 3. С. 245-250. https://elibrary.ru/item.asp?id=29773430 РИНЦ 0,554 10.15372/KhUR20170302
- 119.Веприкова Е.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение устойчивости калий фосфорных биокомпозитных удобрений на основе коры березы к

- **вымыванию активных компонентов** // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 5. С. 499-508.https://elibrary.ru/item.asp?id=30510245 РИНЦ 0,554
- 120. Ганусова М.К., Иванова-Шор Е.А., Шор А.М., Наслузов В.А, Рубайло А.И. **Исследование гидратации и гидролиза Pu(IV) методом функционала плотности** // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. № 25. № 3. С. 251-259. https://elibrary.ru/item.asp?id=29773431. РИНЦ 0,554 10.15372/KhUR20170303
- 121.Инжеваткин Е.В., Барон А.В., Максимов Н.Г., Волкова М.Б., Пузырь А.П., Бондарь В.С. **Оценка методом ЭПР-спектроскопии распределения наноалмазов в организме мышей при внутривенном введении** // Здоровье. Медицинская экология. 2017. Т. 70. № 3. С. 105-108. https://elibrary.ru/item.asp?id=30006896 РИНЦ 0.923
- 122.Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Челбина Ю.В., Тарабанько Н.В., Смирнова М.А. Кинетика низкотемпературного окисления ферментативного лигнина сосны (pinussilvestris) в водно-щелочной среде // Химия растительного сырья. -2017. № 3. С. 63-70. РИНЦ 0,374
- 123.Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Корниенко Г.В., Парфенов В. А., Ашихин А. С. Исследование влияния текстуры газодиффузионных электродов на основе ацетиленовой сажи А 437-Э на эффективность электросинтеза $\mathbf{H_2O_2}$ из $\mathbf{O_2}$ // Химия в интересах устойчивого развития. − 2017. − Т. 5. № 5. − С. 519-525. **ІГ РИНЦ** 0.554
- 124.Коробейников А.И., Калякин С.Н. **Создание электронной справочно-вычислительной программы по химии** // Актуальные вопросы науки. 2017. № 29. С. 64-69. https://elibrary.ru/item.asp?id=28960267
- 125.Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Перспективные термокаталитические процессы переработки бурых и сапропелитовых углей в синтетические топлива, связующие и углеродные материалы // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25.- № 3. С. 231-244. РИНЦ 0,554
- 126.Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Маляр Ю.Н., Скурыдина Е.С., Скворцова Г.П., Пен Р.З., Чесноков Н.В., Ханчич О.А. Оптимизация процесса получения биологически активного диацетата бетулина из исходной и активированной бересты березы // Химическая технология. 2017. № 6. С. 257-263.
- 127.Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. Экстракция скандия из хлоридных растворов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода // Химическая технология. 2017. № 1. С. 29-35. https://elibrary.ru/item.asp?id=27712667 ИФ РИНЦ 0,382
- 128. Кузьмина А. А., Кузьмин В. И. Экстракционное извлечение скандия из хлоридных растворов смесями трибутилфосфата с молекулярным йодом // Современные тенденции развития науки и технологий. 2017. № 3-1. С. 38-42. https://elibrary.ru/item.asp?id=29002476.
- 129.Левданский А.В., Васильева Н.Ю., Максимов Н.Г., Карачаров А.А., Левданский В.А., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н., DjakovitchL., PinelC. Синтез и изучение медьсодержащих полимеров на основе сульфатов микрокристаллической целлюлозы из древесины лиственницы // Химия растительного сырья. − 2017. № 3. − C.55-61. https://elibrary.ru/item.asp?id=29952195. РИНЦ 0,374
- 130.Маляр Ю.Н., Михайленко М.А., Панкрушина Н.А., Михеев А.Н. Кузнецова С.А. Шахтшнайдер Т.П. Влияние микроволнового облучения на нрабиногалактан и его взаимодействие с диацетатом бетулина // Химия растительного сырья. 2017. № 4.-С. 73-79. https://elibrary.ru/item.asp?id=30755072РИНЦ 0,374

- 131.Микова Н.М., Гришечко Л.И., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н. **Полифенолы древесной коры натуральные предшественники для получения на их основе полимерных аэрогелей** // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С. 41-51.https://elibrary.ru/item.asp?id=30755055РИНЦ 0,374
- 132.Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Иванов И.П., Павленко Н.М., Чесноков Н.В. **Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины** // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С. 53-64. https://elibrary.ru/item.asp?id=30755061РИНЦ 0,374
- 133.Михайлов А.Г., Харитонова М.Ю., Вашлаев И.И., Свиридова М.Л. **Использование** экологически неагрессивных растворителей для мобилизации металлов в отходах обогащения норильского региона // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017.- № 4. С. 153-158. https://elibrary.ru/item.asp?id=29862520 РИНЦ1,601
- 134. Михайлюта С.В., Леженин А.А., Тасейко О.В. **Исследование распространения промышленных выбросов г. Красноярска** // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2017. Т. 4.- № 1. С. 100-105. https://elibrary.ru/item.asp?id=29129458. РИНЦ 0,421
- 135.Селиванов А.В., Вашлаев И.И. **Формирование логистического потенциала горного предприятия** // Логистические системы в глобальной экономике. 2017. № 7. С. 288-290. https://elibrary.ru/item.asp?id=29095762 ИФ РИНЦ (2016) нет
- 136.Селютин Г.Е., Дунаев А.В. **Углеродные наноразмерные триботехнические материалы** // АВТОМОБИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ. 2017. №5. С. 29-32. https://elibrary.ru/item.asp?id=29849455 IF РИНЦ0.175
- 137.Усманова Н. Ф., Брагин В. И., Жижаев А. М., Меркулова Е. Н., Бондаренко Г. Н. **Сравнительный анализ методик последовательной экстракции для вскрытия редкоземельных элементов в золотоносном сырье** // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. №6. 172-181. DOI: 10.15372/FTPRPI20170618 РИНЦ1,601
- 138.Харитонова М.Ю., Мацко Н.А. **Графический метод оценки эффективности освоения месторождений золота Красноярского края** // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири 2017. №2(30). С. 123-126. https://elibrary.ru/item.asp?id=29328135 ИФ РИНЦ (2016) 0, 231
- 139.Цыганова С.И., Фетисова О.Ю., Бондаренко Г.Н., Мазурова Е.В. **Получение** высокопористого магнитного композиционного материала на основе модифицированной древесины // Композиты и Наноструктуры. 2017. –Т.9. № 3-4. С. 167 -173. http://www.issp.ac.ru/journal/composites/2017/content_03-04_17.pdf РИНЦ 0,471
- 140. Шепелев И.И., Алгебраистова Н.К., Сахачев А.Ю., Жижаев А.М., Прокопьев И.В. **Исследование измельчаемости нефелиновой руды и шлака ферротитанового производства для переработки их по спекательной технологии** // ВЕСТНИК ИрГТУ. 2017. Т. 21. № 11— С.167-178. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-11-167-178 https://elibrary.ru/item.asp?id=30714532 РИНЦ 0,241
- 141.Шепелев И.И., Кудяков А.И., Бочков Н.Н., Жижаев А.М. Дорожные твердеющие смеси на нефелиновых вяжущих с гипсоангидритовыми модифицирующими добавками // Вестник ТГАСУ. 2017. №1. С. 181-189.https://elibrary.ru/item.asp?id=28341336 РИНЦ: 0,37
- 142.Шепелев И.И., Сахачев А.Ю., Александров А.В., Головных Н.В., Жижаев А.М., Алгебраистова Н.К. Технологические испытания процессов спекания и выщелачивания нефелиновых шихт со шлаком ферротитанового производства

Публикации докладов и тезисов докладов на конференциях

- 1.Anshits A.G., Fomenko E.V.Glass-crystalline membrane materials for helium and hydrogen capture based on fly ash cenospheres a new trend in the utilization of coal power plant waste // International Journal of Waste Resources. 2017. V. 7. Issue 3. P. 56.
- 2.Dudnikov V.A., Orlov Yu.S., Gavrilkin S.Yu., Kazak N. V., Platunov M.S., L. A. **Effect of cation ordering on A-sites on the physical properties of substituted rare-earth cobaltite oxides Gd_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}.4PO-I-48 // International Symposium on Magnetism. July 1-5, 2017, Moscow, Russia.**
- 3.Ivanova-Shor E.A., Shor A.M., Nasluzov V.A., Laletina S.S., Neyman K.M. **Palladium species at stoichiometric and partially reduced ceria: a density functional study** // Abstracts of IV Scientific Conference BORESKOV READINGS dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov, April 19-21, 2017, Novosibirsk, C. 168.
- 4.Kuznetsov B.N. Development of new integrated catalytic processes of lignicellulosic biomass valorization into valuable chemical products // Book of Abstr. of Forth International Conference Catalysis For Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals (CRS-4). Adriatic Riviera, Gabicce Mare, Italy. September 4-8 2017. KL-6
- 5.Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Lutoshkin M.A., Rataboul F., Djakovitch L. Kinetic study and optimization of larch wood peroxide fractionation in the presence of TiO2 catalyst // Book of Abstr. of 4th Int. congress on catalysis for biorefineries (CatBior). Lyon, France, December 11-15, 2017. 2 p.
- 6.Laletina S.S., Shor E.A., Mamatkulov M., Yudanov I.V., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. **The role of corners and edges of platinum nanocluster in methanol dehydrogenation: a DFT study** // EuropaCat, Florence, Italy 2017, 27-31 August.
- 7.Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Smirnova M.A., Tarabanko N. Mechanism of selectivity decrease of the acid-catalyzed carbohydrate conversion with increasing the carbohydrate concentration// Book of Abstr. P. PB83. 4th INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS FOR BIOREFINERIES, 11-15 December 2017, Lyon, France.
- 8.Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Tarabanko N., Chelbina Yu.V. One-step oxidation of wood lignocellulosics into vanillin, syringaldehyde, and cellulose // Book of Abstr. P. PA73. 4th INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS FOR BIOREFINERIES, 11-15 December 2017, Lyon, France.
- 9. Vereshchagin S.N., Dudnikov V.A., Solovyov L.A., Anshits A.G. Effect of A-site cations ordering on catalytic performance of Sr-Gd-Co mixed oxides with perovskite structure // IV Scientific Conference BORESKOV READINGS. PP-02. April 19-21, 2017, Novosibirsk, Russia
- 10.Zimonin D.V., Verpekin V.V., Burmakina G.V., Chudin O.S., Rubaylo A.I. Electrochemical study of trinuclear phenylvinylidene clusters containing rhenium, iron, platinum or palladium // Сб. тез. докл. XXVII Международной Чугаевской конференция по координационной химии. Нижний Новгород, 2-6 октября 2017, С. Y57.
- 11.Белоусова Н.В., Борисов Р.В., Коробова М.Ю. **Анализ состава и свойств анодных конусов** // Сборник докладов восьмого международного конгресса "Цветные металлы и минералы". Красноярск 12–15 сентября 2017 года. С. 339-343

- 12. Борисов Р.В. **Получение наноразмерных порошков металлов платиновой группы в автоклавных условиях** // Материалы конференции-конкурса молодых ученых ИХХТ СО РАН, «Химия». 1 марта 2017 г. г. Красноярск. С. 4-7
- 13. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Жижаев А.М. Особенности растворения высокодисперсных порошков иридия (0) в кислых средах // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск 12-15 сентября 2017 года С.1370-1375
- 14.Борисов Р.В., Малыхин Е.В., Брагин В.И. **Вещественный состав и особенности нахождения золота в хвостах ЗИФ** // Материалы Междунар. науч. конф «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения 2017)». Красноярск. 12–15 сентября 2017 г. С. 80–82.
- 15.Борисов Р.В., Малыхин Е.В., Брагин В.И. **Вещественный состав и особенности нахождения золота в хвостах ЗИФ** // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения 2017): материалы Междунар.науч.конф., Красноярск,12-15 сентября 2017 г. Красноярск: Сиб.федер.ун-т, 2017. С.80-82. ISBN 978-5-7638-3734-6
- 16.Брагин В.И. **Перспективы использования нанотехнологических методов и подходов в технологии первичной переработки минерального сырья** // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения 2017): материалы Междунар.науч.конф., Красноярск,12-15 сентября 2017 г. Красноярск: Сиб.федер.ун-т, 2017. С.13-15. ISBN 978-5-7638-3734-6
- 17. Бурюкин Ф.А., Косицина С.С., Кузнецов П.Н., Фризоргер В.К., Маракушина Е.Н. Разработка технологии получения связующего пека для анодной массы методом терморастворения углей // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». – Красноярск 12-15 сентября 2017 года — С. 328-333
- 18.Вашлаев А.И., Брагин В.И. **Прогноз эффективности предварительного радиометрического обогащения** // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения 2017): материалы Междунар.науч.конф., Красноярск,12-15 сентября 2017 г. Красноярск: Сиб.федер.ун-т, 2017. С.125-128. ISBN 978-5-7638-3734-6
- 19.Вашлаев И. И., Михайлов А.Г., Харитонова М.Ю., Свиридова М.Л. **Изучение вертикальной зональности осаждения солей цветных металлов на испарительном барьере** // Сборник докладов IX Международного Конгресса «Цветные металлы и минералы», г. Красноярск, 12-15 сентября 2017 г. С. 1221-1226.
- 20.Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. **Влияние природы древесных подложек на водостойкость фосфорнокалийных биокомпозитных удобрений**// Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 81-83.
- 21.Воробьев С.А., Сайкова С.В., Вишнякова Е.А., Романченко А.С., Жарков С.М., Михлин Ю.Л. Синтез и исследование концентрированных и высокостабильных гидрозолей наночастиц серебра // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск 12-15 сентября 2017 года С.1376-1379
- 22.Головин Е.А., Кузнецова Л.И., Кузнецов П.Н., Обухова А.В. Исследование кислотных и каталитических свойств систем на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами // Материалы международной

- научной конференции «Проспект Свободный 2017», посвященной Году экологии в Российской Федерации. Красноярск, Сибирский федеральный университет, 17-21 апреля 2017 г. С. 8-11
- 23.Гольсман Д.А., Брагин В.И., Самородский П.Н., Бурдакова Е.А., Бакшеева И.И., Усманова Н.Ф., Вашлаев А.И. Исследование минералогического состава и обогатимости лежалых хвостов золотоизвлекательной фабрики // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения 2017): материалы Междунар.науч.конф., Красноярск,12-15 сентября 2017 г. Красноярск: Сиб.федер.ун-т, 2017. С. 77-80. ISBN 978-5-7638-3734-6
- 24. Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю. Экстракция серебра из хлоридных растворов нейтральными фосфортиосодержащими реагентами // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск 12-15 сентября 2017 года С. 1380-1382
- 25. Евсевская Н.П. **Новый подход к синтезу феррит-граната диспрозия Dy_3Fe_5O_{12}** // Сборник тезисов XX Конференции молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, 14 апреля 2017 г. г. Красноярск. С. 4.
- 26. Евсевская Н.П., Линок Е.В., Пашков Г.Л. Синтез, характеризация и изучение магнитных свойств граната Dy₃Fe₅O₁₂, полученного анионообменным осаждением // Сборник трудов 12-й международной научно-практической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'17), 3-7 июля 2017 г. г. Санкт-Петербург. С. 49-53
- 27. Евсевская Н.П., Пашков Г.Л., Линок Е.В., Тарасова Л.С. **Новый подход к синтезу, характеризация и изучение магнитных свойств граната Dy**₃**Fe**₅**O**₁₂ // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск 12-15 сентября 2017 года С. 1095-1098
- 28.Зуев А.Е. **Строительство гидрозащитных подземных экранов взрывом в ненарушенных скальных массивах** // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». РАН. Красноярск, 2017. C.58.
- 29.Иванов И.П., Микова Н.М., Чесноков Н.В., Мазурова Е.В., Кузнецов Б.Н. **Изучение строения и свойств углеродных материалов, получаемых карбонизацией лигнинов, выделенных из древесины пихты**// Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 69-71.
- 30.Иванов И.П., Теремова М.И., Еремина А.О., Головина В.В., Чесноков Н.В. **Аэробная биоконверсия этаноллигнина древесины пихты сибирской** // Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 377-379.
- 31.Иванова-Шор Е.А., Лалетина С.С., Шор А.М., Наслузов В.А. **Применение метода** функционала плотности для моделирования катализаторов и механизмов каталитических реакций // Ш Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: тезисы докладов конгресса, 22-26 мая 2017, Нижний Новгород, С. 619.
- 32.Казаченко А.С. **Новый «зеленый» метод получения сульфатированного лигнина**// Сб. тез.докл. XX Конф. молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 14 апреля 2017. С. 11.
- 33. Казаченко А.С., Васильева Н.Ю. **Изучение процесса сульфатирования этаноллигнина, выделенного из древесины пихты** // Сб. тр. Конф. молодых ученых КНЦ СО РАН. Секция «Химия». Красноярск. 24 марта 2017. С.16-20.

- 34. Казаченко А.С., Васильева Н.Ю., Левданский А.В. Сульфатирование арабиногалактана сульфаминовой кислотой в присутствии основных катализаторов // Сб. тез.докл. Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». Новосибирск, Россия. 13-15 ноября 2017 г. С. 51-52. УД-14.
- 35.Казаченко А.С., Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Синтез сульфатов арабиногалактана в среде «хлорсульфоновая кислота-пиридин» и «сульфаминовая кислота-мочевина-диоксан» // Сб. тр. Х юбилейной Межрегиональной научно-практической конференции, посвященной 85-летию КГПУ им. В.П. Астафьева «Химическая наука и образование Красноярья». Красноярск, 18–19 мая 2017 г. С. 9-12.
- 36.Казаченко А.С., Маляр Ю.Н., Грязнова А.А. **Расчет ИК-спектров фрагмента молекулы арабиногалактана квантово-химическими методами** // Сб. тр. Междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодёжь и наука: проспект Свободный». Красноярск. 15-25 апреля 2017 г. С. 15-25.
- 37. Казаченко А.С., Мирошникова А.В. **Изучение термических превращений этаноллигнина в среде сверхкритического этанола в присутствии цеолитных катализаторов** // Сб. тр. Конф. молодых ученых КНЦ СО РАН. Секция «Химия». Красноярск. 24 марта 2017. С. 39-42.
- 38. Карасев С.В. Состав, свойства и поведение высокодисперсных частиц, образующихся при измельчении сульфидных руд цветных металлов // Материалы конференции-конкурса молодых ученых ИХХТ СО РАН, «Химия». 1 марта 2017 г. г. Красноярск. С.20-23
- 39. Карасев С.В., Романченко А.С., Воробьев С.А., Карачаров А.А., Каменский Е.С., Бурдакова Е.А., Михлин Ю.Л. Состав, свойства и поведение высокодисперсных частиц, образующихся при измельчении сульфидных руд цветных металлов // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск 12-15 сентября 2017 года С. 1035-1040
- 40.Каскевич Е.С., Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Кузнецов П.Н. Исследование катализаторов на основе вольфрамированного диоксида циркония в реакции гидроизомеризации // Сборник тезисов 71-ой Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ-2017»: секция «Химическая технология и экология в нефтяной и газовой промышленности»: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина- Москва, 18-20 апреля 2017 г. С. 83
- 41. Кондрасенко А.А., Свирская Н.М., Петерсон И.В., Рубайло А.И. **Окислительное сочетание 2,6-ди(1-адамантил)-4-бромфенола**// Сборник тезисов всероссийской конференции «Современные проблемы органической химии», г. Новосибирск, 5-9 июня 2017 г., С.257.
- 42.Кондрасенко А.А., Свирская Н.М., Петерсон И.В., Рубайло А.И. **Окислительное сочетание адамантилированных нафтолов**// Сборник тезисов Международного юбилейного конгресса, посвященного 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский-2017», г. Иркутск, 27 августа 2 сентября 2017 г., С. 90.
- 43.Кондратьева А.А., Брагин В.И. **Повышение удельной скорости флотации подачей реагентов в виде микроэмульсий** // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения 2017): материалы Междунар.науч.конф., Красноярск,12-15 сентября 2017 г. Красноярск: Сиб.федер.ун-т, 2017. С.216-217. ISBN 978-5-7638-3734-6

- 44. Коробейников А.И. **Создание расчетно-информационной системы** для физико-химических вычислений в химической технологии // Материалы конференции-конкурса молодых ученых ИХХТ СО РАН, «Химия». 1 марта 2017 г. г. Красноярск. С. 24- 27
- 45.Косицына С.С., Кузнецов П.Н., Бурюкин Ф.А., Обухова А.В. **Влияние природы растворителя на свойства пековых продуктов термического растворения угля** // Сборник тезисов докладов Международного Российско-Казахстанского Симпозиума «Углехимия и экология Кузбасса», Кемерово. 16-18 октября 2017 г. С. 33
- 46.Кузнецов Б.Н. **Актуальные направления каталитической переработки древесной биомассы** // Сб. тез.докл. Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». Новосибирск, Россия. 13-15 ноября 2017 г. С. 21-22. ПЛ-10.
- 47. Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Скворцова Г.П., Мороз А.А., Счисленко С.А. Энтеросорбент из луба березовой коры с нанесённым бетулином// Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 169-170.
- 48.Кузьмин Д.В., Кузьмин В.И., Бондаренко Г.Н. **Осаждение фосфат-иона при гидротермальном разложении нитрата железа в кислых растворах** // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск 12-15 сентября 2017 года С. 1104-1112
- 49.Кузьмина А.А.**Влияние концентрационных факторов на экстракцию хлорида скандия смесями трибутилфосфата с молекулярным йодом** // Материалы конференции-конкурса молодых ученых ИХХТ СО РАН, «Химия». 1 марта 2017 г. г. Красноярск. С. 28-31
- 50. Кузьмина А.А., Кузьмин В.И. **Изучение особенностей извлечения хлорида скандия смесью трибутилфосфата и молекулярного йода** // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск 12-15 сентября 2017 года С. 1066-1074
- 51. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А. Микросферические циркономолибдатные сорбенты для извлечения катионов f-металлов (III) из водных сред // Тезисы докладов VII Молодежной школы-конференции ФИЦ КНЦ СО РАН «Наука, промышленность, экология». Отв. ред. В.Г. Пахомова, О.В. Крюкова, Е.М. Мошкина. Красноярск: ФИЦ КНЦ СО РАН, 2017. С. 24.
- 52.Лалетина С.С., Шор Е.А., Маматкулов М., Юданов И.В., Каичев В.В., Бухтияров В.И. **Теоретическое исследование дегидрирования метанола на кластерах плати**ны // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»: тезисы докладов конгресса, 22-26 мая 2017, Нижний Новгород, С. 74.
- 53.Левданский А.В., Васильева Н.Ю., Карачаров А.А., Мазурова Е.В., Левданский В.А. Изучение строения продуктов сульфатирования арабиногалактана хлорсульфоновой кислотой в пиридине методами РФА, РЭМ и АСМ // Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 74-76.
- 54. Левданский В.А., Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. **Получение** медьсодержащих производных сульфатов микрокристаллической целлюлозы // Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 77-79.

- 55. Левданский В.А., Левданский А.В. **Этерификация бетулина уксусной и пропионовой кислотой** //Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 176-178.
- 56.Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. **Сульфатирование ксилана сульфаминовой кислотой** // Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 79-81.
- 57.Линок Е.В., Евсевская Н.П., Пашков Г.Л. Синтез Dy_2O_3 с использованием анионита АВ-17-8 // Сборник трудов 12-й международной научно-практической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ´17), 3-7 июля 2017 г. г. Санкт-Петербург. С. 148-153
- 58.Ловцевич О.В., Кузнецов П.Н., Обухова А.В. **Термохимическое превращение углей в органических растворителях с образованием пекоподобных продуктов** // Материалы международной научной конференции «Проспект Свободный 2017», посвященной Году экологии в Российской Федерации. Красноярск, Сибирский федеральный университет, 17-21 апреля 2017 г. С. 4-7
- 59.Маляр Ю.Н. **Микроволновой синтез комплексов бетулина и его диацилов с водорастворимыми полимерами** // Сб. тез.докл. XX Конф. молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 14 апреля 2017. С. 18.
- 60.Маляр Ю.Н., Михайленко М.А., Панкрушина Н.А., Кузнецова С.А., Веселова О.Ф., Кичкайло А.С., Чесноков Н.В., Шахтшнейдер Т.П. Изучение композитов диацетата бетулина с арабиногалактаном, полученных методом микроволновой обработки // Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 165-166.
- 61.Микова Н.М., Гришечко Л.И., Скворцова Г.П., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. **Полимерные гели на основе конденсированных танинов коры лиственницы и березы**// Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 72-74.
- 62.Мирошникова А.В. **Термическая деполимеризация органосольвентных лигнинов в сверхкритических спиртах в присутствии никельсодержащих катализаторов**// Сб. тез.докл. Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». Новосибирск, Россия. 13-15 ноября 2017 г. С. 45-46. УД-11.
- 63.Неделина Т.С., Зимонин Д.В. Определение церия в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на твердых электродах // Сб. тез.докл. Международной конференции «Проспект Свободный 2017», Красноярск, 17-21 апреля 2017 г., С. 8-10.
- 64.Павликов А.Ю., Трофимова Т.В., Сайкова С.В. Новый метод получения магнитных материалов с использованием сильноосновного анионита АВ 17-8 // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск 12-15 сентября 2017 года С. 1099-1103
- 65.Патрушева Т.Н., Корец А.Я., Кирик С.Д., Михлин Ю.Л., Чудинов Е.А., Петров С.К. Структурные исследования катодных материалов LiFeO3 и LiFePO4, полученных экстракционно-пиролитическим способом // 6-й Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света: материалы семинара. Красноярск: Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 2017. С. 182-190.

- 66.Пестунов А.В. **Термопревращение механически активированной смеси древесины осины и высококремнистых цеолитных катализаторов в сверхкритическом этаноле** // Сб. тез.докл. Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». Новосибирск, Россия. 13-15 ноября 2017 г. С. 47-48. УД-12.
- 67.Пестунов А.В., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Яковлев В.А., Таран О.П., Громов Н.В., Кузмин А.О Яценко Д.А. Исследование каталитических процессов окисления и гидрирования в водной среде механоактивированной микрокристаллической целлюлозы // Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 316-318.
- 68.Петерсон И.В., Свирская Н.М., Кондрасенко А.А., Рубайло А.И. **Алкилирование 1-адамантанолом 2,2'- и 4,4'-бифенолов** // Сборник тезисов всероссийской конференции «Современные проблемы органической химии», г. Новосибирск, 5-9 июня 2017 г., С.257.
- 69.Петерсон И.В., Свирская Н.М., Кондрасенко А.А., Рубайло А.И. Синтез адамантильных и трет.бутильных производных дикетонных таутомеров 1,3- 1,4- дигидроксинафталинов и их оксимов // Сборник тезисов «ХХ молодежной школыконференции по органической химии», г. Казань, 18-21 сентября 2017 г., С. 187.
- 70.Плотникова А.А., Брагин В.И. Связь железосодержащих фаз с технологическими свойствами свинцово-цинковых руд Горевского месторождения // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения 2017): материалы Междунар.науч.конф., Красноярск,12-15 сентября 2017 г. Красноярск: Сиб.федер.ун-т, 2017. С. 37-40. ISBN 978-5-7638-3734-6
- 71. Селиванов А. В., Вашлаев И. И. **Формирование логистического потенциала горного предприятия** // Логистические системы в глобальной экономике: материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. (14–15 марта 2017 г., Красноярск) : электрон. сб. / Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. Красноярск, 2017. С. 288-290.
- 72.Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Максимов Н.Г., Левданский В.А., Рубайло А.И. Исследование комплексообразования нерастворимых в воде производных бетулина с гидроксипропил-β- и γ-циклодекстринами методом капиллярного электрофореза // Тезисы докладов III Всерос. конф. «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, 21-27 мая 2017 г., С. 47.
- 73. Сурсякова В.В., Рубайло А.И. **Характеристика разделительных способностей** экспериментальных условий в капиллярном электрофорезе с применением нового параметра // Тезисы докладов III Всерос. конф. «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, 21-27 мая 2017 г., С. 190.
- 74. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Скиба Е.А., Байбакова О.В., Челбина Ю.В., Тарабанько Н.В. Новый процесс переработки хвойной древесины в ванилин, глюкозу и этанол // Материалы VII Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, апрель 2017 г., С. 298-300.
- 75. Трофимова Т.В., Сайкова С.В., Чистяков Д.И. Синтез магнитных наночастиц на основе соединений железа, покрытых золотой оболочкой // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы». Красноярск 12-15 сентября 2017 года С. 1391-1396.
- 76.Усманова Н.Ф., Брагин В.И., Меркулова Е.Н., Жижаев А.М. Геохимические исследования золотоносной руды коры выветривания //Результаты междисциплинарных исследований в технологической минералогии. Сборник статей

- XI Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2017. С. 71-75. ISBN 978-5-9274-0788-0. http://igkrc.ru/assets/publication/TM-XI-1.pdf.
- 77. Усманова Н.Ф., Брагин В.И., Меркулова Е.Н., Жижаев А.М. **Изучение поведения минералов в кислых и нейтральных условиях гипергенеза** // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения 2017): материалы Междунар.науч.конф., Красноярск, 12-15 сентября 2017 г. Красноярск: Сиб.федер.ун-т, 2017. С. 82-85. ISBN 978-5-7638-3734.
- 78. Черных Я.Ю., Верещагина Т.А. **Магнитные композитные сорбенты для извлечения катионов тяжелых металлов из жидких отходов** // Тезисы докладов VII Молодежной школы-конференции ФИЦ КНЦ СО РАН «Наука, промышленность, экология». Отв. ред. В.Г. Пахомова, О.В. Крюкова, Е.М. Мошкина. Красноярск: ФИЦ КНЦ СО РАН, 2017. С. 38.
- 79.Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Яковлев В.А., Мирошникова А.В. Исследование термической конверсии органосольвентных лигнинов в сверхкритических спиртах в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO₂ //Сб. тр. VII Всерос. конф. с междунар. участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, Россия. 24-28 апреля 2017 г. С. 49-51.
- 80.Яценкова О.В., Скрипников А.М., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса получения из древесины березы глюкозных гидролизатов для синтеза биоэтанола с применением сернокислотного катализатора // Сб. тез.докл. III Российского конгресса по катализу «Роскатализ-2017». Нижний Новгород, 22-26 мая 2017. С. 534-535.

Патенты

- 1. **Патент РФ№ 2610500**. МПК C01G 9/06, B01D 11/04 (2006.01). Способ очистки сульфатных цинковых растворов от хлорид-иона/ Флейтлих И.Ю., Никифорова Л.К., Григорьева Н.А.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). № 2015139642/05; заявл. 17.09.2015; опубл. 13.02.2017. Бюл. № 5.
- 2. Патент РФ№ 2611388. МПК А61К 36/185, B01D 11/02, A61Р 1/00 (2006.01). Энтеросорбент из луба березовой коры/ Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Мороз А.А., Скворцова Г.П., Счисленко С.А., Чесноков Н.В.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). № 2016116179/15; заявл. 25.04.2016; опубл. 21.02.2017. Бюл. № 6.
- 3. **Патент РФ№ 2614149**. МПК С07Ј 63/00 (2006.01). Способ получения дифталата бетулинола/ Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН (RU). № 2016108398/04; заявл. 09.03.2016; опубл. 23.03.2017. Бюл. № 9.
- 4. **Патент РФ №2616646** МПК В03D 1/00 (2006.01). Способ флотационного обогащения глинистого золотосодержащего сырья/ Усманова Н.Ф., Брагин В.И., Плотникова Е.А.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). № 2015147966/03; заявл. 06.11.2015; опубл. 18.04.2017. Бюл. № 11.
- 5. Патент РФ №2618892. ПК А61К 36/185, В01D 11/02, А61К 129/00 (2006.01). Способ комплексной переработки коры березы / Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Кузнецова С.А., Гришечко Л.И., Скворцова Г.П., Веприкова Е.В., Левданский В.А.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). № 2016120506/15; заявл. 25.05.2016; опубл. 11.05.2017. Бюл. № 14.
- 6. **Патент РФ №2620551**. МПК А61К 36/185, B01D 11/02 (2006.01). Способ комплексной переработки древесины березы / Кузнецов Б.Н., Яценкова О.В., Кузнецова С.А., Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Скрипников А.М.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). № 2016119484/15; заявл. 19.05.2016; опубл. 26.05.2017. Бюл. № 15.

- 7. **Патент РФ №2620595**. МПК С08В 37/14, С07Н 11/00 (2006.01). Способ сульфатирования ксилана древесины березы/ Левданский В.А., Левданский А.В., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). № 2016125092/04; заявл. 22.06.2016; опубл. 29.05.2017. Бюл. № 16.
- 8. Патент №2620597. МПК С08В 37/14, С07Н 11/00 (2006.01). Способ сульфатирования ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой / Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). № 2016125097/04; заявл. 22.06.2016; опубл. 29.05.2017. Бюл. № 16.
- 9. **Патент РФ №2624314**. МПК C01F 17/00, C22B 3/24, C22B 59/00 (2006.01). Способ извлечения скандия из хлоридных растворов / Кузьмин В.И., Кузьмина А.А.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). № 2016125095/05; заявл. 22.06.2016; опубл. 03.07.2017. Бюл. № 19.
- 10. **Патент РФ №2627435**. МПК А61К 36/899, А61К 31/717, А61Р 7/02 (2006.01). Средство с антитромботической активностью / Дрозд Н.Н., Калинина Т.С., Кузнецова С.А., Васильева Н.Ю., Кузнецов Б.Н., Макаров В.А.; заявители и патентообладатели: ФГБУ ГНЦ Минздрава России (RU) и ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). № 2016123770/15; заявл. 16.06.2016; опубл. 08.08.2017. Бюл. № 22.
- 11. **Патент РФ №2629121**. МПК С23С 16/42, С23С 16/44 (2006.01). Способ получения силицидов титана / Кустов А.Д., Парфенов О.Г.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН (RU). № 2016129333/02; заявл. 18.07.2016; опубл. 24.08.2017. Бюл. № 24.
- 12. **Патент РФ** №2629264. МПК С05F 11/00 (2006.01). Способ получения органоминеральных удобрений на основе коры березы / Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). № 2016142978/13; заявл. 31.10.2016, опубл. 28.08.2017. Бюл. № 25.
- 13. **Патент РФ № 2629770**. МПК С07D 311/32 (2006.01). Способ получения дигидрокверцетина из древесины лиственницы сибирской/ Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). № 2016147281/04; заявл. 01.12.2016, опубл. 04.09.2017. Бюл. № 25
- 14. **Патент РФ № 2631440**. МПК С22В 11/00, С22В 3/26 (2006.01). Способ извлечения серебра из хлоридных растворов/ Флейтлих И.Ю., Григорьева Н.А.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, (RU). № 2016147289/04; заявл. 01.12.2016, опубл. 22.09.2017. Бюл. № 27.
- 15. **Патент РФ №2631470**. МПК С08В 37/00 (2006.01). Способ получения аргинин производного сульфата арабиногалактана / Левданский В.А., Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). № 2016147283/13; заявл. 01.12.2016; опубл. 22.09.2017. Бюл. № 27.
- 16. **Патент РФ №2631508**. МПК С07С 45/27, С07С 45/85, С07С 47/58 (2006.01). Способ получения ванилина окислением лигнинсодержащего сырья древесного сырья/ Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Черняк М.Ю., Челбина Ю.В., Тарабанько Н.В., Морозов А.А., Сафронов А.С.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU).- № 2016147285/04; заявл. 01.12.2016; опубл. 25.09.2017. Бюл. № 27.
- 17. **Патент РФ №2638160**. МПК С07Ј 63/00, С07Ј 75/00 (2006.01). Способ получения дисукционата бетулинола / Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). № 2017109313/04, заявл. 20.03.2017; опубл. 12.12.2017. Бюл. № 35.