

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

**Журнал Сибирского
федерального университета
Химия**

**Journal of Siberian
Federal University
Chemistry**

2021 14 (1)

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

2021 14(1)

Издание индексируется Scopus (Elsevier), Emerging Sources Citation Index (WoS, Clarivate Analytics), Российским индексом научного цитирования (НЭБ), представлено в международных и российских информационных базах: Chemical Abstracts, Ulrich's periodicals directory, ProQuest, EBSCO (США), Google Scholar, КиберЛенинка.

Включено в список Высшей аттестационной комиссии «Рецензируемые научные издания, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования».

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

**Журнал Сибирского федерального университета. Химия.
Journal of Siberian Federal University. Chemistry.**

Учредитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

Главный редактор: *Б.Н. Кузнецов*. Редактор *И.А. Вейсиг*. Корректор *С.В. Хазаржан*.
Компьютерная верстка *Е.В. Гревцовой*

№ 1. 30.03.2021. Индекс: 42329. Тираж: 1000 экз.

Свободная цена

Адрес редакции и издательства: 660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79, оф. 32-03.

Отпечатано в типографии Издательства БИК СФУ
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82а.

*Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-28726 от 29.06.2007 г.,
выданное Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций,
связи и охраны культурного наследия.*

<http://journal.sfu-kras.ru>

Подписано в печать 17.03.2021. Формат 84х108/16. Усл. печ. л. 10,7.

Уч.-изд. л. 10,2. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 13239.

Возрастная маркировка в соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ: 16+

CHIEF EDITOR

Boris N. Kuznetsov, Doctor of Chemistry, Professor. Deputy Director of Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS. Professor of Siberian Federal University

EDITORIAL BOARD

- N.V. Chesnokov, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- L.K. Altunina, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia;
- N.G. Bazarnova, Altai State University, Barnaul, Russia;
- V.A. Babkin, A.E. Favorsky, Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Scientific Research Institute – Federal Research Centre for Projects Evaluation and Consulting Services, Irkutsk, Russia;
- V.M. Denisov, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- Z.R. Ismagilov, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science SB RAS, Kemerovo, Russia;
- S.V. Kachin, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- S.D. Kirik, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Likholobov, Institute of Hydrocarbon Processing SB RAS, Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, Russia;
- Yu.L. Mikhlin, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- A.I. Rubaylo, Institute Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.V. Ryazanova, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Sobyenin, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia;
- V.E. Tarabanko, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.G. Shendrik, Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine;
- V.E. Agabekov, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
- O.P. Taran, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- Vicente L. Cebolla, Instituto de Carboquímica, Spain;
- K.M. Neyman, Universitat de Barcelona, Spain;
- Celzard Alain, University of Lorraine, Institut Jean Lamour Nancy, Lorraine, France.

CONTENTS

Valentin V. Sychev, Sergei V. Baryshnikov, Ivan P. Ivanov, Mikhail N. Volochaev and Oxana P. Taran Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone in the Presence of Ru-Containing Catalysts Based on Carbon Material "Sibunit"	5
Ludmila N. Vosmerikova, Anton A. Vosmerikov, Yakov E. Barbashin and Alexander V. Vosmerikov Kinetic Features of the Process of Conversion of Propane to Aromatic Hydrocarbons	21
Liubov K. Altunina, Vladimir A. Kuvshinov, Ivan V. Kuvshinov and Liubov A. Stasyeva Multifunctional Composition Based on Surfactants and a Complex of Buffer Systems to Enhance Oil Recovery of High-Viscosity Oil Deposits.....	30
Evgeniy N. Egorov, Nikolay F. Ushmarin, Sergei I. Sandalov, Nikolay I. Kol'tsov and Vasilii D. Voronchikhin Investigation of the Dynamic Properties of Seawater-Resistant Rubber.....	38
Natalia P. Fadeeva, Svetlana V. Saikova, Elena V. Pikurova, Anton S. Voronin, Yuri V. Fadeev, Alexander S. Samoilo and Igor A. Tambasov A New Method of Obtaining Transparent Conducting Films of Indium (III) Oxide and Indium-Tin Oxide	45
Aleksei S. Shavekin, Svetlana B. Zayakina, Bagai-ool Yu. Saryg-ool, Irina N. Myagkaya, Sergey M. Zhmodik and Elena V. Lazareva Determination of Ore Contents of Rare Earth Elements in Geological Samples by Atomic Emission Spectrometry with Arc Two-Jet Plasmatron.....	59
Galina V. Kornienko, Tatyana A. Kenova, Vasilii L. Kornienko, Aleksey A. Kukushkin Electrocatalytic Resorcinol Oxidation by Active Oxygen forms <i>in Situ</i> Generated in Conjugate Reactions on Pt and Pb/PbO ₂ Anodes and Mesoporous Carbon Cathode CMK-3.....	72
Andrei V. Oberenko, Sergey V. Kachin and Sergey A. Sagalakov Device and Method of Sample Preparation for Gas Chromatographic determination of Volatile Organic Compounds in Complex Matrices	82
Igor O. Lomovsky, Vyacheslav Y. Koptev, Marina A. Leonova and Oleg I. Lomovsky Mechanochemically Obtained Phytobiotics Suppress the Development of Pathogens	91
Yulia Yu Miroshnichenko, Anna G. Yarkova, Irina A. Perederina, Elena N. Tveryakova, Olga A. Golubina, Elena A. Anisimova and Galina A. Zholobova Inorganic Nitrile Halides in the Synthesis of Halogen-, Nitro- and Halogenated Nitro-Products	100
Lubov N. Studenikina, Vladimir I. Korchagin, Lubov V. Popova and Pavel N. Savvin Biodegradation of Polyvinyl Alcohol-Based Binary Composites	111
Natalya V. Garyntseva, Irina G. Sudakova, Anna I. Chudina and Boris N. Kuznetsov Numerical Optimization of the Process of Cellulose Isolation by Peroxide Delignification of Birch Wood in Acetic Acid-Water Medium in the Presence of TiO ₂ Catalyst.....	120

СОДЕРЖАНИЕ

В. В. Сычев, С. В. Барышников, И. П. Иванов, М. Н. Волочаев, О. П. Таран Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе углеродного материала Сибунит	5
Л. Н. Восмеригова, А. А. Восмериков, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмериков Кинетические особенности процесса превращения пропана в ароматические углеводороды	21
Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, И. В. Кувшинов, Л. А. Стасьева Многофункциональная композиция на основе ПАВ и комплекса буферных систем для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей	30
Е. Н. Егоров, Н. Ф. Ушмарин, С. И. Сандалов, Н. И. Кольцов, В. Д. Ворончихин Исследование динамических свойств стойкой к морской воде резины	38
Н. П. Фадеева, С. В. Сайкова, Е. В. Пикурова, А. С. Воронин, Ю. В. Фадеев, А. С. Самойло, И. А. Тамбасов Новый метод получения прозрачных проводящих пленок оксида индия (III) и оксида индия-олова	45
А. С. Шавекин, С. Б. Заякина, Б. Ю. Сарыг-оол, И. Н. Мягкая, С. М. Жмодик, Е. В. Лазарева Определение рудных содержаний редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым двухструйным плазмотроном	59
Г. В. Корниенко, Т. А. Кенова, В. Л. Корниенко, А. А. Кукушкин Непрямое электрокаталитическое окисление резорцина активными формами кислорода, <i>in situ</i> генерированными в сопряженных реакциях на анодах из Pt и Pb/PbO ₂ и катоде из мезоструктурированного углерода СМК-3	72
А. В. Оберенко, С. В. Качин, С. А. Сагалаков Устройство и методика пробоподготовки образцов для газохроматографических исследований с использованием паровфазной сорбционной микроэкстракции компонентов	82
И. О. Ломовский, В. Ю. Коптев, М. А. Леонова, О. И. Ломовский Механохимически полученные фитобиотики, подавляющие развитие болезнетворных микроорганизмов	91
Ю. Ю. Мирошниченко, А. Г. Яркова, И. А. Передерина, Е. Н. Тверякова, О. А. Голубина, Е. А. Анисимова, Г. А. Жолобова Неорганические нитрилгалогениды в синтезе галоген-, нитро- и галогеннитропродуктов	100
Л. Н. Студеникина, В. И. Корчагин, Л. В. Попова, П. Н. Саввин Биодеградация бинарных композитов на основе поливинилового спирта	111
Н. В. Гарынцева, И. Г. Судакowa, А. И. Чудина, Б. Н. Кузнецов Математическая оптимизация процесса получения целлюлозы пероксидной делигнификацией древесины березы в среде уксусная кислота — вода в присутствии катализатора TiO ₂	120

DOI: 10.17516/1998-2836-0211

УДК 544.472.2; 547.458.8

Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone in the Presence of Ru-Containing Catalysts Based on Carbon Material “Sibunit”

Valentin V. Sychev^{a*},

Sergei V. Baryshnikov^a, Ivan P. Ivanov^a,

Mikhail N. Volochaev^b and Oxana P. Taran^{a,c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS*

FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Kirensky Institute of Physics SB RAS*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^c*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 18.01.2021, received in revised form 16.02.2021, accepted 10.03.2021

Abstract. Nanostructured 1 and 3% catalysts containing ruthenium nanoparticles supported on the initial and oxidized at different temperatures graphite-like carbon material Sibunit-4 prepared. A features of this support are mesoporous texture, hydrothermal stability and the presence of surface oxygen-containing functional groups responsible for the distribution of Ru nanoparticles and the catalyst acidic properties. The catalysts characterized using methods TEM, XPS, N₂ adsorption, pH_{pz}c and tested in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. It was found that the reaction rate and GVL selectivity are influenced by solvent choice, fractional composition, and acidic properties of the support. The obtained catalysts provide high activity in the reaction of direct hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone (GVL yield 98 mol.%, At 160°C, 1.2 MPa H₂) and high productivity (15.9 gGVL/gCat.). Obtained catalyst can be reused several times without noticeable loss of activity.

Keywords: heterogeneous catalysis, gamma-valerolactone, levulinic acid, alkyl levulinates, hydrogenation, reduction, ruthenium, Ru/C.

Citation: Sychev V.V., Baryshnikov S.V., Ivanov I.P., Volochaev M.N., Taran O.P. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in the presence of Ru-containing catalysts based on carbon material “Sibunit”, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 5-20. DOI: 10.17516/1998-2836-0211

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: sychev.vv@icct.krasn.ru

Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе углеродного материала Сибунит

В. В. Сычев^а, С. В. Барышников^а,
И. П. Иванов^а, М. Н. Волочаев^б, О. П. Таран^{а, в}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^вСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Синтезированы наноструктурированные 1 и 3 % катализаторы, содержащие наночастицы рутения, закрепленные на исходном и окисленном при разных температурах графитоподобном углеродном материале Сибунит-4. Особенность данного носителя состоит в его мезопористой текстуре, гидротермальной устойчивости и наличии на поверхности кислородсодержащих функциональных групп, ответственных за распределение наночастиц Ru и кислотные свойства катализатора. Катализаторы исследованы физико-химическими методами (ПЭМ, РФЭС, адсорбция N₂, рН_{тнз}) и испытаны в реакции гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона. Установлено, что на скорость реакции и селективность процесса по отношению к ГВЛ оказывают влияние такие факторы, как выбранный растворитель, фракционный состав и кислотные свойства носителя. Полученные катализаторы показали высокую активность в реакции прямого гидрирования левулиновой кислоты до γ -валеролактона (выход ГВЛ 98 мол.% при 160 °С, 1.2 МПа Н₂) и высокую производительность (15.9 г ГВЛ/г кат.). Данный катализатор может быть использован многократно без заметной потери активности.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гамма-валеролактон, левулиновая кислота, алкиллевулинаты, гидрирование, восстановление, рутений, Ru/C.

Цитирование: Сычев, В.В. Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе углеродного материала Сибунит / В.В. Сычев, С.В. Барышников, И.П. Иванов, М.Н. Волочаев, О.П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 5-20. DOI: 10.17516/1998-2836-0211

Introduction

The modern world economy rely heavily on the use of products (motor fuels, chemical products and synthetic polymers) derived from carbon-containing feedstock (oil and natural gas). Which causes a high demand for these raw materials, and leads to its gradual depletion. The problems of environmental pollution and global warming caused by CO₂ concentration increase in the

atmosphere (by 30% over the last 50 years) are associated with the extensive use of fossil organic resources, due to the increasing consumer demand of the growing world population. These factors stimulate research aimed to find renewable carbon-neutral organic resources, and lately a significant increase in research activity is observed related to the approaches development of plant biomass catalytic conversion [1, 2].

Lignocellulosic biomass, which is largely represented by the waste from woodworking and agricultural production, as well as highly productive herbaceous plants (miscanthus, millet, flax, hemp), is an excess, carbon-containing, and most importantly, a carbon-neutral resource, the use of which can ensure sustainable production of fuels and chemicals with high added value, and reduce the consumption of fossil raw materials [3].

Gamma-valerolactone (GVL) is one of the most valuable chemicals derived from lignocellulosic biomass. GVL is characterized by a low melting (-31°C), high boiling (207°C) and flash (96°C) points, low toxicity and low vapor pressure (0.65 kPa). GVL is highly stable, miscible with water at any ratio, does not form azeotropes. Due to these properties, GVL attracts more and more attention, and the number of publications devoted to methods of its synthesis and possible applications is steadily growing [4]. GVL can serve as a feedstock for the production of biopolymers, biofuels, and can be used both in the food and pharmaceutical industries. GVL and its derivatives can be used as additives for hydrocarbon fuels [3-7].

GVL is mainly produced by catalytic hydrogenation of levulinic acid (LA) and levulinic acid esters (LAE) produced from lignocellulosic biomass [7]. In addition, both cellulose and hemicellulose can be used as a feedstock for the production of GVL, which makes the economy of the total process more attractive [5]. Heterogeneous metal catalysts, due to their environmental friendliness, ease of use and convenience of separation, compared to homogeneous catalysts, attract the great deal of attention in the processes of direct hydrogenation (the use of molecular hydrogen) of LA and LAE to GVL. Platinum group metals such as Pt, Pd, Ru are widely used as an catalysts active component. Catalysts based on platinum and palladium provide high conversions of levulinic acid and its esters, but in terms of selectivity to GVL they are significantly inferior to catalysts based on Ru. Catalysts containing transition metals (Cu and Ni), for example, Cu/ Al_2O_3 , are quite unstable and can quickly lose their activity as a result of the active component leaching [6].

The process of direct hydrogenation of LA and AL to GVL is carried out in the liquid phase in water or water-alcohol media, in which the use of microporous supports which prevent the transport of the substrate to catalyst active sites is excluded. The liquid phase catalysts should be developed using mesoporous, resistant to hydrothermal medium supports, such as graphite-like carbon material (CM) of the Sibunit® series [8, 9].

This work aims at aim solid catalysts development for direct hydrogenation of LA and LAE to GVL based on the mesoporous graphite-like material Sibunit bearing ruthenium nanoparticles as an active component.

Based on CM Sibunit-4, a series of supports varied by acidity and grains size was prepared and then used to obtain 1 and 3% ruthenium catalysts, characterized by different dispersion of the active component. The catalysts were investigated by TEM, N_2 adsorption, XPS, and pH_{pzc} , and tested in the process of direct hydrogenation of LA to GVL.

Experimental

In this work, the following chemicals were of reagent grade: γ -valerolactone 98% (Sigma-Aldrich), levulinic acid 98% (Sigma-Aldrich), ruthenium nitrosyl nitrate $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ $\text{Ru} \geq 31.9\%$ (Sigma-Aldrich), isopropanol, (Khimreaktivsnab), ethanol 96% (Khimreaktivsnab). To prepare all catalysts and solutions water purified on a Milli-Q unit (Millipore, France) was used.

Preparation of Ru/C Catalysts

Carbon samples were prepared using the commercial mesoporous carbon material Sibunit®-4 (S4) (Center of New Chemical Technologies, Federal Research Center Institute of Catalysis, SB RAS, Omsk). The carbon material was preliminarily washed in hot deionized water to remove possible metal impurities and dried in argon flow at 150°C. To obtain a desired fraction with a carbon particle size of 56-94 μm , CM was ground in a porcelain mortar and sieved. To obtain oxidized samples, sibunit was oxidized by a wet air mixture. Oxidation was carried out in a quartz cell placed in an oven. The cell filled with CM was preliminarily purged with argon (flow 200 ml/min, 0.5 h), then a mixture of 20 vol% O_2 in N_2 was fed into the cell in the presence of water vapor at a given temperature (400, 450, 500°C) (flow 200 ml/min, 2 h) [9].

Ruthenium catalysts based on the initial and oxidized S4 samples (1% Ru/C, 3% Ru/C) were obtained by incipient wetness impregnation using an aqueous solution of $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, followed by drying at room temperature for 2-3 h and at 60°C for 12 h. The reduction of the active component was carried out in a stream of hydrogen (flow 30 ml/min) at 300°C for 2 h (the temperature ramp 1°C/min), after cooling to room temperature in a hydrogen atmosphere the catalyst was passivated with a gas mixture of 1% O_2 in N_2 (flow 200 ml/min, 0.5 h) [9].

Characterization of the carbon supports and the supported Ru catalysts

The textural properties of the samples were determined via N_2 adsorption at 77 K using ASAP-2020 Plus analyzer (Micromeritics, United States).

High-resolution electron images for Ru/C catalysts were obtained using an HT7700 transmission electron microscope (Hitachi, Japan, 2014) with an accelerating voltage of 110 kV and a resolution of 2 Å. Particle size distribution histograms were obtained as a result of statistical (500-800 particles) processing. The mean linear particles size ($\langle d_l \rangle$) and mean surface volume particle size ($\langle d_s \rangle$) were calculated using the formulas (1) and (2):

$$\langle d_l \rangle = \sum d_i / N, \quad (1)$$

$$\langle d_s \rangle = \sum d_i^3 / \sum d_i^2 \quad (2)$$

where d_i – measured diameter of a Ru particle; N – the total number of Ru particles.

Dispersion of Ru (D_{Ru}) in prepared catalyst was calculated using formula (3):

$$D_{\text{Ru}} = 6 \cdot \frac{M_{\text{Ru}}}{a_{\text{Ru}} \cdot \rho \cdot N_0 \cdot \langle d_s \rangle}, \quad (3)$$

where M_{Ru} is the atomic weight of ruthenium (0,101 kg/mol), ρ is the density of ruthenium (12410 kg/m³), a_{Ru} is the average effective area occupied by a Ru atom on the surface (6,13·10⁻²⁰ m²), N_0 is the Avogadro number, d_s – the mean volume-surface particle size [9].

Photoelectron spectra were recorded using SPECS spectrometer with a PHOIBOS MCD9 hemispherical energy analyzer under excitation with monochromatic Al K α radiation, the electron collection angle is 90°. Element concentrations were determined from survey spectra. When the spectra were analyzed using the CasaXPS package, the nonlinear Shirley background was subtracted and the Gaussian-Lorentzian shape of the peaks was used.

The catalysts acidity was investigated by the point of zero charge (PZC) by the Seurensen de Bruijn method [10]. At first 10 ml of distilled water was introduced into a potentiometric cell, then with continuous stirring with a magnetic stirrer, at regular intervals (5-10 minutes) the CM test sample was sequentially added in small portions (0.01 g each) until the unchanged values of the potential of the glass electrode were reached [10].

Catalytic testing of obtained catalysts

The catalytic hydrogenation of levulinic acid was carried out in a 100 ml Autoclave Engineers (USA) autoclave made of Hastelloy C276 material at 160°C, 1.2 MPa H₂, with constant stirring (800 rpm) by a mechanical propeller-type stirrer with a magnetic drive. At first, an autoclave was charged with 2.5 g of levulinic acid, 0.125 mg of catalyst, and purged three times with argon with stirring. Then, hydrogen was supplied, raising the pressure in the reactor to 1.2 MPa, and then the reactor was heated to 160°C. During the experiments, samples were taken to determine the concentrations of levulinic acid and γ -valerolactone in the course of the process.

The concentrations of the substrate and the target product were determined using HPLC Milichrom A-02 (EkoNova, Russia) equipped with a UV detector (registration at $\lambda = 210$ nm) and a chromatographic column “Diaspher-250-PA”, 5 μ m, 2 \times 75 mm (EkoNova, Russia), eluent – (85% 0.075M LiClO₄, 15% ACN), H₂O.

The conversion of levulinic acid, the yield and selectivity to GVL were calculated according to equations (4) – (6):

$$\chi_{LA} = \frac{C_{LA,0} - C_{LA}}{C_{LA,0}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$Y_{GVL} = \frac{C_{GVL}}{C_{LA,0}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

$$S_{GVL} = \frac{Y_{GVL}}{\chi_{LA}} \cdot 100\%, \quad (6)$$

χ_{LA} – LA conversion (mol.%); $C_{LA,0}$ – initial concentration of LA (mol/l); C_{LA} – current LA concentration (mol/l), Y_{GVL} – GVL yield (mol.%), S_{GVL} – GVL selectivity.

In order to study the effect of the Ru dispersion on the catalytic performance of obtained catalysts catalyst activity TOF (Turnover frequency) was calculated using obtained experimental data:

$$TOF = \frac{v(GVL)}{v(Ru) \times t(reaction)}, \quad (7)$$

where: v (GVL) is the amount of moles of gamma-valerolactone formed, v (Ru) is the amount of moles of ruthenium in the catalyst, t (reaction) is the reaction time equal to 0.25 h and the values of the catalyst productivity in relation to GVL (P_{GVL}), reflecting the ratio of the mass of GVL formed during the reaction (gGVL) to the mass of the loaded catalyst (gCat.) [11]:

$$P_{GVL} = \frac{g_{GVL}}{g_{Cat.}} \quad (8)$$

Results and discussion

Ruthenium was chosen to be the active metal due to the highest activity in the reactions of direct hydrogenation of aliphatic carbonyl compounds [12] and the maximum selectivity to GVL among other platinum group metals [5]. Catalysts based on the mesoporous graphite-like support Sibunit-4 (S4) with a Ru particle size around 1 nm, containing 3% ruthenium, showed good catalytic performance in a number of oxidative [9] and reduction processes [8] in water and water-alcohol media. In these studies, the support was preliminarily oxidized with wet air at a temperature of 400 or 450°C to form acid groups on the surface of the support [9, 13]. This treatment also leads to a stronger binding of Ru to the support, a decrease in the size of metal nanoparticles, and as result to the increase of the Ru dispersio. In addition, the presence of acid sites on the catalyst surface can change the route of the catalytic process for the hydrogenation of LA in GVL in accordance with the scheme of this process proposed by a number of works [12, 14] (Fig. 1).

In this work, to reveal the effect of the support acidity, the active component dispersion, and the particle size of the S4 support, a series of two supports with a particle size of 54-96 μm was prepared (initial (S), oxidized at 450°C (S450) samples) and two granular supports with a particle size of 1.0-1.6 mm (initial (Sg) and oxidized at 500°C (S500g)) (Table 1). On the obtained supports, catalysts containing 3 wt.% Ru were prepared, which are hereinafter referred to as: 3RS, 3RS450, 3RSg, 3RS500g, respectively. To assess the possibility of the active component amount reduction, which is a metal of the platinum group, a catalyst was prepared with a ruthenium content of 1 wt.% (1RS450).

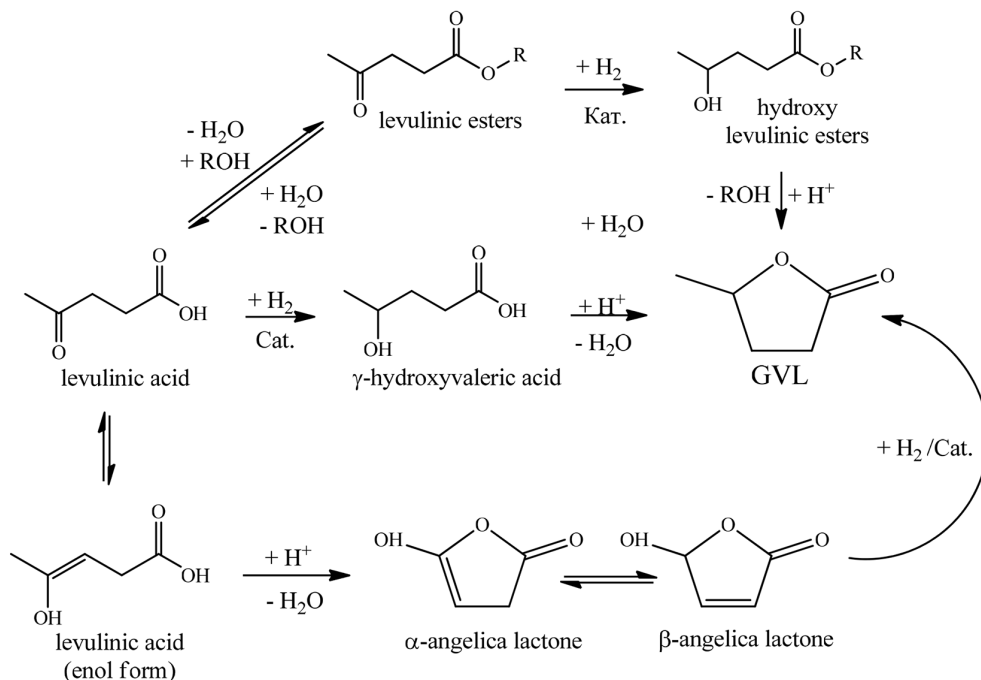


Fig. 1. Reaction pathways of LA to GVL direct hydrogenation

Table 1. Textural characteristics of carbon supports and Ru/C catalysts

№	Support/Catalyst	Code	Ru particle size, nm*				D_{Ru} *	pH_{pzc} **	Textural characteristics***		
			d_{min}	d_{max}	$\langle d_l \rangle$	$\langle d_s \rangle$			S_{BET} , m^2/g	V_{pore} , cm^3/g	$\langle d_{pore} \rangle$, nm
1	Sib-4****	S	-	-	-	-	-	7.59	375	0.55	5.87
2	3%Ru/Sib-4****	3RS	0.60	2.73	1.22±0.01	1.48	0.88	8.01	321	0.43	5.45
3	Sib-4-ox-450****	S450	-	-	-	-	-	5.33	380	0.53	5.66
4	1%Ru/Sib-4-ox-450****	1RS450	0.52	1.79	1.06±0.03	1.27	1.03	6.06	368	0.52	4.80
5	3%Ru/Sib-4-ox-450****	3RS450	0.52	2.37	1.13±0.01	1.39	0.94	6.89	341	0.50	5.88
6	Sib-4-granules****	Sg	-	-	-	-	-	7.66	364	0.51	5.66
7	3%Ru/Sib-4-granules****	3RSg	0.76	3.46	1.42±0.02	1.71	0.77	8.05	273	0.32	4.77
8	Sib-4-ox-500-granules****	S500g	-	-	-	-	-	3.34	287	0.37	5.14
9	3%Sib-4-ox-500-granules****	3RS500g	0.69	3.14	1.30±0.01	1.53	0.85	6.44	233	0.28	4.80

* Ru particles sizes obtained by TEM statistical analysis. d_{min} , d_{max} – minimum and maximum diameter of the particles; $\langle d_l \rangle = \Sigma d_i / N$ – the mean linear particle size; $\langle d_s \rangle = \Sigma d_i^3 / \Sigma d_i^2$ – the mean volume_surface particle size. D_{Ru} – Dispersion of Ru.

** pH_{pzc} – pH of the point of zero charge.

*** Textural characteristics obtained via N_2 adsorption data analysis. S_{BET} – specific surface area (m^2/g), V_{pore} – total pore volume (cm^3/g), $\langle d_{pore} \rangle$ – average pore diameter (nm).

**** Fractional composition: powder – 56-94 μm ; grains – 1.0 – 1.6 mm.

Characterization of the Carbon Supports and the Supported Ru Catalysts

Textural characteristics and morphology of carbon supports and ruthenium catalysts

Analysis of the textural characteristics obtained via N_2 adsorption (Table 1) of carbon supports showed that oxidative treatment leads to a decrease in the volume (V_{pore}) (0.55 and 0.53 cm^3/g – samples S, S450, respectively; 0.51 and 0.37 cm^3/g – samples Sg, S500g, respectively), as well as the average pore size (d_{pore}) (5.87 and 5.66 – samples S, S450, respectively; 5.66 and 5.14 nm – samples Sg, S500g, respectively), which is more noticeable for the support oxidized at 500°C. This apparently results from loosening of the graphite-like structure of CM Sibunit-4 during oxidation, and more significant loosening at a higher oxidation temperature. The specific surface area (S_{BET}) for the support oxidized at 450°C is slightly higher (380 m^2/g) than for the initial one (375 m^2/g), and for the support oxidized at 500°C it is significantly lower (287 m^2/g), than the original (364 m^2/g). As shown in [13], such a decrease in the surface area may be due to the partial destruction of Sibunit globules during its excessive oxidation.

The Ru deposition leads to a decrease in S_{BET} (375 – 321 m^2/g , 364 – 273 m^2/g – unoxidized samples 3S – 3RS, 3Sg – 3RSg, respectively; 380 – 341 m^2/g , 287 – 233 m^2/g – oxidized samples S450 – 3RS450, S500g – 3RS500g, respectively), V_{pore} (0.55 – 0.43 cm^3/g , 0.51 – 0.32 cm^3/g – unoxidized samples 3S – 3RS, 3Sg – 3RS, respectively; 0.53 – 0.50 cm^3/g , 0.37 – 0.28 cm^3/g – oxidized samples S450 – 3RS450, S500g – 3RS500g, respectively), apparently as a result of partial blocking of some

support pores with particles of the active component (Table 1). This effect is enhanced with an increase in the amount of the active component from 1 to 3 wt.%. For the average pore diameter, the correlation with the amount of deposited metal is not so obvious. For the support S450 and catalysts 1RS450, 3RS450 d_{pore} changes in the row: 5.66; 4.80; 5.88.

The morphology of the catalysts was investigated in more detail by transmission electron microscopy (TEM) (Fig. 2). Statistical processing of the obtained high-resolution images made it possible to obtain the distribution of ruthenium particles by size, as well as to calculate the particle diameters and dispersion of ruthenium for each of the catalysts (Table 1).

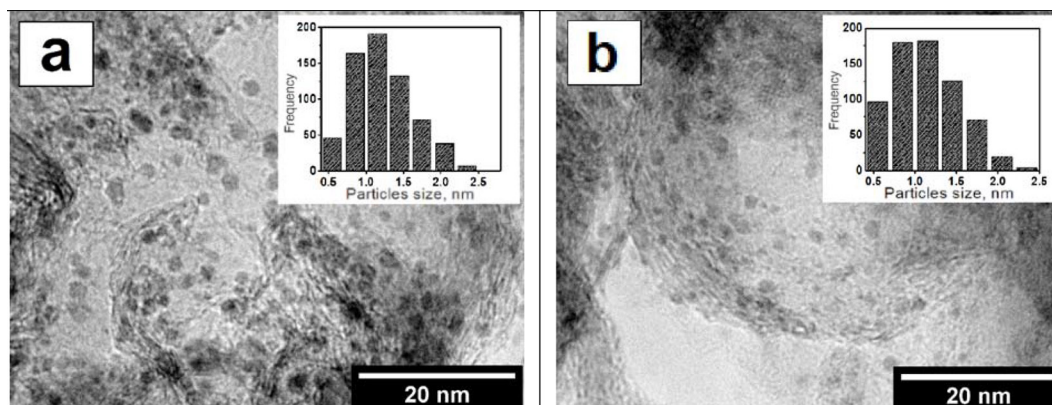


Fig. 2. TEM images of catalysts (a – 3% Ru/Sib-4, b – 3% Ru/Sib-4-ox-450)

All oxidized samples are characterized by a smaller size of ruthenium particles, the distribution of ruthenium particles on granular supports is less uniform, the average particle diameter decreases in the following order: 1.42; 1.30; 1.22; 1.13; 1.06 for catalysts 3RSg; 3RS500g; 3RS; 3RS400; 3RS450; 1RS450, respectively, which indicates a more uniform distribution of ruthenium precursor when applied to oxidized samples, presumably as a result of interaction between the support surface and negatively charged oxygen-containing functional groups, the number of which increases with an increase in the oxidative treatment temperature of the support (Table 1). Dispersion increases with decreasing particle size with a more uniform distribution of ruthenium in the series: 0.77; 0.85; 0.88; 0.94; 1.03 for catalysts 3RSg; 3RS500g; 3RS; 3RS400; 3RS450; 1RS450, respectively (Table 1). It should be noted that for the 1RS450 catalyst, taking into account the error in determining the average particle diameter ruthenium dispersion is higher than 1, which indicates that all ruthenium atoms are on the surface and are available for reagents (Table 1).

Chemical composition of the catalysts surface

The study of the acidic properties of the supports, carried out by determination of the pH of the point of zero charge, showed a decrease in the pH_{pzc} values as the temperature of the oxidative treatment of CM increased (7.59 – 5.33 – samples 3S, 3S450; 7.66 – 3, 34 samples 3Sg, 3S500g), which may indicate an increase in the concentration of surface acid groups [9]. The deposition of ruthenium leads to a slight increase in pH_{pzc} values (7.59 – 8.01; 7.66 – 8.05; 3.44 – 6.44 – the deposition of 3 wt.%

Ru on 3S, 3Sg, 3S500g supports; for the S450 support and catalysts 1RS450 and 3RS450, pH_{pzc} changes in row: 5.33; 6.06; 6.89) due to the blocking of surface acid groups by ruthenium particles (Table 1).

The surface chemical composition was studied in more detail by the XPS method in catalysts 3RS, RS450, 3RS450. All samples are characterized by the most intense peaks in the range of 284–285 eV, typical of graphite. In the region of 285–287 eV, there are peaks characteristic of carbonyl, hydroxyl and ether groups, as well as fragments of carboxyl groups.

In the region of 281 eV, a Ru $3d_{5/2}$ peak is observed, which relates to the oxidized form of ruthenium RuO_2 . Metallic ruthenium is characterized by a peak in the region of 280 eV, however, this shift to the region of higher binding energies can also be explained by the relaxation shift, which is observed in the presence of especially small metal particles (Fig. 3) [15]. It should be noted that an increase in the oxygen content from 8.4 to 9.2 wt.% in the 3RS and 3RS450 catalysts due to increase in the oxidative treatment temperature confirms the formation of surface oxygen-containing groups on the support surface (Table 2).

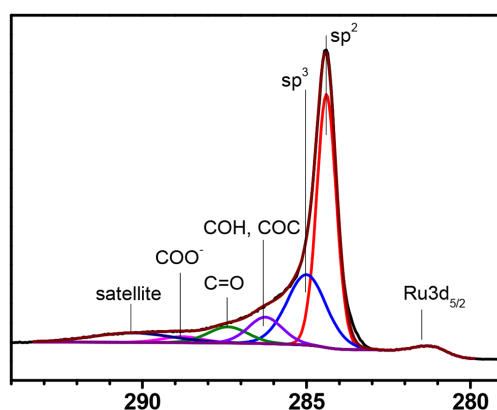


Fig. 3. C 1s XPS spectrum of prepared 3% Ru/Sib-4-ox-450 catalyst

Table 2. Elemental composition of the catalyst surface determined by the XPS method

Catalyst	C		O		Ru	
	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%
3RS	92.4	85.4	6.8	8.4	0.8	6.2
3RS450	91.9	84.9	7.5	9.2	0.6	4.7
1RS450	92	85.0	7.6	9.4	0.4	3.1

Catalytic properties

The reaction conditions play a key role in influencing both the reaction rate and the selectivity of the process. In most studies, the process of LA hydrogenation to GVL is carried out in the temperature range 130–200°C and under hydrogen pressure of 0.5–4.5 MPa [16–20]. The reaction time reaches 24–40 hours [3, 18]. Harsher reaction conditions can lead to the subsequent hydrogenation of GVL to 2-methyltetrahydrofuran and 1,4-pentanediol [5, 18, 20], taking this into account, it is recommended

to reduce the hydrogen pressure to 1.0–1.2 MPa, while maintaining a rather high process temperature 160–200°C. The obtained catalysts were tested under the same (model) reaction conditions (160°C, 1.2 MPa).

Influence of the solvent on the process

In order to study the effect of the solvent on the process of direct hydrogenation of LA to GVL, a series of experiments was carried out; a sample with 3% ruthenium content on the original, unoxidized support (No. 2, Table 1) was chosen to be the catalyst. The use of isopropanol as a solvent made it possible to obtain a GVL yield of as high as 98 mol.%, with a complete conversion of the substrate. The conversion of LA and the selectivity of the catalyst to GVL were noticeably lower in the water-ethanol mixture (82 mol.% and 64%, respectively), the use of pure ethanol as a solvent led to a significant decrease in the conversion of LA to 59 mol.%, as a result of which, the obtained yield of GVL was only 44 mol.%, while using water as a solvent, it was possible to obtain the yield of GVL up to 92 mol.% (Table 3). The high yield of GVL in isopropanol (> 98 mol.%) can be explained by a slightly higher solubility of hydrogen compared to ethanol (at 20°C, 101.325 kPa H₂, the molar fractions are $2.26 \cdot 10^4$ and $2.00 \cdot 10^4$, respectively [21]) and better hydrogen-donor properties of isopropyl alcohol in comparison with other solvents [22]. The high yield of GVL in water (92 mol.%) will be discussed in more detail in the “Study of the reaction kinetics” section.

Table 3. Influence of the solvent on the process of direct hydrogenation of LA to GVL*

№	Solvent	χ_{LA}^{**} , mol.%	S_{GVL}^{**} , %	Y_{GVL}^{**} , mol.%
1	i-PrOH	100	98	98
2***		82	92	75
3	H ₂ O	100	92	92
4	H ₂ O:C ₂ H ₅ OH	82	64	52
5	C ₂ H ₅ OH	59	75	44

*Reaction conditions: 2.5 gLA, 0.125 gCat. (3RS), 1.2 MPa H₂, 160°C, 195 min.

** Catalytic properties: χ_{LA} – LA conversion, S_{GVL} – GVL selectivity, Y_{GVL} – GVL yield.

*** Fractional composition: 1.0 – 1.6 mm (grains).

Study of reaction kinetics

Reaction kinetics show (Fig. 4) that when using water as a solvent, the maximum GVL yield (92 mol.%) was obtained in 45 minutes, while in isopropanol the maximum yield (92 mol.%) was achieved only at 105 minutes, although the maximum conversion of LA, in isopropanol, was reached faster than in water (by 15 and 75 minutes, respectively). This phenomenon can be explained by several factors: water, as a solvent, has a promoting effect on the hydrogenation process when using a ruthenium catalyst [17, 23, 24], and avoids formation of ethers (using alcohols as a solvent) as unwanted by-products the formation of which reduces the rate of formation of GVL [17-19, 25]. The promoting effect of water can be described as follows; on the one hand, coadsorbed water molecules, interacting with adsorbed acid molecules, are capable of lowering the activation energy of the hydrogenation of the carbonyl group [22]; on the other hand, water molecules adsorbed on the surface of ruthenium can

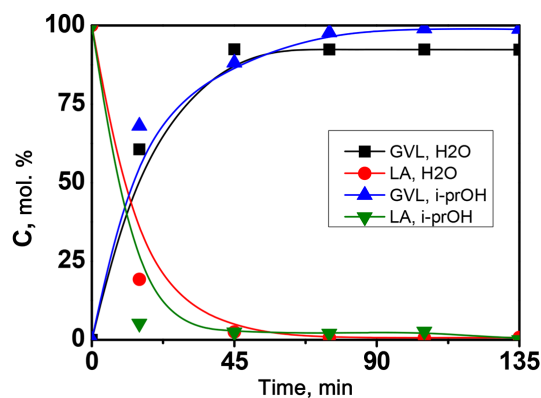


Fig. 4. Kinetics comparison of LA to GVL direct hydrogenation in water and isopropanol

polarize and undergo dissociation, which leads to the formation of surface Ru -OH groups and H^+ ions, which are involved in the protonation of the carbonyl group [26].

The study of the influence of the fractional composition on the reaction kinetics showed an unambiguous advantage of the powder catalyst (fraction 56 – 94 μm) over granular (fraction 1-1.5 mm). There is a decrease in both the GVL yield when using a granular catalyst within reaction time (195 min) (from 92 to 89 mol.% for catalysts 3RS, 3RSg; from 83 to 78 mol.% for catalysts 3RS450, 3RS500g respectively) (Table 4), and reaction rate; for powder catalysts, the maximum yield is achieved at 45 minutes, while for granular catalysts, the kinetic curves plateau of GVL formation are not observed, which is evidently due to diffusion obstruction (Fig. 5).

The increase of the support acidity leads to the increase in the rate of GVL formation and to the decrease in the selectivity of the process, while maintaining an invariably high conversion of LA (99-100 mol.%) (Table 4, Fig. 5). The maximum selectivity of the process of direct hydrogenation of LA to GVL in an aqueous medium (92%) is achieved using catalysts 3RS and 3RSg, which have weak basic pH_{pzc} values and minimal Ru dispersion (No. 1, 2; Table 4, Fig. 6). As an intermediate product, when using Ru/C catalysts, γ -hydroxyvaleric acid (GHV)/GHV esters [25] are predominantly formed, but in some cases, for example when using dendrimer support, the main intermediate product may be

Table 4. The influence of support acidity and Ru dispersion on LA to GVL direct hydrogenation in water*

No	Catalyst	pH_{pzc} **	D_{Ru} ***	TOF***, h^{-1}	χ_{LA} ****, mol. %	Y_{GVL} ****, mol. %	P_{GVL} ****
1	3RS	8.01	0.88	1533	100	92	15.9
2	3RSg	8.05	0.77	1188	100	89	15.3
3	3RS450	6.89	0.94	2139	100	83	14.3
4	1RS450	6.06	1.03	5503	100	79	13.6
5	3RS500g	6.44	0.85	1229	99	78	13.5

*Reaction conditions: 2.5 gLA, 0.125 gCat., 1.2 MPa H_2 , H_2O 50 ml, 160°C, 195 min ** pH_{pzc} – pH of the point of zero charge.

*** D_{Ru} – dispersion of ruthenium.

****Catalytic properties: TOF – Turnover frequency, χ_{LA} – LA conversion, Y_{GVL} – GVL yield, P_{GVL} – GVL productivity (gGVL/gCat.).

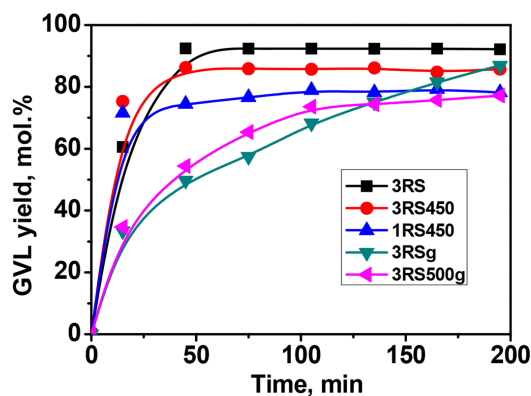


Fig. 5. Kinetic curves of GVL formation in the process of direct hydrogenation of LA for catalysts series

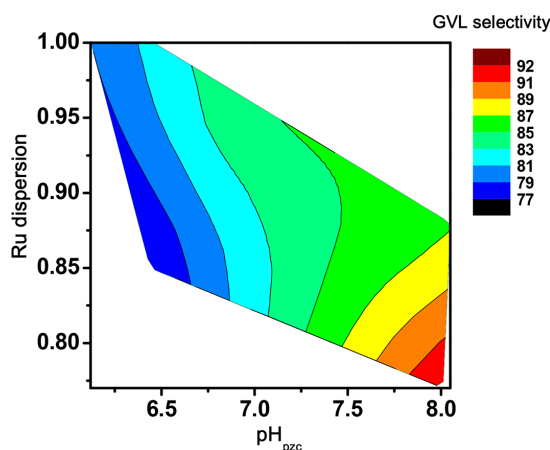


Fig. 6. The influence of catalyst pH_{pzc} and Ru dispersion on GVL selectivity

angelica lactone [24] (Fig. 1). In our case, angelica lactone was not detected in the reaction mixture. And the acceleration of the reaction as the acidity of the catalyst increases indirectly confirms the formation of GHV/GHV esters as an intermediate product [12]. An increase in the support acidity is presumably capable of accelerating the reaction both at the stage of hydrogenation of the keto group of LA and LAE and at the stage of subsequent intramolecular lactonization, when GHV/GHV esters lose a water/alcohol molecule and form a cycle (Fig. 1) [12].

Reducing the content of ruthenium in the catalyst with 3 wt.% up to 1 wt.% (samples 3RS450 and 1RS450, respectively) led to a decrease in the GVL yield from 83 to 79 mol.%, while maintaining full LA conversion. (No. 3, 4; Table 4)

Catalyst activity

For catalysts based on ruthenium, for example, Ru/C or Ru/Al₂O₃, from previous works devoted to the process of direct hydrogenation of LA to GVL, TOF values vary in the range 200 – 3322 h⁻¹ [18, 20, 24]. For the series of catalysts presented in this work, TOF values vary in the range 1229-5503 h⁻¹. The TOF values increase as the acidity of the catalysts increases; for powder catalysts 3RS and 3RS450,

TOF values are 1533 h⁻¹ and 2139 h⁻¹, respectively, for granular 3RSg and 3RS500g 1188 h⁻¹ and 1229 h⁻¹, respectively. Such an increase in TOF values is associated with an increase in the reaction rate, which is characteristic of more acidic catalysts (see the section “the study of the reaction kinetics”). Catalyst containing 1 wt.% Ru is characterized by the maximum TOF value (5503 h⁻¹), which is not surprising, since the decrease in the Ru content from 3 to 1 wt.% led to the insignificant decrease in the GVL yield by 4 mol.%, while maintaining a complete conversion of LA and reaching the maximum GVL yield (79 mol.%) within 75 minutes.

Catalyst productivity

From the point of view of industrial application of the catalyst, the amount of the formed target product (GVL productivity) is no less important parameter than the molar yield of the product [11]. For ruthenium catalysts, such as Ru/C, Ru/TiO₂, Ru/MCM-41, known from previous works devoted to the process of direct hydrogenation of LA to GVL using water as a solvent, the productivity values of GVL vary in the range 0.5-9.8 gGVL/gCat. [27, 28]. The series of catalysts presented in this work are characterized by productivity values of 13.5 – 15.9 gGVL/gCat. The highest productivity due to their maximum selectivity to GVL is demonstrated by the 3RS and 3RSg catalysts prepared using unoxidized CM Sibunit-4; the productivity values are 15.9 and 15.3 gGVL/gCat., respectively (Table 4, Fig. 7).

As the acidity of the support increases, the productivity decreases by 1.6 gGVL/gCat. for powder catalysts (3RS and 3RS450, respectively) and for 1.8 gGVL/gCat. for granular (3RSg and 3RS500g, respectively) (Table 4, Fig. 7).

Reusability tests of catalysts

For reusability tests, the catalyst providing the highest GVL yield in aqueous medium (3RS, 92 mol.%) was selected. The recycling procedure was performed according to the standard experimental procedure [16]. After synthesis, the catalyst was removed from the reaction mixture by filtration, washed with distilled water, dried and used in subsequent tests. A total of 3 cycles were performed. It was found that a 3% Ru catalyst based on CM Sibunit-4 (3RS) is stable and retains a high catalytic activity without a noticeable loss in both the LA conversion and selectivity to GVL after 3 cycles at 160°C, 1.2 MPa. H₂ and 195 min in the water (Fig. 8).

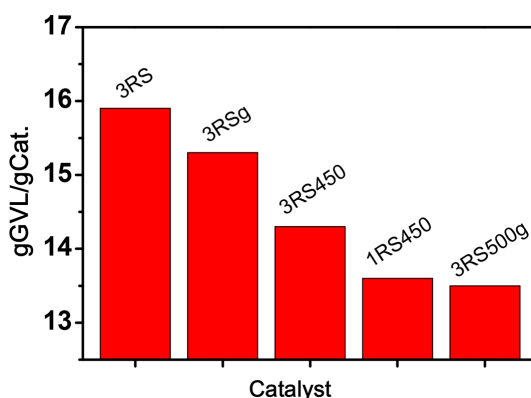


Fig. 7. Comparison of catalyst series productivity

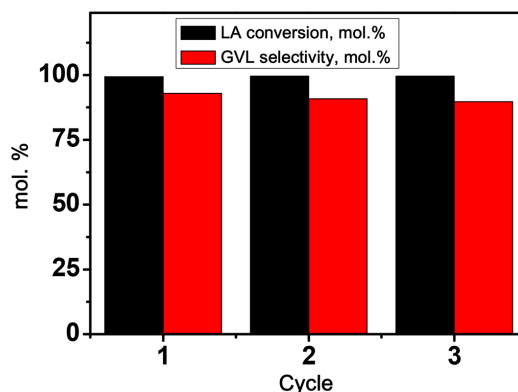


Fig. 8. Reusability tests of 3RS catalyst

Conclusion

Ruthenium catalysts based on carbon material (CM) Sibunit-4 were synthesized, characterized and tested in the reaction of direct hydrogenation of levulinic acid (LA) to γ -valerolactone (GVL). It was found, that the choice of the solvent and support acidity have a noticeable effect on the process of direct hydrogenation of LA to GVL. Water as a solvent has a promoting effect when using ruthenium catalysts. An increase in the acidity of the catalyst caused by an increase in the temperature of the oxidative treatment of the carbon support, results in the increase in the concentration of surface acid groups, which leads to the increase in the reaction rate and to the decrease in the yield of GVL, due to the decrease in the selectivity of the process, while maintaining invariably high values of LA conversion (> 99 mol.%). The maximum selectivity of the process of direct hydrogenation of LA to GVL in an aqueous medium is achieved using catalysts with weak basic pH_{pzc} values.

The activity of Ru-containing catalysts prepared using Sibunit-4 carbon material as a support is comparable to or exceeds the activity of the best Ru-containing catalysts studied in the reaction of direct hydrogenation of LA to GVL. The maximum obtained GVL yield is 98 mol.%, the TOF values of the prepared catalysts in direct hydrogenation of LA to GVL are 1229-5503 h^{-1} . The 3RS catalyst has the highest productivity among known from the literature (over 15.9 gGVL/gCat.) and can be used several times without noticeable loss of activity.

A catalyst with 3 wt.% ruthenium content, based on CM Sibunit-4 (3RS), can be proposed for the development of industrial processes for the direct hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) (project No. 20-03-00636).

The equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the Federal Research Center of the KSC SB RAS was used.

References

1. Venderbosch R. H. A Critical View on Catalytic Pyrolysis of Biomass. *ChemSusChem*. 2018. Vol. 8(8), P. 1306–1316.

2. Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N. *Sustainable Catalysis for Biorefineries*, Frusteri F., Aranda, D. and Bonura, G., Eds., The Royal Society of Chemistry, 2018, p. 25–64.
3. Upare P. P., Lee J. M., Hwang Y. K., Hwang D. W., Lee J. H., Halligudi S. B., Hwang J. S., Chang J. S. Direct hydrocyclization of biomass-derived levulinic acid to 2-methyltetrahydrofuran over nanocomposite copper/silica catalysts. *ChemSusChem*. 2011. Vol. 4(12), P. 1749–1752.
4. Osatiashtiani A., Lee A. F., Wilson K. Recent advances in the production of γ -valerolactone from biomass-derived feedstocks via heterogeneous catalytic transfer hydrogenation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2018. Vol. 92(6), P. 1125–1135.
5. Alonso D. M., Wettstein S. G., Dumesic J. A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*. 2013. Vol. 15(3), P. 584–595.
6. Mehdi H., Fabos V., Tuba R., Bodor A., Mika L. T., Horvath I. T. Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid, γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes. *Topics in Catalysis*. 2008. Vol. 48(1), P. 49–54.
7. Weingarten R., Conner W. C., Huber G. W. Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst. *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5(6), P. 7559–7574.
8. Kazachenko A. S., Tarabanko V. E., Miroshnikova A. V., Sychev V. V., Skripnikov A. M., Malyar Y. N., Mikhlin Y. L., Baryshnikov S. V., Taran O. P. Reductive Catalytic Fractionation of Flax Shive over Ru/C Catalysts. *Catalysts*. 2021. Vol. 11(1), P. 42.
9. Taran O. P., Descorme C., Polyanskaya E. M., Ayusheev A. B., Besson M., Parmon V. N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxics in aqueous solutions. III: Wet air oxidation of phenol over oxidized carbon and Ru/C catalysts. *Catalysis in Industry*. 2013. Vol. 5(2), P. 164–174.
10. Tewari P. H., Campbell A. B. Temperature dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1976. Vol. 55(3), P. 531–539.
11. Morales G., Melero J. A., Iglesias J., Paniagua M., López-Aguado C. From levulinic acid biorefineries to γ -valerolactone (GVL) using a bi-functional Zr-Al-Beta catalyst. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2019. Vol. 4(10), P. 1834–1843.
12. Galletti A. M. R., Antonetti C., De Luise V., Martinelli M. A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. *Green Chemistry*. 2012. Vol. 14(3), P. 688–694.
13. Gromov N. V., Medvedeva T. B., Taran O. P., Bukhtiyarov A. V., Aymonier C., Prosvirin I. P., Parmon V. N. Hydrothermal Solubilization–Hydrolysis–Dehydration of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural Over Solid Acid Carbon Catalysts. *Topics in Catalysis*. 2018. Vol. 61(18), P. 1912–1927.
14. Starodubtseva E. V., Turova O. V., Vinogradov M. G., Gorshkova L. S., Ferapontov V. A. Enantioselective hydrogenation of levulinic acid esters in the presence of the RuII-BINAP-HCl catalytic system. *Russian Chemical Bulletin*. 2005. Vol. 54(10), P. 2374–2378.
15. Wertheim G. K., DiCenzo S. B. Cluster growth and core-electron binding energies in supported metal clusters. *Physical Review B*. 1988. Vol. 37(2), P. 844–847.
16. Wright W. R., Palkovits R. Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to gamma-valerolactone. *ChemSusChem*. 2012. Vol. 5(9), P. 1657–1667.

17. Tan J., Cui J., Deng T., Cui X., Ding G., Zhu Y., Li Y. Water-Promoted Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone on Supported Ruthenium Catalyst. *ChemCatChem*. 2015. Vol. 7(3), P. 508–512.
18. Ortiz-Cervantes C., Flores-Alamo M., García J.J. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone catalyzed by palladium complexes. *ACS Catalysis*. 2015. Vol. 5(3), P. 1424–1431.
19. Yan Z.-p., Lin L., Liu S. Synthesis of γ -Valerolactone by Hydrogenation of Biomass-derived Levulinic Acid over Ru/C Catalyst. *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23(8), P. 3853–3858.
20. Luo W., Deka U., Beale A.M., van Eck E.R. H., Bruijninx P.C. A., Weckhuysen B.M. Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability. *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 301, P. 175–186.
21. Young C. L. Hydrogen and Deuterium, Vol. 5–6 (Solubility Data). 1984, P. 646.
22. Akpa B. S., D'Agostino C., Gladden L. F., Hindle K., Manyar H., McGregor J., Li R., Neurock M., Sinha N., Stitt E. H., Weber D., Zeitler J. A., Rooney D. W. Solvent effects in the hydrogenation of 2-butanone. *Journal of Catalysis*. 2012. Vol. 289, P. 30–41.
23. Takagi Y., Naito T., Nishimura S. The Hydroxide-Blacks of Ruthenium and Rhodium as Catalysts for the Hydrogenation of Organic Compounds. I. Their Catalytic Activity and Selectivity in the Hydrogenation of Some Aromatic Compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1965. Vol. 38(12), P. 2119–2122.
24. Maximov A. L., Zolotukhina A. V., Mamedli A. A., Kulikov L. A., Karakhanov E. A. Selective Levulinic Acid Hydrogenation in the Presence of Hybrid Dendrimer-Based Catalysts. Part I: Monometallic. *ChemCatChem*. 2018. Vol. 10(1), P. 222–233.
25. Al-Shaal M. G., Wright W.R. H., Palkovits R. Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ -valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions. *Green Chemistry*. 2012. Vol. 14(5), P. 1260–1263.
26. Maier S., Stass I., Cerdá J. I., Salmeron M. Unveiling the Mechanism of Water Partial Dissociation on Ru(0001). *Physical Review Letters*. 2014. Vol. 112(12), P. 126101.
27. Li G., Yang H., Cheng M., Hu W., Tian L., Mao W., Nie R. Room-temperature hydrogenation of levulinic acid by uniform nano-TiO₂ supported Ru catalysts. *Molecular Catalysis*. 2018. Vol. 455, P. 95–102.
28. Feng J., Gu X., Xue Y., Han Y., Lu X. Production of γ -valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source. *Science of the Total Environment*. 2018. Vol. 633, P. 426–432.

DOI: 10.17516/1998-2836-0212

УДК 665.632:544.47:544.344:547.52

Kinetic Features of the Process of Conversion of Propane to Aromatic Hydrocarbons

Ludmila N. Vosmerikova*, **Anton A. Vosmerikov**,
Yakov E. Barbashin and **Alexander V. Vosmerikov**
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
Tomsk, Russian Federation

Received 21.10.2020, received in revised form 07.01.2021, accepted 26.02.2021

Abstract. Kinetic features of the propane conversion into aromatic hydrocarbons over a gallium-containing zeolite catalyst have been investigated. On the basis of the experimentally obtained kinetic dependences and the available literature data, a kinetic model of propane aromatization is proposed, which makes it possible to form various variations of chemical reaction behavior and to calculate the most probable routes of propane conversion.

Keywords: propane, galloaluminosilicate, ZSM-5 zeolite, kinetics, conversion, selectivity.

Citation: Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. Kinetic features of the process of conversion of propane to aromatic hydrocarbons, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 21-29. DOI: 10.17516/1998-2836-0212

Кинетические особенности процесса превращения пропана в ароматические углеводороды

Л. Н. Восмерикова, А. А. Восмерилов,
Я. Е. Барбашин, А. В. Восмерилов
*Институт химии нефти СО РАН
Российская Федерация, Томск*

Аннотация. Проведено исследование кинетических особенностей процесса превращения пропана в ароматические углеводороды на галлийсодержащем цеолитном катализаторе. На основе экспериментально полученных кинетических зависимостей и имеющихся литературных данных предложена кинетическая модель ароматизации пропана, позволяющая сформировать различные варианты протекания химических реакций, рассчитать наиболее вероятные маршруты превращения пропана.

Ключевые слова: пропан, галлоалюмосиликат, цеолит ZSM-5, кинетика, конверсия, селективность.

Цитирование: Восмерикова, Л. Н. Кинетические особенности процесса превращения пропана в ароматические углеводороды / Л. Н. Восмерикова, А. А. Восмерилов, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмерилов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 21-29. DOI: 10.17516/1998-2836-0212

Introduction

The conversion of light hydrocarbons into aromatic compounds is one of the most important catalytic reactions, both from a scientific point of view and from the point of view of the industrial implementation of this process. Aromatization of lower alkanes results in the formation of aromatic hydrocarbons (predominantly benzene, toluene, and xylenes), which are valuable feedstocks for the chemical and petrochemical industries. In addition, this reaction is of interest from the standpoint of studying the mechanism of the conversion of hydrocarbons, since the reaction involves the simultaneous participation of hydrocarbons of different classes in chemical transformations of several types on catalytic active sites of different nature. The aromatization of low molecular weight paraffinic hydrocarbons is a complex process that includes not only reactions aimed at obtaining the target product, but also a number of undesirable side reactions. Therefore, the selective carrying-out of the process of converting lower alkanes into aromatic hydrocarbons is possible only in the presence of highly selective catalysts. The published results of studies of the process of C₂-C₄ hydrocarbons aromatization prove the efficiency of used bifunctional systems. They are characterized by the presence of acid sites of the zeolite carrier and active metal-containing sites formed when introducing of dehydrating promoters into the catalyst [1-6]. However, in most papers devoted to the study of the mechanisms of reactions over high-silica zeolites, the kinetic data are not fully presented, which is caused by certain difficulties arising from attempts to determine the degree of influence of diffusion processes on the reaction rate [7-9]. For this purpose, appropriate

investigations were carried out and the kinetic features of the propane aromatization process in the presence of a metal-containing zeolite catalyst were established.

Experimental section

A galloaluminosilicate (molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 = 40$) containing 1.85 wt% of gallium oxide was used as a catalyst for investigation of the kinetics of the propane conversion process. The galloaluminosilicate was obtained in the course of hydrothermal synthesis by partial substitution of aluminum with gallium in the initial alumino-silica gel. Hexamethylenediamine was used as a structure-forming additive and water glass was used as a source of silicon in the course of synthesis. Aqueous solutions of nitric acid salts of aluminum and gallium served as the sources of oxides of aluminum and gallium. The synthesis of galloaluminosilicate was carried out in steel autoclaves with Teflon inserts at a temperature of 175 °C for 4 days. After crystallization was complete, the precipitate was filtered off, washed, dried, and calcined to remove organic impurities. The obtained sample was characterized by a high degree of crystallinity, contained no impurities of side phases and belonged to the ZSM-5 zeolite structural type. The zeolite was converted to the active H-form by double decationation with a 25% aqueous solution of NH_4Cl followed by drying at 110 °C for 12 h and calcination in air at 550 °C for 8 h.

Catalytic experiments were carried out using a bench-type flow-through unit at atmospheric pressure, a reaction temperature of 550 °C, and a volumetric feed rate of 500-5000 h^{-1} . The catalyst in the amount of 0.5-5.0 cm^3 was placed in a reactor and heated in a stream of nitrogen gas to the reaction temperature, then the nitrogen supply to the reactor was stopped and propane was passed through (purity 99.95 vol%). The duration of the experiment was set according to the conditions of the process. The reaction products were analyzed by GLC using a Khromatek-Kristall 5000.2 chromatograph. To determine the composition of the liquid phase, a BP-1 PONA capillary column (100 m \times 0.25 mm \times 0.5 μm) was used, while the composition of the gas phase was analyzed using a capillary GS-Gas-Pro (60 m \times 0.32 mm) and a packed Carbosieve S-II (4 m \times 2 mm) columns. To assess the catalytic activity of the sample, the degree of conversion of propane was determined, and the yield and selectivity of the formation of gaseous and liquid reaction products were also calculated.

Results and Discussion

For the purpose of experimental study and quantitative description of the process, it is important to establish the region where the reaction proceeds, since this determines the form of the kinetic equations describing it.

During heterogeneous catalytic processes, the reaction may proceed within following four regions:

- region of external diffusion. The rate of the process as a whole is determined by the rate of diffusion of reagents from the flow core to the outer surface of the catalyst grain or diffusion of products from the outer surface of the catalyst particle to the flow core of the reaction mixture;
- region of intradiffusion, when the rate is limited by the diffusion of reagents from the flow from the outer surface of the catalyst grain to its inner surface (or vice versa for the reaction products);
- region of external kinetics, when the rate of the process is limited by the chemical reaction itself on the outer surface of the catalyst grain;

– region of intrakinetics, when the rate of the process is determined by the rate of the chemical reaction, that takes place on the inner surface of the catalyst grain. This is possible if the chemical reaction is slower than both external and internal diffusion.

Usually, the experimental conditions for the study of the catalytic properties of contacts are chosen in such a way that the transport processes would not be limiting, that is, the rate of the entire process would be determined only by the rate of the chemical reaction.

In this regard, at first, a series of experiments was carried out, when the height of the catalyst bed was varied and thus, the volumetric flow of the reaction mass was also changed in order to keep the conditioned contact time τ_c constant according to the equation

$$\tau_c = V_c / W_0$$

where τ_c is the conditional contact time, s; V_c is the catalyst volume, m^3 ; and W_0 is the volumetric flow rate of the reaction mass, m^3/s .

The change or constancy of the main indicators of the aromatization process in such experiments suggests the presence or absence of external diffusion inhibition.

It is evident from the data shown in Fig. 1 that with an increase in the propane flow rate, the yield in aromatic hydrocarbons (ArH) increases to a certain level and then upon reaching this level it practically does not change with an increase in the feed rate. This indicates the progress of the process at low values of the propane flow rate (from 8.3 to 41.5 ml/min) in the external diffusion region, while with its further increase, the process passes into the kinetic region. Therefore, in subsequent studies, the propane feed rate was selected in such a way as to remove external diffusion inhibition and to conduct the process in the kinetic region.

It is known [10] that when the rate of a chemical reaction is limited on the entire surface of the catalyst (intrakinetik region), the diffusion rate does not play a role, hence, the results of the process

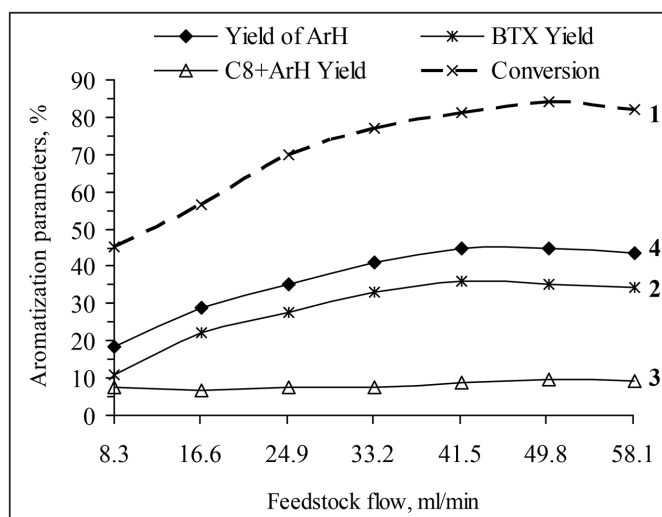


Fig. 1. Dependence of the conversion of propane (1), the yield of benzene-toluene-xylene fraction (BTX) (2), aromatic hydrocarbons of the C_{8+} composition (3), and the total amount of aromatic hydrocarbons (4) on the propane consumption (contact time 3.60 sec)

will not depend on the catalyst grain size. On the contrary, in the case of external or internal diffusion regions, the grain size plays an important role, because the diffusion rate per unit of catalyst mass depends on the size of the outer surface, which determines the diffusion into the pores. Thus, judging by the changes in the degree of conversion in the course of a series of experiments in presence of a catalyst with different grain sizes, it is possible to distinguish the kinetic and diffusion regions and also to ascertain the catalyst grain size required to achieve the kinetic region of the process. Experiments to study the effect of the catalyst grain size on the main parameters of the propane conversion process were carried out at a contact time of 2.88 sec. The performed investigations have shown that when the process was carried out in the kinetic region, the yield in aromatic hydrocarbons was practically independent of the catalyst grain size (Fig. 2). Consequently, in this region active centers located both on the outer and inner surfaces of the catalyst operated. Since the inner surface of the zeolite prevailed over its outer surface, the process rate was not depended on the catalyst grain size.

In the presence of galloaluminosilicate, propane began to transform at a temperature of 400 °C, while at 500 °C and above, the target products were formed, which were aromatic compounds consisted mainly of benzene, toluene, and xylenes. Naphthalene, alkylnaphthalenes, and C₉₊ alkylbenzenes were also formed in small amounts. By-products were represented by gaseous hydrocarbons – methane and ethane. Hydrogen and C₂-C₄ olefins were also present in small amounts. Therefore, to construct the kinetic curves, catalytic tests were carried out at process temperatures of 500, 550, and 600 °C and various contact times.

Table 1 shows the results of kinetic studies obtained in the process of propane aromatization on galloaluminosilicate at different contact times and a reaction temperature of 550 °C. It is seen that with increasing contact time, the degree of propane conversion and the selectivity of the formation of aromatic hydrocarbons increase. A decrease in the amount of alkanes and an increase in the amount of hydrogen are observed in the composition of gaseous products, while the concentration of alkenes passes through a maximum (Fig. 3a). The presence of methane and ethane in the products of propane

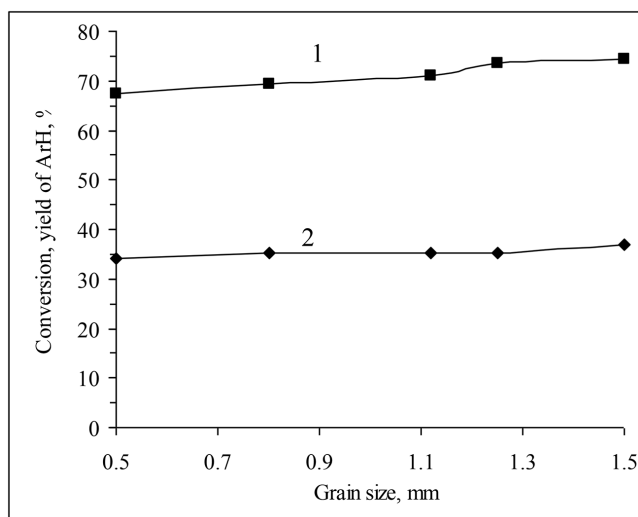


Fig. 2. Dependence of the propane conversion (1) and the ArH yield (2) on the catalyst grain size (contact time 2.88 sec)

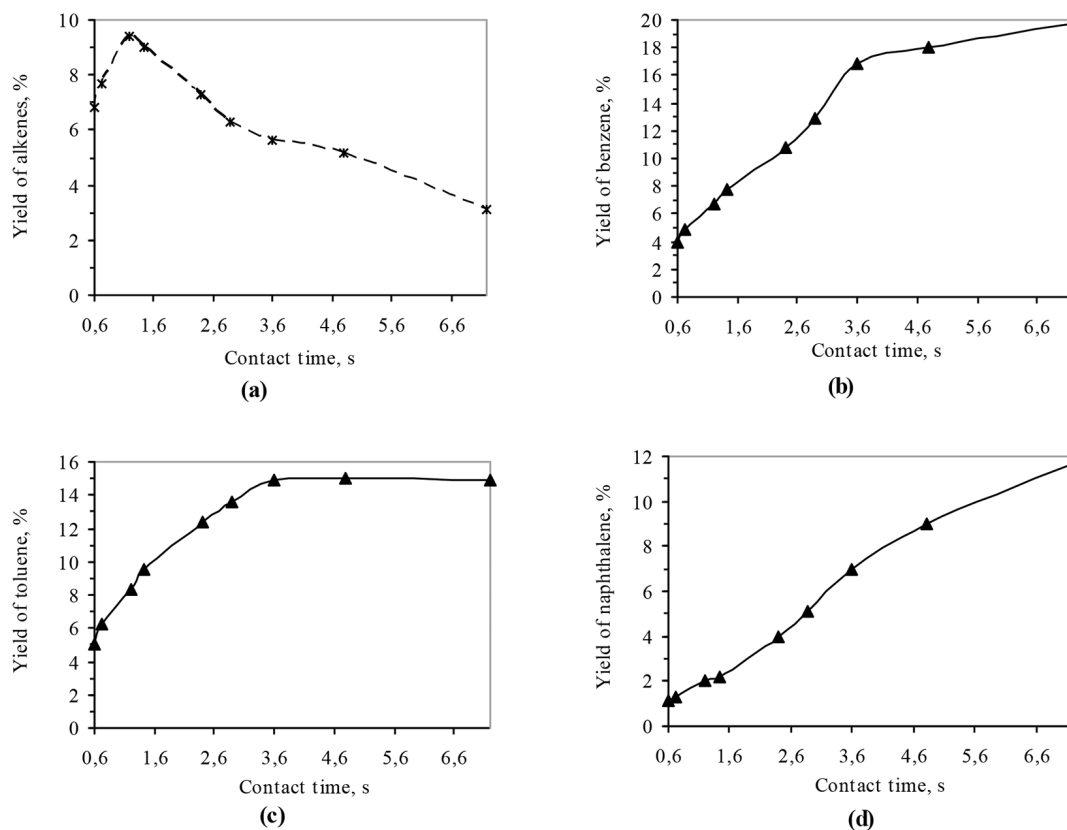


Fig. 3. Dependence of the yield in alkenes (a), benzene (b), toluene (c) and naphthalene hydrocarbons (d) formed during the conversion of propane over the galloaluminosilicate on the contact time ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$)

aromatization suggests that the activation process of the initial alkane proceeds at the active sites of the galloaluminosilicate through the formation of radical cations, which further decompose to form alkene and hydrogen, or alkene and alkane with a shorter chain length. The formed alkenes undergo oligomerization, which is confirmed by the presence of a small amount of $\text{C}_4\text{-C}_6$ alkenes in the conversion products. A significant increase in the hydrogen concentration in the gas phase with an increase in the contact time confirms the high rate of the propane dehydrogenation reaction and the dehydrocyclization of the formed olefins over the galloaluminosilicate catalyst. This is in good agreement with the generally accepted scheme of saturated hydrocarbon aromatization, according to which the primary reactions are the dehydrogenation and cracking of paraffins, while the resulted olefins participate in secondary transformations leading to the formation of aromatic hydrocarbons [1].

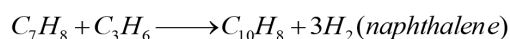
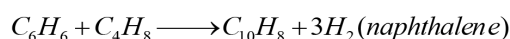
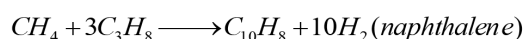
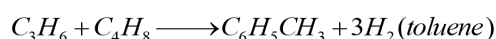
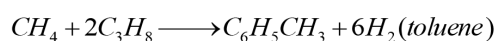
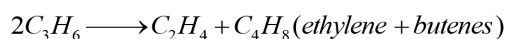
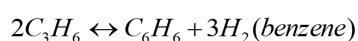
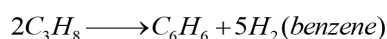
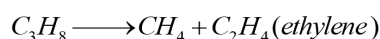
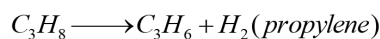
Aromatic hydrocarbons were the target product of the conversion of propane to galloaluminosilicate. Studies have shown that the concentration of monoaromatic hydrocarbons (benzene and toluene) in the contact time interval from 0.60 to 3.60 s has increased 3-4 times, while their yield has not practically changed with a subsequent increase in the contact time (Fig. 3b, c). The content of alkylbenzenes passed through a maximum, which suggested that they underwent various transformations during the reaction (Table 1). With an increase in the contact time, the concentration of naphthalenes increased monotonically over the whole investigated time interval (Fig. 3d). Consequently, naphthalene and its homologues are not the primary reaction products, but they are formed from monocyclic aromatic

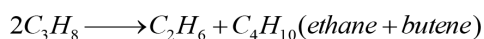
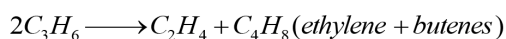
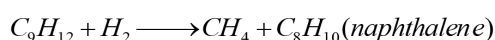
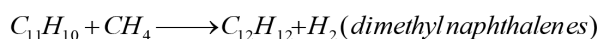
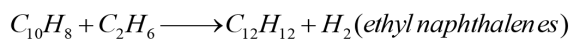
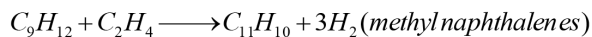
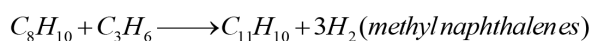
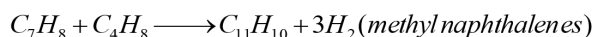
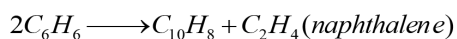
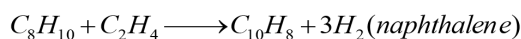
Table 1. Composition of the products of propane conversion over galloaluminosilicate at different contact times (T = 550 °C)

Yield of the products, wt%	Contact times, s								
	0.60	0.72	1.20	1.44	2.40	2.88	3.60	4.80	7.20
Gaseous products									
Hydrogen	1.8	2.3	2.7	2.8	2.9	3.0	3.4	3.8	5.0
Methane	5.6	7.1	9.1	10.4	13.6	16.8	20.7	21.2	23.6
Ethane	2.6	3.4	4.3	5.0	6.7	7.9	9.6	10.6	11.6
C ₃ -C ₄ alkanes	71.1	64.5	53.4	48.9	38.2	28.6	16.1	12.9	6.5
C ₂ -C ₄ alkenes	6.8	7.7	9.4	9.0	7.3	6.2	5.5	5.3	3.1
Liquid products									
Benzene	4.0	4.9	6.7	7.8	10.5	12.9	16.9	18.0	19.7
Toluene	5.0	6.3	8.3	9.5	11.8	13.6	14.9	15.0	14.9
Alkylbenzenes	2.0	2.5	4.1	4.4	5.2	5.9	5.2	4.7	3.9
Naphthalene	0.3	0.4	0.6	0.9	1.3	1.9	3.4	3.7	6.3
Alkyl naphthalenes	0.8	0.9	1.4	1.3	2.4	3.2	4.3	4.8	5.4
Conversion of propane	34	40	48	52	63	76	84	88	94
Selectivity towards ArH	35.6	37.5	43.8	45.8	49.3	49.5	52.9	53.6	53.5

hydrocarbons as a result of side condensation reactions, which proceed more intensively at low volumetric rates of flow or long contact times.

Based on the analysis of the mechanism of the aromatization process, the experimentally obtained kinetic dependences, and the available literature data, it is possible to form various variants of chemical reaction proceeding, on the basis of which a kinetic model could then be built:





Conclusion

Based on the experimental kinetic data, it can be assumed that the most probable route for the conversion of propane to aromatic hydrocarbons over a gallium-containing zeolite catalyst is as follows: propane \rightarrow C₂ – C₃ olefins \rightarrow C₆ – C₁₂ olefins \rightarrow arenes. In addition to the main direction, the propane aromatization process is characterized by a number of sequential and parallel reactions leading to the formation of a relatively large amount of by-products such as gases and coke.

As can be seen from the above set of reactions and the suggested scheme, aromatic hydrocarbons can be formed not only due to the sequential abstraction of the hydride ion from molecules of higher molecular weight olefins (with at least six carbon atoms), but also through the direct interaction of two allylic structures with simultaneous elimination of the molecule of hydrogen. This way of formation of aromatic structures does not require the obligatory simultaneous formation of alkanes; therefore, in the case of modified zeolites, the yield in aromatic hydrocarbons is not limited by the stoichiometric ratio (one molecule of aromatic hydrocarbons plus three molecules of alkane). Obviously, this explains the higher yield in products of aromatization of low-molecular-weight paraffins over metal-containing ZSM-5 zeolites as compared to unmodified samples.

Acknowledgments

This work was carried out as part of project No. V.46.2.1 of the Program for Fundamental Scientific Research of State Academies of Sciences.

References

1. Wan H., Pallavi C. Catalytic conversion of propane to BTX over Ga, Zn, Mo and Re impregnated ZSM-5 catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2016. Vol. 121, P. 369–375.
2. Zaikovskii V.I., Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V. Nature of the Active Centers of In-, Zr-, and Zn-Aluminosilicates of the ZSM-5 Zeolite Structural Type. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2018. Vol. 92 (4), P. 689-695.
3. Erofeev V.I., Khasanov V.V., Dzhalilova S.N., Reschetilowski W.P., Syskina A.A., Bogdankova L.A. Acidic and Catalytic Properties of Zeolites Modified by Zinc in the Conversion Process of Lower C₃–C₄ Alkanes. *Catalysts*. 2019. Vol. 9, P. 421.
4. Khasanova E.I., Nazmieva I.F., Ziyatdinov A.S., Salakhov I.I., Kopylov A.Y. A study of propane aromatization on a zeolite-containing catalyst with different Si/Al ratios. *Petr. Chem.* 2012. Vol. 52, P. 79–85.
5. Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Freude D., Stepanov A.G. Propane Aromatization on Zn-Modified Zeolite BEA Studied by Solid-State NMR in Situ. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114, P. 12681-12688.
6. Liu R., Zhu H., Wu Z., Qin Z., Fan W., Wang J. Aromatization of propane over Ga-modified ZSM-5 catalysts. *J Fuel Chem Technol*, 2015. Vol. 43(8), P. 961-969.
7. Nguyen L. H., Vazhnova T., Kolaszkowski S. T., Lukianov D. B. Combined experimental and kinetic modelling studies of the pathways of propane and n-butane aromatization over H-ZSM-5 catalyst. *Chem. Eng. Sci.* 2006. Vol. 61 (17), P. 5881-5894.
8. Corbetta M., Manenti F., Pirola C., Tsodikov M., Chistyakov A. Techno-economic analysis by multiscale “kinetics-to-process” simulation Aromatization of propane: Techno-economic analysis by multiscale “kinetics-to-process” simulation. *Computers and Chemical Engineering* 2014. Vol. 71, P. 457–466.
9. Shvets V. F., Sapunov V. N., Kozlovskii R. A., et. al. Aromatization of Propane–Butane Fraction over the ZnCrHZSM-5 Catalyst: Kinetic Modeling of the Process. *Petroleum Chemistry*. 2015. Vol. 55 (5), P. 632-639.
10. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Шве́ц В.Ф. *Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Химия, 1984. 376 с. [Lebedev N.N., Manakov M.N., Shvets V.F. Theory of chemical processes of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow, Khimiya, 1984. 376 p. (In Russ.)]

DOI: 10.17516/1998-2836-0213

УДК 622.276.1/4

Multifunctional Composition Based on Surfactants and a Complex of Buffer Systems to Enhance Oil Recovery of High-Viscosity Oil Deposits

Liubov K. Altunina*, Vladimir A. Kuvshinov,
Ivan V. Kuvshinov and Liubov A. Stasyeva
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
Tomsk, Russian Federation*

Received 21.11.2020, received in revised form 14.01.2021, accepted 10.03.2021

Abstract. To enhance oil recovery of high-viscosity oil deposits in the temperature range of 20-210 °C, a multifunctional composition with adjustable viscosity and high oil-displacing ability has been developed based on surfactants, aluminum and ammonium salts, an adduct of inorganic acid, carbamide and polyol. High buffer capacity of the composition in a wide pH range, 2.5-10 units pH, is provided by a complex of buffer systems: in the acidic range of pH, 2.5-4.0, the system “polyolboric acid and its salt”, in the alkaline range of pH – an ammonia-borate buffer system. The composition has a low interfacial tension, a prolonged reaction with carbonate rocks, prevents the precipitation of insoluble reaction products, and increases the permeability of reservoirs. The composition is both oil-displacing and flow-diverting, it provides an enhance in the oil recovery factor, both due to the increase in the displacement factor and the the reservoir sweep by waterflooding or thermal steam stimulation.

Keywords: high-viscosity oil, enhanced oil recovery, physicochemical technologies, surfactant compositions, buffer systems, polyol, rheology, sols.

Citation: Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V., Stasyeva L.A. Multifunctional composition based on surfactants and a complex of buffer systems to enhance oil recovery of high-viscosity oil deposits, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 30-37. DOI: 10.17516/1998-2836-0213

Многофункциональная композиция на основе ПАВ и комплекса буферных систем для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей

Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов,
И. В. Кувшинов, Л. А. Стасьева
Институт химии нефти СО РАН
Российская Федерация, Томск

Аннотация. Для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей в области температур 20–210 °С создана многофункциональная композиция с регулируемой вязкостью и высокой нефтевытесняющей способностью на основе ПАВ, солей алюминия и аммония, аддукта неорганической кислоты, карбамида и полиола. Высокая буферная емкость композиции в широком диапазоне pH, 2.5–10 ед. pH обеспечивается комплексом буферных систем: в кислой области pH, 2.5–4.0 ед. pH, системой «полиолборная кислота и ее соль», в щелочной области pH – аммиачно-боратной буферной системой. Композиция имеет низкое межфазное натяжение, пролонгированную реакцию с карбонатными породами, предотвращает образование нерастворимых продуктов реакции, увеличивает проницаемость пластов-коллекторов. Композиция является и нефтевытесняющей, и потокоотклоняющей, обеспечивает увеличение коэффициента извлечения нефти (КИН) за счет как прироста коэффициента вытеснения, так и охвата пласта заводнением или паротепловым воздействием.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, увеличение нефтеотдачи, физико-химические технологии, композиции ПАВ, буферные системы, полиол, реология, золи.

Цитирование: Алтунина, Л. К. Многофункциональная композиция на основе ПАВ и комплекса буферных систем для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей / Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, И. В. Кувшинов, Л. А. Стасьева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 30–37. DOI: 10.17516/1998–2836–0213

Introduction

The share of heavy, high-viscosity oils in oil production is steadily increasing and they are currently regarded as the main reserve of world oil production. For their effective development and further increase in production, it seems promising to use large-scale new integrated technologies for enhanced oil recovery, combining the basic treatment of the reservoir by water or steam injection with physicochemical methods that increase the reservoir coverage and oil displacement ratio with simultaneous development intensification [1–4].

To increase the oil recovery of high-viscosity oil deposits, there is a promising tendency to create the most autonomous systems for enhancing oil recovery based on the use of «smart» compositions of chemical reagents that are unpretentious to the climatic conditions of transportation and storage, do

not require additional preparation for use in the field and are capable of maintaining high oil-displacing activity for a long time after injection into the reservoir, as well as to increase the degree of reservoir coverage by waterflooding or other active treatments [5–9].

At the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPC SB RAS), this trend is implemented through the development of physicochemical methods based on the creation of gel-forming and oil-displacing «smart» compositions that generate thermotropic inorganic and polymer gels and sols with adjustable viscosity and density, as well as oil-displacing liquids directly in the reservoir, based on surfactants with adjustable viscosity and alkalinity for injection into oil reservoirs in order to enhance oil recovery, reduce water cut of production wells and intensify oil production in difficult operating conditions, including for high-viscosity oil fields developed with and without thermal methods [9–12].

At the Permian-Carboniferous high-viscosity oil reservoir of the Usinsk oilfield, Ltd. LUKOIL-Komi jointly with the IPC SB RAS, Ltd. LUKOIL-Engineering and Ltd. OSK, since 2002, have been conducting field tests of integrated technologies for thermal steam and physicochemical treatment in order to increase oil recovery, and industrial use of the developed technologies, as well as «cold» physical and chemical technologies for enhanced oil recovery and intensification of heavy oil production under natural conditions, without thermal effects using «smart» compositions [12–16].

This paper presents the results of laboratory studies and field tests of acid and alkaline oil-displacing compositions based on surfactants and buffer systems to increase oil recovery of high-viscosity oil deposits under natural development and under thermal steam treatment, as well as laboratory studies of physicochemical, acid-base and rheological properties in the system «surfactant – polybasic acid – carbamide – polyol – aluminum salt – ammonium salt – water», which made it possible to create a multifunctional composition with adjustable viscosity and high oil-displacing ability.

Acid and alkaline compositions based on surfactants and buffer systems

Within the framework of a unified theoretical approach, acid and alkaline oil-displacing compositions based on surfactants and buffer systems have been created – an acidic composition named GBK and an alkaline composition named NINKA-Z.

The GBK composition based on surfactants, adduct of an inorganic acid and a polyhydric alcohol [9, 13, 15] has a high buffer capacity in the acidic pH range, 2–4 units pH, compatible with saline formation waters, has a low freezing point (minus 20 ÷ minus 60 °C), low interfacial tension at the boundary with oil, is applicable over a wide temperature range, from 10 to 200 °C, is most effective in carbonate reservoirs due to prolonged action on the rock. As a result of the GBK composition interaction with the carbonate reservoir, CO₂ is released, which dissolves in oil and reduces its viscosity by 1.2–2.7 times, this contributes to an increase in the degree of oil recovery. The composition showed high efficiency in field tests on the Permian-Carboniferous heavy oil reservoir of the Usinsk oilfield (Fig. 1A), and was recommended for industrial use to improve oil recovery and enhance oil production by increasing the permeability of reservoir rocks and the productivity of producing wells.

Composition NINKA-Z is a thickened oil-displacing composition based on surfactants, ammonium and aluminum salts and carbamide, which, as a result of chemical evolution in the reservoir, simultaneously becomes a flow-diverting and oil-displacing nanostructured system [9, 13, 14]. In the

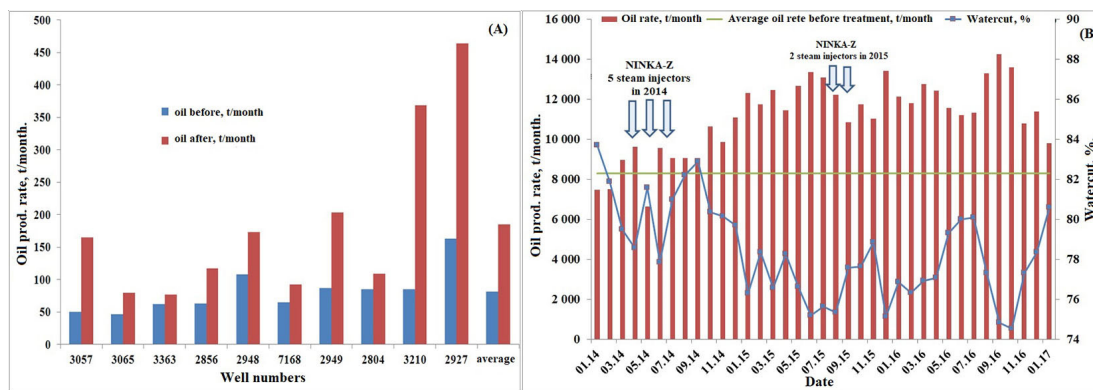


Fig. 1. Results of field tests on the Permian-Carboniferous deposit of the Usinsk oilfield: A – acid composition GBK, the average value of monthly oil rates for producing wells for a period of 19 months, before and after processing; B – an increase in oil production rates and a decrease in water cut before and after injection of the NINKA-Z composition in 2014–2015 in steam injection wells

reservoir under high temperature condition, the composition forms CO_2 , an alkaline ammonia buffer system with a maximum buffer capacity in the alkaline pH range, $8 \div 10.5$ units pH, and aluminum hydroxide sol. As a result, the reservoir coverage and oil recovery factors increase. In 2014–2015 field tests of the NINKA-Z composition were successfully carried out at the site of the continuous steam injection at the Permian-Carboniferous deposit of the Usinsk field (Fig. 1b). The composition was injected into 7 steam injection wells in an area with 75 production wells. Injection volume was $80\text{--}110 \text{ m}^3$ per well. The total effect on the site was 70 thousand tons of extra produced oil. The composition was recommended for application at industrial scale.

Multifunctional composition based on surfactants and complex buffer systems

In the development of these works, as a result of experimental studies, a multifunctional composition (MFC) was created based on the system «surfactant – polybasic acid – carbamide – polyol – aluminum salt – ammonium salt – water» with adjustable viscosity and high oil-displacing ability in the temperature range of $20\text{--}210 \text{ }^\circ\text{C}$. Boric acid was used as the polybasic acid, and glycerol was used as the polyol. The composition has a high buffer capacity in a wide pH range, $2.5 \div 10.5$ units pH, which is provided by a complex of buffer systems: in the acidic pH range, $2.5 \div 4.0$, a buffer system formed by polyboric acid and its salt works, in the alkaline pH range – an ammonia-borate buffer system. MFC has a low interfacial tension and a low freezing point (minus $20 \div$ minus $50 \text{ }^\circ\text{C}$), a prolonged reaction with carbonate rocks, is compatible with saline formation waters, prevents the precipitation of insoluble reaction products, and increases the permeability of reservoirs. Three MFC compositions were identified as the base ones: MFC-1, MFC-2 and MFC-3. MFC-2 contains an increased amount of polyol and is recommended for low reservoir temperatures, MFC-3 – an increased amount of carbamide and is recommended for high temperatures, MFC-1 is the universal (basic) one.

At low temperatures, $20\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$, MFC is acidic, similar to the GBK composition, but more effective, since it has a lower pH value due to the influence of the Al salt. High buffering capacity in

the acidic pH range, Fig. 2, and adjustable viscosity are provided by the presence of complexes of the polyol and Al salt with polybasic acid ions, in particular, borate ions.

In the temperature range of 70 °C and above, where the viscosity of the polyol decreases, the controlled viscosity of the composition and a high buffer capacity in the alkaline pH range are provided by a different mechanism. Carbamide, which is part of the composition, hydrolyzes under thermal condition to form CO_2 , which dissolves in oil and reduces its viscosity, and ammonia NH_3 , which with polyolboric acid and ammonium salt gives an alkaline borate-ammonium buffer system, Fig. 2, optimal for oil displacement purposes. This provides maximum oil displacement and minimum adsorption of surfactants on the formation rock.

An increase in pH also causes hydrolysis of the aluminum salt with the generation of an Al hydroxide sol, as in the thickened NINKA-Z composition, while the viscosity of the MFC will increase by 1–2 orders of magnitude, but the composition remains mobile. The viscosity of the composition is controlled by the concentration of the Al salt. An increase in the viscosity of the MFC leads to an increase in the sweep of the reservoir by thermal treatment, the connection to production of low-permeability interlayers, a decrease in the viscosity of oil and its additional washing.

The study of the rheological properties of MFC before and after thermostating at various temperatures was carried out by the method of rotational viscometry using a rotational viscometer Rheometer HAAKE Viscotester iQ (measuring system of CC25 DIN / Ti coaxial cylinders). The required amount of the composition or sol (gel) obtained after thermostating at temperatures of 90 and 150 °C was placed in the cell of the rheometer. Then, at a temperature of 20 °C and various shear rates from 1 to 1200 s^{-1} , the rheological curves of the composition flow were obtained and the values of the viscosities before and after thermostating were determined, Fig. 3.

As can be seen from the figure, before thermostating, the compositions are classical Newtonian liquids, after the formation of a sol (gel) at a temperature of 90–150 °C, they become either pseudoplastic or visco-plastic liquids, with an increase in viscosity from 3.7–47.6 to 132.4–344.3 $\text{mPa} \cdot \text{s}$.

It has been experimentally established that after thermostating oil at 90–250 °C with the composition, its pour point decreases by 11–16 degrees and the oil viscosity decreases by 2–5 times, Fig. 4.

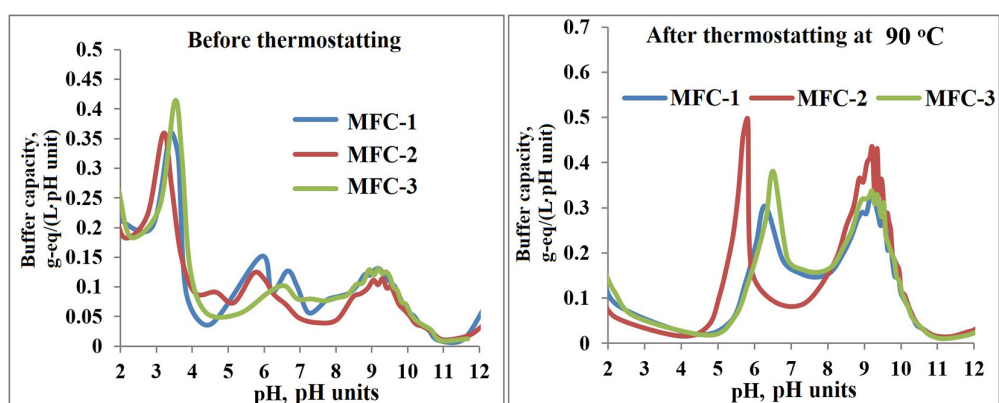


Fig. 2. Dependence of the buffer capacity of the MFC compositions on pH before and after thermostating at 90 °C for 24 hours

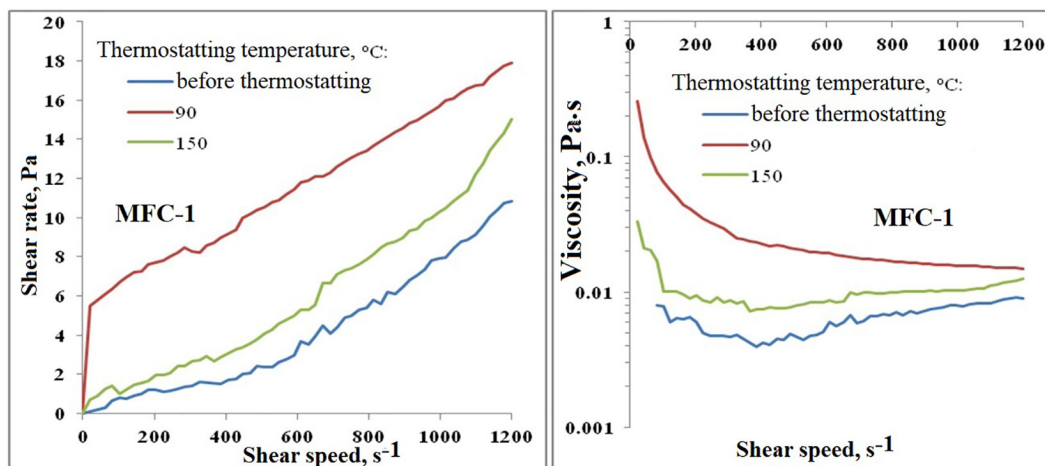


Fig. 3. Rheological flow curves and viscosity of the MFC-1 composition before and after thermostating at a temperature of 90 °C

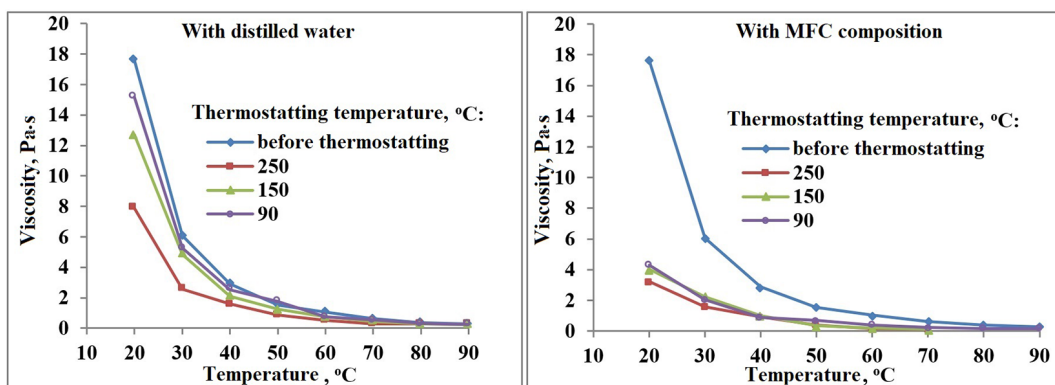


Fig. 4. Temperature dependences of the viscosity of oil from the Usinsk oilfield before and after thermostating at 90–250 °C with water and MFC (vibrational viscometry method)

A series of experiments on studying the filtration characteristics of heterogeneous reservoir models and assessing the oil-displacing capacity of the MFC for the conditions of the Permian-Carboniferous reservoir of the Usinsk field at 20–210 °C showed that there is an equalization of filtration flows and an increase in the oil displacement coefficient (5.4–43.4 %), which depends on the ratio of permeabilities models and the size of the composition slug.

Conclusions

A multifunctional MFC composition based on surfactants, aluminum and ammonium salts, adduct of inorganic acid, carbamide and polyol with adjustable viscosity and high oil-displacing ability in the temperature range of 20–210 °C has been created. The composition is both oil-displacing and flow-diverting, provides an increase in oil recovery factor due to an increase in displacement coefficients and formation sweep by waterflooding or steam injection. It is planned to carry out pilot tests to increase the oil recovery factor by combination of the MFC with hot water injection for the conditions of the Permian-Carboniferous reservoir of the Usinsk field.

The composition includes environmentally friendly industrial products available on the Russian market.

Acknowledgments

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

References

1. Xiaohu Donga, Huiqing Liua, Zhangxin Chena, Keliu Wua, Ning Lua, Qichen Zhanga. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection (review). *Applied Energy* 2019. V. 239. P. 1190–1211.
2. Wang Y., Hou J., Song Z., Yuan D., Zhang J., Zhao T. A Case Study on Simulation of In-Situ CO₂ Huff-n-Puff Process, *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 2018. Vol. 21, No. 01, P. 109–121.
3. Hascakir B. Introduction to thermal Enhanced Oil Recovery (EOR) special issue. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2017. V. 154. P. 438–441.
4. Tarasyuk V.M. High viscosity oils and natural bitumen. *Ecological Bulletin of Russia* 2014. No. 6, P. 22–27.
5. Zolotukhin A.V., Gudmestad O. T., Yarlsbyu E. T. Resources of oil and gas, development of offshore deposits. WIT press, Southampton, Great Britain, 2011. 279 p.
6. Romero-Zeron Laura. Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – A Practical Overview. ISBN 978–953–51–2701–7, Print ISBN 978–953–51–2700–0, InTech, 2016, 200 p. DOI: 10.5772/61394.
7. Ruzin L.M., Morozyuk O. A., Durkin S. M. Features and innovative ways of highly viscous oil field development. *Oil Industry* 2013. No. 8, P. 51–53.
8. Sheng J. J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Gulf Publishing, 2011. 617 p.
9. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V. Trends and Perspectives of Development of Physical-Chemical Methods Enhanced Oil Recovery of Heavy Oil Fields. *Chemistry for Sustainable Development* 2018. V. 26. Is. 3, P. 261–277.
10. Altunina L., Kuvshinov V., Kuvshinov I. Promising physical-chemical IOR technologies for Arctic oilfields. Society of Petroleum Engineers – SPE Arctic and Extreme Environments Conference and Exhibition. AEE 2013. 2, P. 1057–1082.
11. Altunina L.K. and Kuvshinov V.A. Physicochemical methods for enhanced oil recovery in oilfields (review). *Russian Chemical Reviews*. 2007. 76 (10), P. 971–987.
12. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V., Stasyeva L.A., Chertenkov M.V., Shkrabyuk L.S. Andreev D.V. Physical-chemical and complex EOR/IOR technologies for the Permian-Carboniferous deposit of heavy oil of the Usinsk oilfield. *Oil Industry* 2017. Is. 7, P. 26–29. (In Russ.)
13. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V., Chertenkov M.V., Ursegov S.O. Pilot tests of new EOR technologies for heavy oil reservoirs. Proceedings of SPE Russian Petroleum Conference, Moscow 2015, Paper 176703-MS.
14. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V., Kozlov V.V. Oil-displacing driving surfactant composition with controlled viscosity to enhance oil recovery from high-viscosity oil deposits. *Georesources* 2016. V. 18. No. 4. Part 1, P. 281–288.

15. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V., Chertenkov M.V. «Cold» technologies for enhanced oil recovery. *Oil & Gas Journal* 2016. Is. 1–2, P. 80–84.
16. Kuvshinov I.V., Kuvshinov V.A., Altunina L.K. Field experience of thermotropic compositions application for enhanced oil recovery. *Oil Industry* 2017. No. 1, P. 44–47.

DOI: 10.17516/1998-2836-0214

УДК 678.71

Investigation of the Dynamic Properties of Seawater-Resistant Rubber

Evgeniy N. Egorov^a,
Nikolay F. Ushmarin^b, Sergei I. Sandalov^b,
Nikolay I. Kol'tsov^a and Vasiliy D. Voronchikhin^{c*}

^a*Chuvash State University after named I.N. Ulyanov
Cheboksary, Russian Federation*

^b*Cheboksary Production Association named after V.I. Chapaev
Cheboksary, Russian Federation*

^c*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 26.11.2020, received in revised form 17.01.2021, accepted 10.03.2021

Abstract. The influence of rubbers, trans-polynorbornene, polyisobutylene P-200 and sevilene on vulcanization characteristics, physical-mechanical and dynamic properties of rubber used for the manufacture of products in contact with sea water has been investigated. It has been established that the developed rubber with a sulfur vulcanizing system based on rubbers SKMS-30ARK, SKN-4065 and BK-1675 with additives of trans-polynorbornene and sevilene 11808-340 has improved physical and mechanical characteristics, resistance to sea water and increased dynamic properties.

Keywords: rubber, rubbers, trans-polynorbornene, polyisobutylene, sevilene, physicomachanical and dynamic properties, durability, sea water, tangent of mechanical loss angle, elastic modulus.

Citation: Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I., Voronchikhin V.D. Investigation of the dynamic properties of seawater-resistant rubber, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 38-44. DOI: 10.17516/1998-2836-0214

Исследование динамических свойств стойкой к морской воде резины

Е. Н. Егоров^а, Н. Ф. Ушмарин^б,
С. И. Сандалов^б, Н. И. Кольцов^а, В. Д. Ворончихин^в

^аЧувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова
Российская Федерация, Чебоксары

^бЧебоксарское производственное объединение им. В. И. Чапаева
Российская Федерация, Чебоксары

^вСибирский государственный университет науки
и технологий им. ак. М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Исследовано влияние каучуков, транс-полинонборнена, полиизобутилена П-200 и сэвилена на вулканизационные характеристики, физико-механические и динамические свойства резины, используемой для изготовления изделий, контактирующих с морской водой. Установлено, что разработанная резина с серной вулканизирующей системой на основе каучуков СКМС-30АРК, СКН-4065 и БК-1675 с добавками транс-полинонборнена и сэвилена 11808-340 обладает улучшенными физико-механическими показателями, стойкостью к воздействию морской воды и повышенными динамическими свойствами.

Ключевые слова: резина, каучуки, транс-полинонборнен, полиизобутилен, сэвилен, физико-механические и динамические свойства, стойкость, морская вода, тангенс угла механических потерь, модуль упругости.

Цитирование: Егоров, Е. Н. Исследование динамических свойств стойкой к морской воде резины / Е. Н. Егоров, Н. Ф. Ушмарин, С. И. Сандалов, Н. И. Кольцов В. Д. Ворончихин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 38-44. DOI: 10.17516/1998-2836-0214

В настоящее время для изготовления резинотехнических изделий для нефтеналивных танкеров, газонефтедобывающих платформ, эксплуатируемых в условиях воздействия морской воды, применяются резиновые смеси на основе каучуков общего и специального назначения. Однако в связи с повышением требований к изделиям, работающим длительное время в морской воде, актуальна разработка резин с улучшенными физико-механическими и динамическими свойствами. Данные материалы выполняют роль виброизоляторов и должны иметь высокие значения тангенса угла механических потерь ($\text{tg} \delta > 0,3$), характеризующего величину рассеивания энергии вибрации. Основой таких резин являются каучуки общего и специального назначения. Для усиления их свойств требуется использовать специальные ингредиенты. Один из таких ингредиентов – транс-полинонборнен (ТПНБ), позволяющий повысить динамические свойства полимеров и композиционных материалов [1–9], а также резиновых покрытий на основе комбинации бутадиен-нитрильного, изопренового [10] и бутадиен-метилстирольного каучука [11]. Улучшенными динамическими свойствами обладают резины на основе бутилкаучука [12],

полиизобутилена [13] и сэвилена [14]. В связи с этим в данной работе проведен подбор каучуков и изучено влияние ТПНБ, полиизобутилена и сэвилена для резины, изделия из которой контактируют с морской водой, с целью повышения динамических характеристик с сохранением ее физико-механических свойств.

Экспериментальная часть

Исследуемая резиновая смесь была аналогом резиновой смеси, разработанной в [11]. Основной резиновой смеси служил бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30АРК, вулканизирующим агентом являлась сера, ускорителем вулканизации – 2,2'-дибензтиазолдисульфид, активаторами вулканизации – белила цинковые, стеариновая кислота, противостарителями – ацетонанил Н, N-изопропил-N'-фенил-*para*-фенилендиамин, наполнителями – технический углерод марки П 324, тонкомолотый шунгитовый порошок, мягчителем – масло промышленное И-12А. Для варьирования физико-механических и динамических свойств резины в разных вариантах резиновой смеси вводились каучуки общего (СКИ-3) и специального (СКН-4065, БК-1675) назначения, ТПНБ, полиизобутилен высокомолекулярный П-200 и сэвилен 11808–340. ТПНБ использовали в виде модифицирующей добавки (МД), которую готовили путем смешения ТПНБ с маслом промышленным И-12А при соотношении 1,0:1,5. Варианты резиновой смеси изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре 70–80 °С в течение 20 мин. Вулканизационные характеристики резиновой смеси исследовали на реометре MDR3000 Basic фирмы «Mon Tech» при 150 °С в течение 30 мин в соответствии с ГОСТ 12535–84. Резиновую смесь вулканизовали при температуре 150 °С в течение 20 мин в вулканизационном прессе типа Р-V-100–3RT-2-PCD. Для полученных вулканизатов определяли: упруго-прочностные свойства (ГОСТ 270–75); твердость (ГОСТ 263–75); сопротивление раздиру (ГОСТ 262–79); изменение массы вулканизатов в морской воде (8%-ный раствор морской соли в воде) при температуре 23 °С в течение 30 сут. (ГОСТ 9.030–74). Динамические свойства (тангенс угла механических потерь и модуль упругости) вулканизатов исследовали на динамическом механическом анализаторе Metravib VHF 104 при частоте 1000 Гц и деформации 0,01 % (ГОСТ 23326–78).

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили для пяти вариантов резиновой смеси. Первый (базовый) вариант резиновой смеси готовили на основе каучука СКМС-30АРКс применением масла промышленного И-12А. Вторым вариантом смеси содержал 40,0 мас. ч. МД, которая включала 16,0 мас. ч. ТПНБ и 24,0 мас. ч. И-12А, что соответствовало его содержанию в первом варианте. Первый и второй варианты содержали вулканизирующую группу, которая включала серу и 2,2'-дибензтиазолдисульфид. В третий, четвертый и пятый варианты резиновой смеси вводилась МД в количестве 50,0 мас. ч. (20,0 мас. ч. ТПНБ и 30,0 мас. ч. И-12А). Причем в третьем и четвертом вариантах производилась частичная замена СКМС-30АРК на бутадиен-нитрильный СКН-4065 и изопреновый СКИ-3 каучуки соответственно. В этих вариантах в качестве вулканизирующей системы использовали серу, 2,2'-дибензтиазолдисульфид и N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид. В пятом варианте резиновой смеси СКМС-30АРК частично заменялся на СКН-4065 и бутилкаучук БК-1675. При этом в вулканизирующую систему входили сера, 2,2'-дибензтиазолдисульфид

Таблица. Варианты и свойства резиновой смеси и вулканизатов

Table. Variants and properties of rubber mixture and vulcanizates

Ингредиент, показатель	Варианты резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
СКМС-30АРК, мас. ч.	100,0	100,0	40,0	40,0	35,0
СКН-4065, мас. ч.	-	-	30,0	30,0	45,0
СКИ-3, мас. ч.	-	-	30,0	30,0	-
БК-1675, мас. ч.	-	-	-	-	20,0
Полиизобутилен П-200, мас. ч.	-	-	-	5,0	-
Сэвилен 11808–340, мас. ч.	-	-	-	-	5,0
МД/ТПНБ, мас. ч.	-	40,0/16,0	50,0/20,0	50,0/20,0	50,0/20,0
Масло промышленное И-12А, мас. ч.	24,0	-	-	-	-
Сера, мас. ч.	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
2,2'-Дибензтиазолдисульфид, мас. ч.	1,0	1,0	1,2	1,2	1,5
N-Циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид, мас. ч.	-	-	0,8	1,0	-
Гуанид Ф, мас. ч.	-	-	-	-	0,5
Вулканизационные характеристики резиновой смеси при 150 °С					
M_H , дН·м	16,19	12,38	13,69	15,07	17,86
M_L , дН·м	2,07	1,86	2,23	2,45	2,52
t_s , мин	3,02	3,61	4,12	4,21	4,57
t_{90} , мин	10,61	11,92	12,65	14,09	14,48
Физико-механические свойства вулканизатов (режим вулканизации 150 °С×20 мин)					
f_{100} , МПа	5,1	2,8	3,1	3,8	4,0
f_p , МПа	14,5	11,0	11,7	12,8	13,4
ϵ_p , %	350	360	330	350	360
H , ед. Шор А	59	56	58	62	67
B , кН·м ⁻¹	41	32	34	35	38
Изменение свойств вулканизатов после воздействия морской воды (23 °С×30 сут)					
Δf_p , %	-2,8	-2,3	-2,1	-1,9	-1,2
$\Delta \epsilon_p$, %	-5,3	-4,9	-4,3	-3,8	-3,1
Δm , %	+0,51	+0,47	+0,41	+0,38	+0,29
Динамические свойства вулканизатов					
$tg\delta$	0,29	0,37	0,59	0,81	0,83
$E \cdot 10^{-8}$, Па	1,52	1,27	1,38	1,45	1,83

Примечание: M_H – максимальный крутящий момент; M_L – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; f_{100} – условное напряжение при 100%-ном растяжении; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; B – сопротивление раздиру; Δf_p , $\Delta \epsilon_p$ и Δm – относительное изменение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы; $tg\delta$ – тангенс угла механических потерь; E – модуль упругости

и гуанид Ф. В четвертом и пятом вариантах дополнительно в резиновую смесь вводились полиизобутилен П-200 и сэвилен 11808–340 соответственно. Исследованные варианты резиновой смеси, их вулканизационные характеристики, физико-механические и динамические свойства вулканизатов приведены в таблице.

Как видно, введение ТПНБ, входящего в состав МД, во втором варианте резиновой смеси приводит к уменьшению максимального, минимального крутящих моментов и повышению времен начала и оптимума вулканизации. Частичная замена СКМС-30АРК на каучуки СКН-4065, СКИ-3, БК-1675, дополнительное введение полиизобутилена П-200 и сэвилена 11808–340 в третьем – пятом вариантах незначительно влияют на максимальный и минимальный крутящие моменты резиновой смеси по сравнению с первым и вторым ее вариантами. При этом наблюдается достаточно большое возрастание времен начала и оптимума вулканизации, что способствует улучшению перерабатываемости резиновой смеси методами шприцевания и каландрования – технологических операций изготовления заготовок резиновой смеси для вулканизации с последующим получением готовых резиновых изделий.

Полученные вулканизаты обладают различными физико-механическими свойствами. Так, при переходе от вулканизата первого варианта к вулканизату второго варианта происходит уменьшение физико-механических свойств за счет наличия ТПНБ, не содержащего двойные связи, которые участвуют в образовании сшитой структуры резины. Для вулканизатов третьего – пятого вариантов наблюдается возрастание физико-механических свойств за счет введения в вулканизирующую систему «сера + 2,2'-дибензтиазолдисульфид» N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида и гуанида Ф, которые увеличивают эффективность этой системы и степень сшивания каучуков [15].

Из результатов исследования физико-механических свойств вулканизатов после выдержки в морской воде следует, что вулканизат пятого варианта характеризуется наименьшими изменениями условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и изменением массы после выдержки в морской воде по сравнению с вулканизатами первого – четвертого вариантов. Следовательно, пятый вариант резиновой смеси может быть рекомендован для изготовления изделий, эксплуатируемых в условиях воздействия морской воды.

Исследования динамических свойств вулканизатов показывают, что для второго варианта по сравнению с первым наблюдается возрастание тангенса угла механических потерь, приводящее к улучшению динамических свойств резины [16], что связано с содержанием ТПНБ во втором варианте резиновой смеси. Наблюдаемое снижение модуля упругости для вулканизата второго варианта коррелирует с отмеченным выше снижением для него прочностных свойств. Значение тангенса угла механических потерь для второго варианта резины является недостаточным и поэтому в третьем и четвертом вариантах резиновой смеси была проведена частичная замена каучука СКМС-30АРК на каучуки СКН-4065, СКИ-3 и дополнительное введение полиизобутилена П-200. Как видно, вулканизаты третьего и четвертого вариантов по сравнению с вулканизатом второго варианта характеризуются большими значениями тангенса угла механических потерь и модуля упругости. Для дальнейшего увеличения динамических свойств резины исследовался пятый вариант, в котором взамен СКИ-3 и полиизобутилена П-200 использовались бутилкаучук БК-1675 и сэвилен 11808–340. Из данных таблицы следует, что вулканизат пятого варианта резиновой смеси обладает наибольшим значением тангенса угла механических потерь и этот вариант резиновой смеси может быть рекомендован для изготовления изделий с повышенными виброизолирующими свойствами.

Заключение

В данной работе изучено влияние каучуков и ингредиентов для резины, изделия из которой контактируют с морской водой, на ее динамические свойства. Исследованы вулканизационные характеристики резиновой смеси, физико-механические свойства и стойкость к воздействию морской воды резины на основе каучуков общего и специального назначения. Рассмотрена возможность повышения динамических свойств резины за счет введения в ее состав ТПНБ, полиизобутилена П-200, бутилкаучука БК-1675, сэйилена 11808–340. Показано, что резина с серной вулканизирующей системой (сера, 2,2'-дибензтиазолдисульфид и гуанид Ф), включающая комбинацию каучуков СКМС-30АРК, СКН-4065 и БК-1675, 20,0 мас. ч. ТПНБ и 5,0 мас. ч. сэйилена 11808–340, обладает повышенными динамическими показателями, характеризуется улучшенными физико-механическими свойствами и наименьшими их изменениями после выдержки в морской воде.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при реализации гранта № 5–20 Фонда развития науки ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова».

The work was carried out with the implementation of the grant No. 5–20 of the Science Development Fund of the FGBOU VO Chuvash State University named after I. N. Ulyanov.

Список литературы / References

1. Ohm R.F., Vial T.M. A New Synthetic Rubber Norsorex® Polynorbornene. *Journal of Elastomers and Plastics* 1978. Vol. 10(2), P. 150–162.
2. Frenzel U., Nuyken O. Ruthenium-Based Metathesis Initiators: Development and Use in Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2002. Vol. 40(17), P. 2895–2916.
3. Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004. Vol. 213, P. 39–45.
4. Yamazaki M. Industrialization and application development of cyclo-olefin polymer. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004. Vol. 213, P. 81–87.
5. Бермешев М. В., Грингольд М. Л., Лахтин В. Г., Финкельштейн Е. Ш. Синтез и метатезисная полимеризация 5,5-бис(триметилсилил)норборнена-2. *Нефтехимия* 2008. Т. 48(4), С. 300–305. [Bermeshev M. V., Gringolts M. L., Lakhtin V. G., Finkel'shtein E. Sh. Synthesis and metathesis polymerization of 5,5-bis(trimethylsilyl) norbornene-2. *Petroleum Chemistry* 2008. Vol. 48(4), P. 300–305. (In Russ.)].
6. Богданова Ю. Г., Должикова В. Д., Грингольд М. Л., Костина Ю. В., Тихонов Н. А., Алентьев А. Ю. Влияние триметилсилильных заместителей в мономерном звене на энергетические характеристики поверхностей полинорборненов, полученных метатезисной полимеризацией. *Высокомолекулярные соединения. Серия А* 2013. Т. 55(8), С. 1039–1047. [Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D., Gringol'ts M.L., Kostina Yu.V., Tikhonov N.A., Alent'ev A. Yu. The effect of trimethylsilyl substituents in the monomer unit on the energy characteristics of surfaces of polynorbornenes obtained via metathesis polymerization. *Polymer Science, Series A* 2013. Vol. 55(8), P. 1039–1047. (In Russ.)].

7. Leimgruber S., Trimmel G. Olefin metathesis meets rubber chemistry and technology. *Monatshefte Für Chemie – Chemical Monthly* 2015. Vol. 146(7), P. 1081–1097.
8. Cheng C. C., Chang C. S., Hsu Y. L., Lee T. Y., Chang L. C., Liu S. H., Wu Y. T. Ruthenium-Catalyzed Cascade Reactions of Diynes with Norbornadiene – Synthesis of Norbornene Derivatives. *European Journal of Organic Chemistry* 2010. No. 4, P. 672–679.
9. Сулов Д. С., Быков М. В., Кравченко О. В. Аддитивная полимеризация норборнена с катализаторами на основе соединений переходных металлов: 2008–2018. *Высокомолекулярные соединения. Серия С* 2019. Т. 61(1), С. 122–151. [Suslov D. S., Bykov M. V., Kravchenko O. V. Norbornene addition polymerization with catalysts based on transition metal compounds: 2008–2018. *Polymer Science. Series C* 2019. Vol. 61(1), P. 122–151. (In Russ.)].
10. Патент 2690807 РФ. Михайлов Ю. М., Резников М. С., Мингазов А. Ш., Ушмарин Н. Ф., Сандалов С. И. Композиционная резиновая смесь для акустических покрытий. Оpubл. 05.06.2019. [Patent 2690807 RU. Mikhajlov Yu. M., Reznikov M. S., Mingazov A. S., Ushmarin N. F., Sandalov S. I. Composite rubber mixture for acoustic coatings. Publ. Date 05.06.2019 (In Russ.)].
11. Патент 2675557 РФ. Михайлов Ю. М., Мингазов А. Ш., Резников М. С., Ушмарин Н. Ф., Чумаков К. И., Старухин Л. П. Резиновая смесь для изготовления шумопоглощающих покрытий. Оpubл. 19.12.2018. [Patent 2675557 RU. Mikhajlov Yu. M., Mingazov A. S., Reznikov M. S., Ushmarin N. F., Chumakov K. I., Starukhin L. P. Rubber mixture for manufacture of noise absorbing coatings. Publ. Date 19.12.2018 (In Russ.)].
12. Чайкун А. М., Алифанов Е. В., Наумов И. С. Резины на основе бутилкаучука (обзор). *Новости материаловедения. Наука и техника* 2016. № 6(24), С. 49–59. [Chaikun A. M., Alifanov E. V., Naumov I. S. Rubbers based on butyl rubber (review). *Materials science news. Science and technology* 2016. No. 6 (24), P. 49–59 (In Russ.)].
13. Патент 2339658 РФ. Данлэп Пол Н., Саут Бобби Э. Резиновая композиция и демпфер вибраций с использованием резиновой композиции. Оpubл. 27.11.2008. [Patent 2339658 RU. Danlehp Pol N., Saut Bobbi Eh. Rubber composition and vibration damper using rubber composition. Publ. Date 27.11.2008 (In Russ.)].
14. Черкасов В. Д., Волоцкой А. Н., Юркин Ю. В., Авдонин В. В. Влияние полярности наполнителей на динамические свойства вибропоглощающих полимерных композиционных материалов на основе этиленвинилацетата. *Региональная архитектура и строительство* 2020. № 1(42), С. 52–62. [Cherkasov V. D., Volotskoy A. N., Yurkin Yu. V., Avdonin V. V. Influence of the polarity of fillers on the dynamic properties of vibration-absorbing polymer composite materials based on ethylene vinyl acetate. *Regional architecture and construction* 2020. No. 1 (42). P. 52–62 (In Russ.)].
15. Большой справочник резинщика / Под ред. Резниченко С. В., Морозова Ю. Л. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. М.: Техинформ МАИ, 2012. 744 с. [Great reference book of the rubber worker. Ed. Reznichenko S. V., Morozov Yu. L. Part 1. Rubbers and ingredients. Moscow: Tekhinform MAI, 2012. 744 p. (In Russ.)].
16. Платонов М. М., Шульдешов Е. М., Нестерова Т. А., Сагомонова В. А. Акустические полимерные материалы нового поколения (обзор). *Труды ВИАМ* 2016. № 4(40), С. 76–84. [Platonov M. M., Shuldeshov E. M., Nesterova T. A., Sagomonova V. A. Acoustic polymeric materials of a new generation (review). *VIAM Proceedings* 2016. No. 4 (40), P. 76–84 (In Russ.)].

DOI: 10.17516/1998-2836-0215

УДК 546.05 и 539.23

A New Method of Obtaining Transparent Conducting Films of Indium (III) Oxide and Indium-Tin Oxide

Natalia P. Fadeeva^{*a},
Svetlana V. Saikova^{a,b}, Elena V. Pikurova^a,
Anton S. Voronin^c, Yuri V. Fadeev^c,
Alexander S. Samoilo^b and Igor A. Tambasov^d

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^c*Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^d*Kirensky Institute of Physics SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 12.01.2021, received in revised form 16.02.2021, accepted 10.03.2021

Abstract. In the work, sedimentation-stable sols of indium (III) and tin (IV) hydroxides were obtained by the Anion Resin Exchange Precipitation, which consists of the exchange reaction between the OH ions of the anion exchange resin and the anions of metal-containing solutions. The synthesized hydrosols were used to obtain conducting films of indium (III) In₂O₃ oxide and indium oxide doped with Tin In₂O₃: Sn, with a surface resistance of 4 kOhm/sq, thicknesses of 200–500 nm and a transparency of more than 85 %. The modes of applying precursors to glass substrates by the modified spray method and centrifugation method are selected. Films were studied using XRD, SEM, optical microscopy and spectrophotometry.

Keywords: films, indium oxide, indium tin oxide, anion resin exchange synthesis.

Citation: Fadeeva N. P., Saikova S. V., Pikurova E. V., Voronin A. S., Fadeev Yu. V., Samoilo A. S., Tambasov I. A. A new method of obtaining transparent conducting films of indium (III) oxide and indium-tin oxide, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 45-58. DOI: 10.17516/1998-2836-0215

Новый метод получения прозрачных проводящих пленок оксида индия (III) и оксида индия-олова

Н. П. Фадеева^а, С. В. Сайкова^{а,б},

Е. В. Пикурова^а, А. С. Воронин^в,

Ю. В. Фадеев^в, А. С. Самойло^б, И. А. Тамбасов^г

^аИнститут химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

^вФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^гИнститут физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В работе получены седиментационно устойчивые золи гидроксидов индия (III) и олова (IV) методом анионообменного синтеза, заключающимся в обменной реакции между ОН-ионами анионообменной смолы и анионами металлосодержащих растворов. Синтезированные гидрозолы использованы для получения проводящих пленок оксида индия (III) In_2O_3 и оксида индия, легированного оловом $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, с поверхностным сопротивлением 4 кОм/кв, толщинами 200–500 нм и прозрачностью более 85 %. Подобраны режимы нанесения прекурсоров на стеклянные подложки модифицированным спрей-методом и методом центрифугирования. Пленки исследованы с помощью РФА, СЭМ, оптической микроскопии и спектрофотометрии.

Ключевые слова: пленки, оксид индия, оксид индия-олова, анионообменный синтез.

Цитирование: Фадеева, Н. П. Новый метод получения прозрачных проводящих пленок оксида индия (III) и оксида индия-олова / Н. П. Фадеева, С. В. Сайкова, Е. В. Пикурова, А. С. Воронин, Ю. В. Фадеев, А. С. Самойло, И. А. Тамбасов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 45-58. DOI: 10.17516/1998-2836-0215

Введение

Оксиды индия (III) In_2O_3 и индия-олова $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO – indium tin oxide) полупроводники n-типа с относительно низким удельным электрическим сопротивлением $10\text{--}10^3$ Ом/кв и широкой фундаментальной запрещенной зоной ($>2,89$ eV). Для них также характерно высокое пропускание в видимой области спектра ~ 90 % и сильное отражение в инфракрасной области [1–4]. Данные материалы широко применяются для производства жидкокристаллических и плазменных дисплеев, солнечных элементов, оптико-электронных устройств, оснащенных сенсорными экранами, и высокочувствительных газовых сенсоров [5, 6].

Различные подходы к получению тонких (толщиной до нескольких микрон) пленок ITO и оксида индия (III), представленные в литературе, можно разделить на два вида: физические

и химические. В широко распространенных физических методах вещество мишени переносится на подложку под влиянием различных энергетических воздействий [7–11]. Эти методы позволяют получать высококачественные покрытия с низким поверхностным сопротивлением, достигающим 10–15 Ом/кв, однако требуют создания вакуума и дорогостоящего оборудования.

Химические методы, например золь-гель метод [12, 13] или метод химического осаждения из газовой фазы (CVD процесс) [14, 15], не требуют сложного аппаратного оформления и позволяют получать покрытия с поверхностным сопротивлением вплоть до 100 Ом/кв [6]. Однако их использование сопряжено с необходимостью тщательного контроля условий синтеза во избежание микронеоднородностей в системе. Например, при проведении золь-гель синтеза необходимо тщательное регулирование скорости гидролиза прекурсоров. Кроме того, требуется применение дорогих гелеобразующих компонентов, а сам синтез весьма длителен.

Процесс CVD-осаждения относительно сложен и требует контроля многих факторов: температура и давление в рабочей камере, скорость откачки, концентрация паров исходного соединения, наличие добавок к парам исходного соединения и т. д. Также для CVD-осаждения существуют высокие требования к прекурсорам, они должны быть достаточно летучими, чтобы испаряться при относительно низкой температуре и, реагируя с подложкой, давать сплошную тонкую пленку. Таким образом, разработка недорогих и простых методов получения тонких пленок на основе оксида индия является актуальной проблемой.

Предлагаемый в данной работе метод получения пленок In_2O_3 и ИТО заключается в формировании равномерных пленок гидроксидов металлов (прекурсоров) на стеклянных подложках с последующей термообработкой покрытий. Синтез прекурсоров проводится запатентованным авторами методом анионообменного осаждения [16, 17], основанным на реакциях между ионами ионообменной смолы (например, OH^-) и водным раствором, содержащим соль металла:



где R-матрица анионита, $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$.

В ходе реакций 1 и 2 происходит связывание ионов металлов гидроксид-анионами, образующимися в ходе ионного обмена, в малорастворимые продукты. Путем подбора условий синтеза можно получать устойчивые гидроксидные золи [18, 19]. Смола в этом случае не только служит источником OH^- -ионов, но и сорбирует мешающие примесные анионы исходных растворов, что обеспечивает необходимую чистоту продукта без дополнительных стадий очистки. Процесс протекает в стационарном режиме при постоянном значении pH, что способствует образованию однородных по составу, структуре, размеру и морфологии частиц прекурсоров [20]. Стоит отметить, что аниониты, применяемые для синтеза, являются недорогими коммерчески доступными реагентами, традиционно применяемыми в водоподготовке и водоочистке для бытовых и промышленных нужд, а также немаловажно, что после проведения синтеза аниониты подлежат регенерации и могут использоваться многократно.

Цель данной работы – подбор условий синтеза стабильных золь гидроксидов индия (III) и олова (IV) методом анионообменного осаждения, получение на их основе проводящих пленок In_2O_3 и ИТО с содержанием олова 10 %, а также исследование их структурных, электрических и оптических свойств.

Материалы и методы

В работе использовали следующие реактивы: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (все Sigma-Aldrich, 99.99 %), гелевый сильноосновный анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, фирма ПАО «АЗОТ»), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ, Biochem), α -1.4-; α -1.6-глюкан (пуллулан, Hayashibara). Подготовку анионита к эксплуатации и определение его обменной емкости проводили по методикам, описанным в [21]. Статическая обменная емкость анионита в гидроксидной форме составляла 1.6 ммоль-экв/г.

Синтез прекурсоров

Анионообменный синтез золя $\text{In}(\text{OH})_3$ проводили следующим образом: навеску сухого АВ-17-8(ОН), рассчитанную по формуле 3, заливали дистиллированной водой для набухания и приводили в контакт с 0.25 М раствором нитрата индия при постоянном перемешивании на магнитной мешалке 200 мин⁻¹ при комнатной температуре в течение 25 мин. Аналогично синтез вели для получения прекурсора ИТО: 0.25 М раствор, содержащий $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ и SnCl_4 ($\text{In}:\text{Sn}=9:1$ по массе), приводили в контакт с рассчитанным по формуле 4 количеством анионита. Соотношение $\text{In}:\text{Sn}=9:1$ по массе оптимально для ИТО, поскольку при таком содержании олова достигается максимальная концентрация и подвижность свободных носителей заряда [22, 23]. Для отделения анионита использовали сито с диаметром отверстий 0.1 мм.

$$m_{\text{анионита}} = \frac{(C_{\text{In}} \cdot V_{\text{In}}) \cdot 1,5 \cdot 3}{\text{COE}}, \quad (3)$$

$$m_{\text{анионита}} = \frac{(C_{\text{In}} \cdot V_{\text{In}}) \cdot 1,5 \cdot 3 + (C_{\text{Sn}} \cdot V_{\text{Sn}}) \cdot 1,5 \cdot 4}{\text{COE}}, \quad (4)$$

где C_{In} , C_{Sn} – концентрации исходных растворов индия (III) и олова (IV); V_{In} , V_{Sn} – объемы исходных растворов; COE – статическая обменная емкость, ммоль-экв \times г⁻¹.

Удельную электропроводность реакционных растворов измеряли на приборе Мультитест КСЛ-101 (НПП «Семико», Россия, г. Новосибирск).

Нанесение пленок

Для формирования равномерных пленок прекурсора на стеклянных подложках применяли два подхода: модифицированный спрей-метод и метод центрифугирования (spin coating). В первом случае использовали ультразвуковое диспергирование гидрозолей прекурсора (ультразвуковой ингалятор «РОТОР» Муссон-1М, рабочая частота 2.64 МГц), что позволило обойти проблему макроскопических неоднородностей, возникающую при использовании обычного распыления [24]. Получившийся аэрозоль подается в рабочую камеру, где разбивается потоком воздуха о подложку (рис. 1а). Время единичного напуска аэрозоля составляло 5 с, сушка слоя в потоке воздуха – 5 мин. Количество слоев определялось предварительными экспериментами и составляло 25.

Формирование пленок центрифугированием осуществлялось на центрифуге для нанесения тонких пленок и фоторезиста СТН-3.80.7.НИК (ООО «НПК Спецтехнаука», Россия, г. Красноярск). 100 мкл гидрозоля, содержащего прекурсор, наносили на стеклянную подложку по всей поверхности и центрифугировали на скоростях 2500 об/мин в течение 1 мин, высушивали при температуре 80 °С с помощью ИК-нагревателя, интегрированного в установку, охлаждали до комнатной температуры и повторяли нанесение прекурсора (рис. 1б). Оптимальное количество слоев, исходя из предварительных экспериментов, составляло 10.

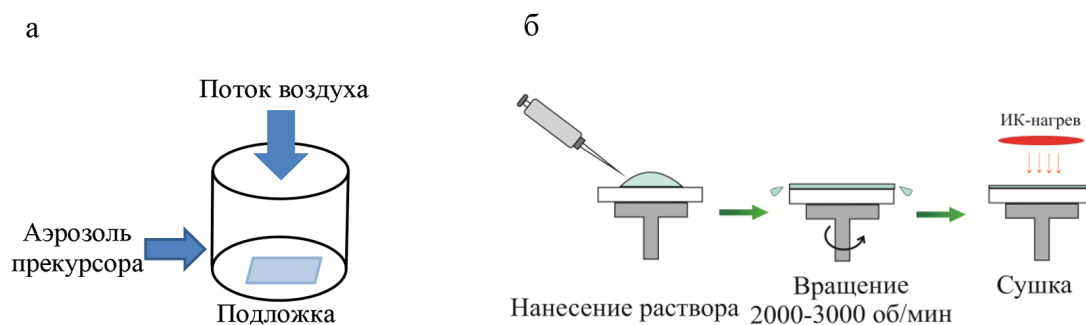


Рис. 1. Схема формирования пленок прекурсоров ИТО и In_2O_3 модифицированным спрей-методом (а) и методом центрифугирования (б)

Fig. 1. Formation scheme of the precursors films of ITO and In_2O_3 by the modified spray method (a) and by the centrifugation method (b)

Стеклянные подложки размером 2.5×2.5 см подготавливали следующим образом: промывка водой с ПАВ (додецилсульфат натрия, 5 %), обработка 1 М NaOH, промывка дистиллированной водой, ультразвуковая обработка в дистиллированной воде при 70 °С, сушка на воздухе.

Полученные пленки прекурсоров отжигались в CVD-печи «Домна» (ООО «НТ-МДТ СИ», Россия, Зеленоград) в течение 1 ч при 450 °С в потоке N_2 (10 л/ч).

Съемка рентгенограмм осуществлялась на пленках в диапазоне углов $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.03° и скоростью сканирования 1.5 град/мин на автоматизированном рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu XRD-7000S (излучение CuK_α). Рентгенофазовый анализ проводили с использованием информационно-поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов, совмещающей качественный и полуколичественный анализ (по методу «корундовых чисел»).

Макроструктуру пленок изучали при помощи оптического микроскопа Альтами-104 (ООО «Альтами», Россия, г. Санкт-Петербург). Для исследования микроструктуры пленок использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi S5500 (Hitachi Ltd., Япония).

Спектральная зависимость коэффициента пропускания $T(\lambda)$ получена на спектрофотометре Shimadzu-UV 3600 (Shimadzu Corp., Япония) в диапазоне длин волн 400–1500 нм. Определение оптического пропускания тонких пленок выполняли с учетом френелевского отражения от границ стеклянной подложки.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) тонких пленок определяли с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов (ИППП-1, ОАО «МНИПИ», Беларусь, г. Минск).

ВАХ были исследованы на образцах квадратной формы размером $25 \times 25 \times 1$ мм при постоянном токе и при комнатной температуре по методике, описанной в [24].

Обсуждение результатов

На анионообменное осаждение зольей $\text{In}(\text{OH})_3$ существенно влияет концентрация и тип аниона исходной соли. Ранее было показано, что при использовании низких концентраций катионов металлов (<0.15 М) наблюдается невысокая скорость процесса, и установлено ее оптимальное значение – 0.25 моль/л [25].

С целью исследования влияния типа аниона исходной соли индия на скорость и полноту его осаждения определяли изменение удельной электропроводности реакционных растворов от времени. Поскольку в ходе процесса происходит сорбция анионов исходных солей ионитом и связывание образующихся при обмене OH -ионов и ионов металла в гидроксид, наблюдается снижение удельной электропроводности (рис. 2). В случае $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ электропроводность реакционных растворов резко уменьшалась в первые три минуты процесса и в течение 30 мин достигала равновесного значения 9 мСм/м. Однако при этом формировался плотный белый осадок. При использовании InCl_3 и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ процесс шел медленнее: равновесное значение электропроводности (50 и 100 мСм/м соответственно) достигалось в течение 60 мин, но приводило к образованию гидрозоль. Золь, полученный из $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, обладал большей седиментационной устойчивостью: образования осадка не наблюдалось в течение суток, в то время как из золя, полученного из InCl_3 , через 2 ч после окончания синтеза выпадал осадок. В целом полнота осаждения индия уменьшалась в ряду $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{InCl}_3 > \text{In}(\text{NO}_3)_3$, что согласуется с рядом селективности анионита АВ-17–8 по отношению к данным анионам [26, 27].

В дальнейшем анионообменный синтез прекурсоров проводили из нитратных растворов, обеспечивающих получение агрегативно и седиментационно устойчивых зольей. В случае со-

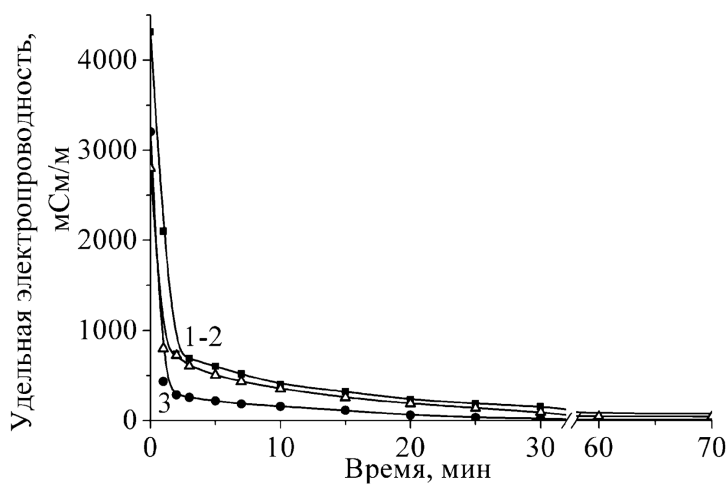


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности реакционных растворов: 1 – $\text{In}(\text{NO}_3)_3$; 2 – InCl_3 ; 3 – $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ со временем

Fig. 2. Change of the specific electrical conductivity of the reaction solutions: 1 – $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 2 – InCl_3 , 3 – $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ with time

вместного осаждения индия и олова также образовывался стабильный золь. Все полученные продукты не содержали примесных анионов (предел обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Свежеприготовленный золь наносили на стеклянные подложки модифицированным спрей-методом и с помощью центрифугирования (табл. 1, образцы 1 и 2), в результате чего, независимо от используемого метода нанесения, получены непроводящие пленки с выраженной островковой структурой (средний размер островков 50–100 мкм, промежутков – от 5 до 60 мкм, рис. 3а, б). Вероятно, испарение воды в процессе сушки слоев привело к агрегации частиц с образованием глобул.

Таблица 1. Влияние условий синтеза прекурсоров и параметров их нанесения на величину поверхностного сопротивления и оптическое пропускание покрытий

Table 1. Influence of the precursor synthesis conditions and parameters of their application on the surface resistance and optical transmission of coatings

№ образца	Исходная соль	Добавки	Способ нанесения	Поверхностное сопротивление, кОм/кв	Пропускание, %
1	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	Без добавок	Спрей	$> 10^8$	-
2			Центрифугирование	$> 10^8$	-
3		ЦТАБ	Спрей	196	89.92
4			Центрифугирование	$> 10^8$	-
5		Пуллулан	Спрей	$> 10^4$	-
6			Центрифугирование	203	70.65
7	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 + \text{SnCl}_4$	ЦТАБ	Центрифугирование	$> 10^8$	-
8		Пуллулан		4	85.96

Для стабилизации формирующихся гидрозолей и предотвращения процессов агрегации использовали стабилизаторы: ЦТАБ (концентрация $8 \cdot 10^{-4}$ М, ниже критической концентрации мицеллообразования [28]) или пуллулан (0.065 мас. %). В случае пуллулана, который является полисахаридным полимером с пленкообразующими свойствами, подбиралась такая его концентрация, при которой вязкость раствора не препятствовала образованию аэрозоля для осуществления спрей-процесса.

Добавка стабилизаторов, улучшив седиментационную устойчивость получаемых золь (образования осадка не наблюдалось в течение нескольких месяцев), отрицательно сказалась на их реологических свойствах, что привело к необходимости поиска оптимального варианта нанесения золь на подложку в случае каждого использованного стабилизатора. При центрифугировании толщина и однородность пленок зависят от многих факторов: от вязкости и состава золь, поверхностного натяжения, состояния поверхности подложки, а также от параметров процесса – скорости вращения центрифуги, температуры, влажности окружающей среды [29, 30]. Так, в случае ЦТАБ метод центрифугирования не смог обеспечить равномерного распределения частиц гидрозолей по поверхности подложки, а также их достаточной адгезии. По данным оптической микроскопии (табл. 1, образцы 4 и 7, рис. 3г

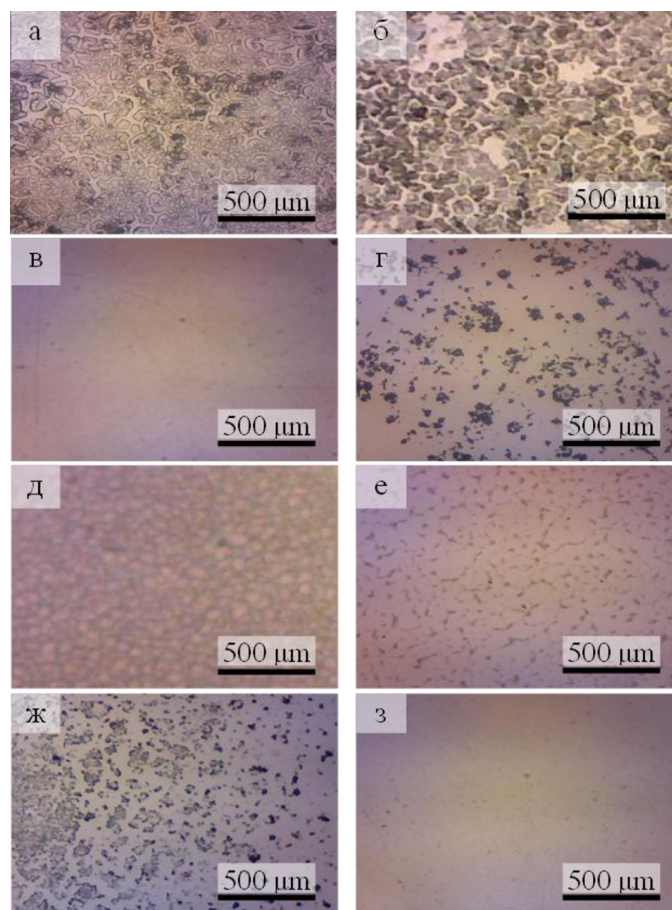


Рис. 3. Микрофотографии (оптическая микроскопия) полученных пленок (а)-(з): образцы 1–8 соответственно (табл. 1)

Fig. 3. Micrographs (optical microscopy) of the obtained films (a) – (z): samples 1–8, respectively (Table 1)

и 3ж), площадь покрытых участков составляет только 30–40 %. В результате получены непроводящие пленки.

Однако пленка In_2O_3 (табл. 1, образец 3), изготовленная спрей-методом с использованием ЦТАБ, равномерно покрывает подложку (рис. 3в) и имеет однородную структуру и поверхностное сопротивление 196 кОм/кв. Напротив, покрытие, полученное спрей-методом в присутствии пуллулана (табл. 1, образец 5), имеет зернистую структуру (рис. 3д) и демонстрирует более высокое поверхностное сопротивление (>10 МОм/кв). Очевидно, что добавка ЦТАБ приводит к растеканию капель аэрозоля по подложке в отличие от пуллулана. Вероятно, что в процессе сушки потоком воздуха происходит интенсивное испарение жидкой фазы из золя и вязкость золя с добавкой пуллулана существенно увеличивается, что препятствует равномерному растеканию капель аэрозоля. При использовании метода центрифугирования в присутствии пуллулана (табл. 1, образец 6) на подложке образуется сплошная пленка, обладающая поверхностным сопротивлением 203 кОм/кв и низким оптическим пропусканием (около 70 %) вследствие заметного рельефа (рис. 3е).

Добавка оксида олова одновременно повысила прозрачность и проводимость формирующейся пленки (табл. 1, образец 8). По данным микроскопии (рис. 3з), покрытие имеет однородную структуру, а его рельеф сглажен.

Рентгенофазовый анализ пленок In_2O_3 и ИТО, обладающих наименьшим поверхностным сопротивлением (табл. 1, образцы 3 и 8), показал (рис. 4), что в обоих случаях получены монофазные продукты без признаков присутствия других фаз. В первом случае спектр соответствует кубической фазе In_2O_3 [JCPDS01–083–3348]. В спектре ИТО наблюдается небольшой сдвиг дифракционных максимумов по сравнению со стандартным значением межплоскостных расстояний, что характерно для оксида индия, кубической модификации, легированного оловом [31]. Положение максимумов соответствует оксиду индия-олова состава $(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$ [JCPDS01–089–4598].

Для оценки среднего размера кристаллитов применяли формулу Дебая-Шеррера. Расчет для образца 3 был проведен по трем наиболее интенсивным дифракционным максимумам (222), (400) и (440), для образца 8 использован пик (222). Средний размер нанокристаллитов для пленок оксида индия и ИТО составил 36 и 19 нм соответственно. Возможно, уширение дифракционных максимумов ИТО является следствием небольшого искажения решетки оксида индия из-за возникновения взаимодействия между атомами олова [32].

По данным СЭМ (рис. 5), пленка In_2O_3 (табл. 1, образец 3), полученная спрей-методом в присутствии ЦТАБ (25 слоев), имеет толщину 400–500 нм, а покрытие ИТО (табл. 1, образец 8), синтезированное за 10 нанесений, более тонкое – 210–250 нм.

На рис. 6 приведены спектры оптического пропускания стеклянной подложки без (1) и с нанесенными покрытиями In_2O_3 и ИТО (табл. 1, образцы 3 и 8). В видимом диапазоне длин волн полученные образцы достаточно хорошо пропускают свет, коэффициент пропускания более 80 %. Так, на длине волны 550 нм пропускание пленки In_2O_3 составляет 89.92 %, а ИТО –

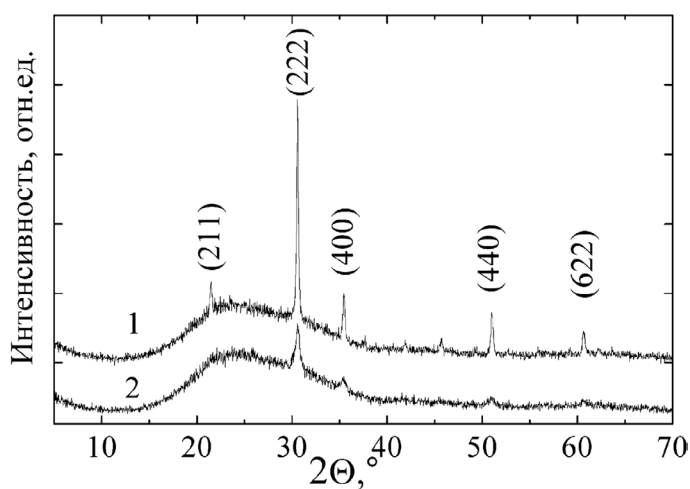


Рис. 4. Рентгенограммы синтезированных пленок In_2O_3 – кривая 1 и ИТО – кривая 2 (табл. 1, образец 3 и 8 соответственно)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the synthesized In_2O_3 films – curve 1 and ITO – curve 2 (Table 1, sample 3 and 8, respectively)

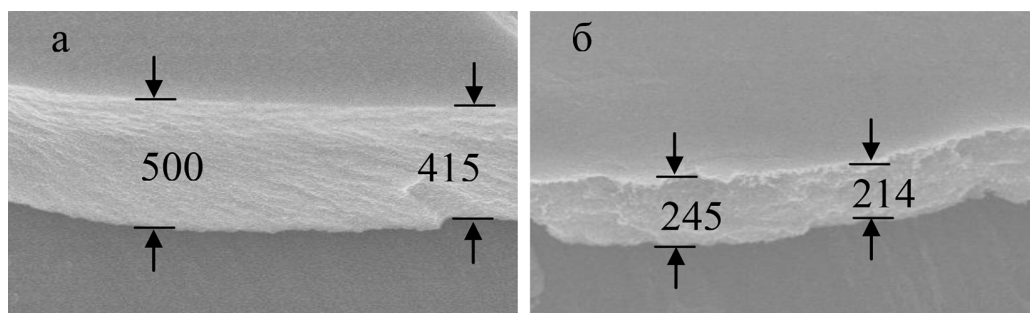


Рис. 5. Микрофотографии (СЭМ) поперечного среза пленок In_2O_3 (а) и ИТО (б) (табл. 1, образец 3 и 8 соответственно)

Fig. 5. Micrographs (SEM) of a cross section of (a) In_2O_3 and (b) ITO films (Table 1, samples 3 and 8, respectively)

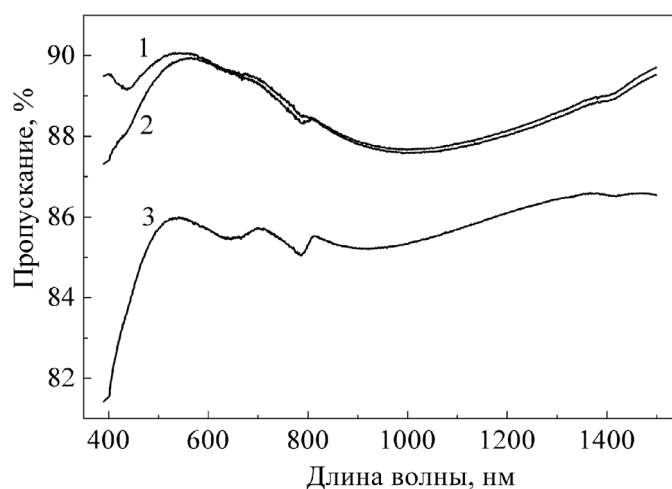


Рис. 6. Спектры пропускания тонких пленок на стеклянных подложках: 1 – чистая стеклянная подложка; 2 – подложка – In_2O_3 ; 3 – подложка – ИТО (табл. 1, образцы 3 и 8 соответственно)

Fig. 6. Transmission spectra of thin films on glass substrates: 1 – clean glass substrate; 2 – substrate – In_2O_3 ; 3 – substrate – ITO (Table 1, samples 3 and 8, respectively)

85.96 %. Судя по литературным данным, уменьшение пропускания ИТО связано с более высоким количеством носителей заряда по сравнению с In_2O_3 [33].

На рис. 7 представлены вольт-амперные характеристики, измеренные для тонких пленок оксида индия (рис. 7а) и ИТО (рис. 7б). ВАХ полученных пленок имеют линейный характер, что свойственно для омического контакта и говорит об однородности полученных пленок. Удельное электрическое сопротивление, по данным вольт-амперных характеристик с учетом толщин тонких пленок, составляет 9 и 0.1 Ом·см для оксида индия и ИТО соответственно.

Пленки In_2O_3 со схожими электрическими характеристиками (удельная проводимость $0.16\text{--}6.9\text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$) были получены в [34] с помощью метода плазменно-термического испарения, для осуществления которого необходимо сложное вакуумное оборудование. А в работах [35, 36] получены пленки ИТО с близкой к нашим проводимостью 0.1–50 кОм/кв. Однако авторы применяли органические реагенты, которые подвергались высокотемпературному разложе-

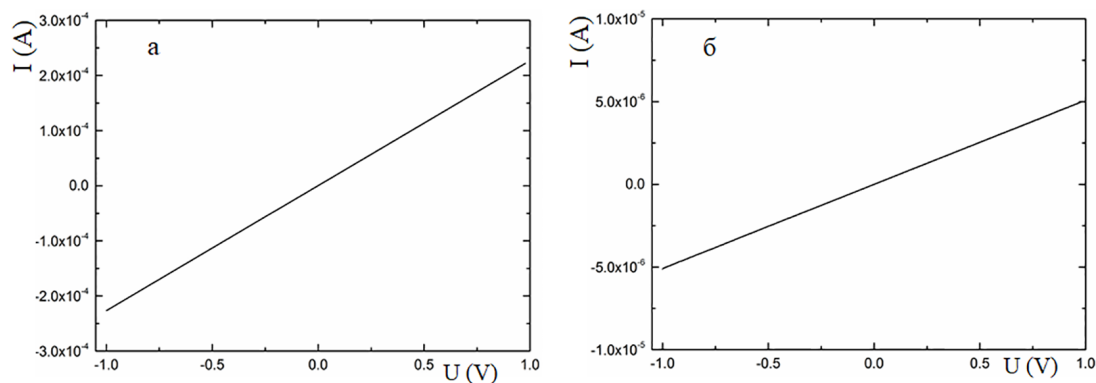


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики синтезированных пленок ITO (а) и In_2O_3 (б) (табл. 1, образцы 8 и 3 соответственно)

Fig. 7. Current-voltage characteristics of the synthesized films ITO (a) и In_2O_3 (б) (Table 1, samples 8 and 3, respectively)

нию с образованием оксидов углерода, в том числе CO , CH_3COOH , ацетона и следов углеводов [37]. Предлагаемый в данной работе метод не предполагает использования легколетучих органических реагентов, а значит, является более экологичным.

Заключение

Подобраны условия и отработаны методики получения гидрозолей гидроксида индия методом анионообменного осаждения с использованием сильноосновного анионита АВ-17–8(OH). Установлено, что агрегативно и седиментационно устойчивые золи образуются из 0.25 М раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ с добавлением ЦТАБ ($8 \cdot 10^{-4}$ М) или пуллулана (0.065 мас.%). Добавка раствора SnCl_4 (In:Sn=9:1 по массе) не снижает устойчивости зольей.

Определены условия применимости различных методов нанесения зольей на подложку в зависимости от их химического состава. Так, метод центрифугирования (10 слоев) в присутствии ЦТАБ не смог обеспечить равномерного распределения и достаточной адгезии частиц золя к поверхности стекла. В то же время добавка пуллулана положительно влияет на распределение частиц прекурсора по подложке при проведении центрифугирования. Прекурсор равномерно распределяется центробежными силами, и, благодаря поленкообразующим свойствам пуллулана образуется сплошное покрытие без видимых разрывов.

Золи, стабилизированные ЦТАБ, формируют равномерные проводящие пленки In_2O_3 при использовании спрей-метода. Однако в этом случае необходимо нанесение большого количества слоев (25 слоев) с сушкой каждого из них и, следовательно, требуются большие временные затраты.

Синтезированные с помощью спрей-метода в присутствии ЦТАБ пленки In_2O_3 имели удельное сопротивление 9 Ом·см и толщину 400–500 нм, а полученные центрифугированием пленки ITO обладали удельным сопротивлением 0.1 Ом·см и толщиной 200–250 нм. Обе пленки демонстрировали высокую прозрачность в широком интервале длин волн. Полученные в данной работе пленки сопоставимы по свойствам с материалами, формируемыми как в ходе плазменно-термического испарения, так и синтезированными растворными методами.

Однако предлагаемый метод более прост технологически, не требует сложного оборудования, а также более экологичен, поскольку не предполагает использования органических растворителей и экстрагентов. По данным РФА, в результате отжига пленка ИТО представляет собой не просто смесь наночастиц оксида индия и оксида олова, полученных из соответствующих зольей, а именно твердый раствор одного оксида в другом, что показывает эффективность применяемой технологии и дает важные перспективы в технологии прозрачных проводящих покрытий.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18–33–00504) и стипендии Президента Российской Федерации (СП-2235.2019.1). В работе использованы приборы ЦКП СФУ и Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18–33–00504) and a scholarship from the President of the Russian Federation (SP-2235.2019.1). We are grateful to the Centre of collective usage of the Siberian Federal University and Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS».

Список литературы / References

1. Granqvist C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007. Vol. 91 (17), P. 1529–1598.
2. Exarhos G. J., Zhou X. D. Discovery-based design of transparent conducting oxide films. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515 (18), P. 7025–7052.
3. Lu J. G., Chang P. C., Fan Z. Y. Quasi-one-dimensional metal oxide materials – Synthesis, properties and applications. *Materials Science & Engineering R-Reports*. 2006. Vol. 52 (1–3), P. 49–91.
4. Afre R. A., Sharma N., Sharon M., Sharon M. Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review. *Reviews on advanced materials science*. 2018. Vol. 53(1), P. 79–89.
5. Freeman A. J., Poeppelmeier K. R., Mason T. Q., Chang R. P., Marks T. J. Chemical and thin-film strategies for new transparent conducting oxides. *Journal of Materials Research Society Bulletin*. 2000. Vol. 25 (8), P. 45–51.
6. Pasquarelli R. M., Ginley D. S., O'Hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40, P. 5406–5441.
7. Karthikeyan S., Hill A. E., Pilkington R. D. The deposition of low temperature sputtered In_2O_3 films using pulsed d. c. magnetron sputtering from a powder target. *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 550, P. 140–144.
8. Ghorannevis Z., Akbarnejad E., Ghorannevis M. Structural and morphological properties of ITO thin films grown by magnetron sputtering. *J. Theor. Appl. Phys.* 2015. Vol. 9, P. 285–290.
9. Kim D., Han Y., Cho J.-S., Koh S.-K. Low temperature deposition of ITO thin films by ion beam sputtering. *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 377–378, P. 81–86.
10. Krylov P. N., Zakirova R. M., Fedotova I. V. Optical properties of ITO films obtained by high-frequency magnetron sputtering with accompanying ion treatment. *Semiconductors*. 2013. Vol. 47(10), P. 1412–1415.

11. Cho S. Structural, optical, and electrical properties of RF-sputtered indium oxide thin films. *Journal of the Korean Physical Society*. 2012. Vol. 60(12), P. 2058–2062.
12. Palomares-Sanchez S. A., Watts B. E., Klimm D., Baraldi A., Parisini A., Vantaggio S., Fornari R. Sol-gel growth and characterization of In_2O_3 thin films. *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 645, P. 383–390.
13. Sunde T. O. L., Garskaite E., Otter B., Fossheim H. E., Saterli R., Holmestad R., Einarsrud M. A., Grande T. Transparent and conducting ITO thin films by spin coating of an aqueous precursor solution. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22(31), P. 15740–15749.
14. Nishinaka H., Yoshimoto M. Mist Chemical Vapor Deposition of Single-Phase Metastable Rhombohedral Indium Tin Oxide Epitaxial Thin Films with High Electrical Conductivity and Transparency on Various $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrates. *Crystal Growth & Design*. 2018. Vol. 18(7), P. 4022–4028.
15. Li Z. L., Zhou J. Y., Wang Z. P., Gu J. H., Zhang Y. W., Wei Y. X. Preparation of Flowerlike Indium Oxide Films by a Simple CVD Method. *Advanced Materials Research* 2012. Vol. 567, P. 41–44.
16. Патент РФ 2587083. Пашков Г. Л., Сайкова С. В., Пантелеева М. В., Евсевская Н. П. Способ получения высокодисперсных порошков оксида индия. Опубл. 10.06.2016. [Patent 2587083 RU. Pashkov G. L., Saikova S. V., Panteleeva M. V. Evsevskaya N. P. Method of producing fine powders of indium oxide. Publ. Date 10.06.2016 (In Russ.)]
17. Pashkov G. L., Saikova S. V., Panteleeva M. V. Reactive ion exchange processes of nonferrous metal leaching and dispersion material synthesis. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. Vol. 50, P. 575–581.
18. Bovina E. A., Tarasova D. V., Soderzhinova M. M., Dulina R. S., Chibirova F. K.. Synthesis of yttrium hydroxide hydrosols. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56(1), P. 1–5.
19. Kobayashi Y., Morimoto H., Nakagawa T., Kubota Y., Gonda K., Ohuchi N. Fabrication of gadolinium hydroxide nanoparticles using ion-exchange resin and their MRI property. *J. Asian Ceram. Soc.* 2016. Vol. 4, P. 138–142.
20. Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S. V., Nemtsev I. V. Effect of the deposition conditions on the anion resin exchange precipitation of indium (III) hydroxide. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, P. 4542–4547.
21. Saikova, S. V., Kirshneva, E. A., Panteleeva, M. V., Pikurova, E. V., Evsevskaya, N. P. Production of Gadolinium Iron Garnet by Anion Exchange resin Precipitation. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64, P. 1191–1198.
22. Park K. S., Choi Y. J., Kang J. G., Sung Y. M., Park, J. G. The effect of the concentration and oxidation state of Sn on the structural and electrical properties of indium tin oxide nanowires. *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22(28), 285712.
23. Rembeza S., Voronov P., Rembeza E. Synthesis and physical properties of nanocomposites $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x = 0-1$) for gas sensors and optoelectronics. *Sensors & Transducers Journal*. 2010. Vol. 122(11), P. 46–54.
24. Воронин А. С., Иванченко Ф. С., Симунин М. М., Лямкин А. И., Фадеев Ю. В., Шиверский А. В., Хартов С. В. Модифицирование spray-метода для получения пленок однослойных углеродных нанотрубок и их свойства. *Журнал СВУ. Техника и технологии*. 2015. Т. 8 (2), С. 146–152. [Voronin A. S. Ivanchenko F. S., Simunin M. M., Lyamkin A. I., Fadeev Y. V. Shiverskiy A. V., Khartov S. V. Modification of spray-method for producing of single-walled carbon nanotubes films and their properties. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2015. Vol. 2(8), P. 146–152. (In Russ.)].

25. Патент РФ 2587083. Пашков Г. Л., Сайкова С. В., Пантелеева М. В., Евсевская Н. П. Способ получения высокодисперсных порошков оксида индия. Оpubл. 10.06.2016. [Patent 2587083 RU. Pashkov G. L., Saikova S. V., Panteleeva M. V. Evsevskaya N. P. Method of producing fine powders of indium oxide. Publ. Date 10.06.2016 (In Russ.)].
26. Сайкова С. В., Пашков Г. Л., Пантелеева М. В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов: монография. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. 198 с. [Saikova S. V., Pashkov G. L., Panteleeva M. V. Reaction-ion-exchange processes for the extraction of non-ferrous metals and the synthesis of dispersed materials: monograph. Krasnoyarsk: Sib. Feder. un-t, 2018. 198 p. (In Russ.)].
27. Фролов Г. Ю. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 464 с. [Frolov G. U. Colloidal chemistry course. Surface phenomena and dispersed systems. M.: Chemistry, 1989. 464 p. (In Russ.)].
28. Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Grinin, A.P. Boltzmann Distributions and Slow Relaxation in Systems with Spherical and Cylindrical Micelles. *Langmuir*. 2006. Vol. 22(4), P. 1534–1543.
29. Sahu N., Parija B., Panigrahi S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian J. Phys.* 2009. Vol. 83(4), P. 493–502.
30. Schubert D.W., Dunkel T. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations*. 2003. Vol. 7(5), P. 314–321.
31. Nadaud N., Lequeux N., Nanot M., Jove J., Roisnel T.J. Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. *Solid State Chem.* 1998. Vol. 135, P. 140–148.
32. Kim H., Gilmore C.M., Pique A., Horwitz J.S., Mattoussi H., Murata H., Kafafi Z.H., Chrisey D.B. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 86, P. 6451–6461.
33. Naik G.V., ShalaeV. M., Boltasseva A. Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver. *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25(24), P. 3264–3294.
34. Ilin A.S., Matsukatova A.N., Forsh P.A., Vygranenko Y. Electrical Properties of Indium-Oxide Thin Films Produced by Plasma-Enhanced Reactive Thermal Evaporation. *Semiconductors*. 2018. Vol. 52(12), P. 1638–1641.
35. Патент РФ 2491372. Патрушева Т. Н., Снежко Н. Ю., Патрушев В. В. Способ получения прозрачной проводящей пленки InSnO . Оpubл. 27.08.2013. [Patent 2491372 RU. Patrusheva T.N., Snezhko N.J., Patrushev V.V. Method to produce transparent conducting film InSnO . Publ. Date 27.08.2013. (In Russ.)].
36. Патент РФ 2656916. Левашов А. С., Бурый Д. С., Латыпова А. Р. Способ получения тонких пленок оксида олова-индия. Оpubл. 07.06.2018. [Patent 2656916 RU. Levashov A.S., Buryj D.S., Latypova A.R. Method of obtaining thin films of tin-indium oxide. Publ. Date 07.06.2018 (In Russ.)].
37. Патрушева Т. Н. Технологии изготовления компонентов оксидных солнечных батарей. Монография. Красноярск: Сиб. Федер. ун-т. 2015. 328 с. [Patrusheva T.N. Manufacturing technologies for oxide solar cell components. Monograph. Krasnoyarsk: Sib. Feder. un-t. 2015. 328 p. (In Russ.)].

DOI: 10.17516/1998-2836-0216

УДК 543.423.1

Determination of Ore Contents of Rare Earth Elements in Geological Samples by Atomic Emission Spectrometry with Arc Two-Jet Plasmatron

Aleksei S. Shavekin*, Svetlana B. Zayakina,
Bagai-ool Yu. Saryg-ool, Irina N. Myagkaya,
Sergey M. Zhmodik and Elena V. Lazareva
*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 09.12.2020, received in revised form 15.01.2021, accepted 17.02.2021

Abstract. The paper presents the results of determination of the ore contents of rare earth elements (REE) in geological samples by atomic emission spectrometry with arc two-jet plasmatron, which allows to analyze solid-phase samples as fine powders. We studied a niobium-rare earth ore sampled at the Buranniy site of the Tomtor deposit (Arctic Siberia, Russia). The results for all REEs, except for Tb, Yb and Lu, are consistent with the ICP-MS data. It is shown that the use of several analytical lines at the same time in the determination of REE significantly increases the determination accuracy and reliability of the results.

Keywords: arc two-jet plasmatron, atomic emission spectrometry, rare earth elements, Tomtor.

Citation: Shavekin A.S., Zayakina S.B., Saryg-ool B.Yu., Myagkaya I.N., Zhmodik S.M., Lazareva E.V. Determination of ore contents of rare earth elements in geological samples by atomic emission spectrometry with arc two-jet plasmatron, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 59-71. DOI: 10.17516/1998-2836-0216

Определение рудных содержаний редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым двухструйным плазматроном

А. С. Шавекин, С. Б. Заякина, Б. Ю. Сарыг-оол,
И. Н. Мягкая, С. М. Жмодик, Е. В. Лазарева

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск*

Аннотация. В работе приведены результаты определения рудных содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым двухструйным плазматроном, позволяющей проводить анализ твердофазных образцов в виде мелкодисперсных порошков. Изучался образец ниобий-редкоземельной руды, отобранный на участке Буранный Томторского месторождения (Арктическая Сибирь, Россия). Результаты анализа по всем РЗЭ, за исключением Tb, Yb и Lu, согласуются с данными ИСП-МС-анализа. Показано, что использование одновременно нескольких аналитических линий при определении РЗЭ значительно повышает точность определения и достоверность результатов.

Ключевые слова: дуговой двухструйный плазматрон, атомно-эмиссионная спектроскопия, редкоземельные элементы, Томтор.

Цитирование: Шавекин, А. С. Определение рудных содержаний редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым двухструйным плазматроном / А. С. Шавекин, С. Б. Заякина, Б. Ю. Сарыг-оол, И. Н. Мягкая, С. М. Жмодик, Е. В. Лазарева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 59-71. DOI: 10.17516/1998-2836-0216

Введение

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) является мощным инструментом для определения элементного состава образцов различной природы. В качестве источников возбуждения спектров (ИВС) в АЭС применяют индуктивно связанную плазму, дугу постоянного тока, дуговую двухструйную плазму, микроволновую плазму и др. [1]. Несмотря на то что массовое распространение получила АЭС с индуктивно связанной плазмой, интерес вызывают установки с ИВС, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно из твердофазных образцов без предварительной химической пробоподготовки [2], что позволит сократить время анализа и уменьшить систематическую погрешность, вносимую в процессе пробоподготовки [3].

Инструментальное определение содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических образцах является актуальной задачей [4–6]. Сложность и длительность химической пробоподготовки геологических образцов для определения РЗЭ, вызванная, прежде всего, упорностью минералов-носителей РЗЭ [7], подтолкнуло исследователей к разработке методов и установок, позволяющих проводить прямой элементный анализ твердых образцов [8–10].

Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым двухструйным плазматроном (ДДП-АЭС) дает возможность проводить анализ твердофазных образцов в виде мелкодисперсных порошков [10]. Возможности ДДП-АЭС для определения элементного состава различных геологических образцов показаны во многих работах [2, 11–16], однако практически не исследованы возможности метода для определения всего спектра РЗЭ. Типичные пределы обнаружения для РЗЭ находятся на уровне 10^{-5} – 10^{-7} масс.% в зависимости от выбранной аналитической линии элемента и химического состава образца [11, 12]. Перспективным является применение данного метода для анализа руд редкоземельных элементов с содержаниями РЗЭ на уровне от 0.1 до 10 масс.%, что позволит избежать трудностей, связанных с химической пробоподготовкой ультрабогатых руд, «заражения» прибора при использовании других высокочувствительных методов (например, ИСП-МС), и снижает погрешность при значительных разбавлениях.

Кроме того, разработка экспрессного инструментального метода определения РЗЭ с широким диапазоном содержаний элементов (от 10^{-5} до 10 масс.%) в образцах и низкими пределами обнаружения может быть очень полезной и востребованной в связи с необходимостью массового определения РЗЭ при поисках и разведке месторождений РЗЭ. Особенно актуально в случаях, когда анализируются пробы с резко контрастными содержаниями элементов, а также в технологических процессах обогащения и извлечения РЗЭ. В данной работе исследовалась принципиальная возможность определения рудных содержаний РЗЭ в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым двухструйным плазматроном.

Экспериментальная часть

Образец руды

Для исследования использовали образец руды (ТМ-96), отобранный на участке Буранный Томторского ниобий-редкоземельного месторождения и представляющий собой богатые ниобий-редкоземельные руды [17]. Минеральный состав руд включает более 80 минералов: оксиды (пирохлор, гетит, гематит, рутил, ильменорутит), фосфаты (монацит, минералы группы крандаллита, фторapatит, ксенотим), карбонаты (сидерит), сульфиды (пирит, галенит, сфалерит, халькопирит), силикаты (каолинит, гидрослюда) [18, 19]. Но основу руд составляют гетит, монацит и минералы группы крандаллита, пирохлор, оксиды Ti. Руды тонкослоистые и криптозернистые, более 70 % зёрен имеют размер $<1 \mu\text{m}$ [17]. Исследуемый образец ТМ-96 по основному минеральному составу очень схож с типичными рудами. Отличие состоит в значительном содержании в образце ксенотима, что обеспечивает более высокое, чем в типичных рудах содержание иттрия (Y_2O_3 –2 %, тогда как в среднем в рудах содержится 0.75 %) и тяжёлых лантаноидов. Содержания REE_2O_3 составляют 7.2 %, Nb_2O_5 –1.2 %, P_2O_5 –7.6 %, Fe_2O_3 –21.2 %, TiO_2 –2.7 %.

Аппаратура

Исследование для данной работы проводилось на установке с дуговым двухструйным плазматроном и спектрометром ДФС-458С [20, 21], на котором установлен многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) [22], разработанный и изготовленный фирмой ВМК «Оптоэлектроника» (г. Новосибирск). В установке применялся аргоновый плазмотрон, состоящий из двух идентичных электродных горелок [23, 24].

На щель спектрометра проецируется аналитическая зона (рис. 1), образующаяся посередине между двумя плазменными горелками, в результате слияния трех газовых струй (двух горячих плазменных и одной холодной, транспортирующей пробу). Исследуемая проба представляет собой мелкодисперсный порошок с крупностью частиц не более 0.074–0.076 мм, который вводится в плазменный поток между струями плазмы (рис. 1). Масса навески составляла

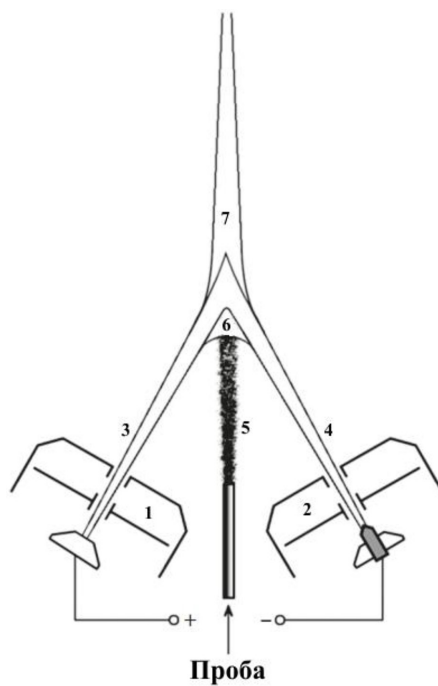


Рис. 1. Электродный блок плазматрона и аналитические зоны плазмы: 1, 2 – плазменные горелки; 3, 4 – потоки плазмообразующих струй; 5 – поток транспортирующей пробу струи; 6 – аналитическая зона плазмы до слияния струй; 7 – аналитическая зона плазмы после слияния струй [25]

Fig. 1. Plasmatron electrode unit and analytical zones of the plasma: 1, 2 – plasma torches; 3, 4 – flows of the plasma-forming jets; 5 – flow of the sample transporting jet; 6 – analytical zone of the plasma before the jets confluence; 7 – analytical zone of the plasma after jets confluence [25]

30 мг, время полной экспозиции 6.5 с, время базовой экспозиции 100 мс. Для определения РЗЭ использовали дифракционную решетку 1200 шт/мм, что позволило снимать спектры в диапазоне от 280 до 545 нм.

Для управления прибором, обработки спектров и статистической обработки результатов анализа использовалось программное обеспечение «Атом» («ВМК «Оптоэлектроника»») [26].

Материалы и реактивы

Для пробоподготовки (разбавления) образцов использовали спектрально чистый графитовый порошок (ГП) (ос.ч., ГОСТ 23463–79). Для построения градуировочных графиков был взят отраслевой стандартный образец ОСО 250–91 (НФС-23, руда редкоземельная, ВИМС, Россия).

Пробоподготовка образцов

Стандартный образец (СО) обладает очень высокими концентрациями РЗЭ (табл. 1), поэтому во избежание эффекта самопоглощения аналитического сигнала, характерного при высоких концентрациях элемента [27], данный образец был разбавлен ГП в 5 раз. Была приготовлена серия градуировочных образцов, полученная последовательным разбавлением стандартного образца ГП в 3 раза тремя стадиями (табл. 1). Образец руды Томторского месторождения разбавлялся графитовым порошком в 3 раза.

Таблица 1. Содержания РЗЭ (ppm) в образце ТМ-96 по данным ИСП-МС и ДДП-АЭС

Table 1. The REE contents (ppm) in TM-96 sample according to ICP-MS and TJP-OES

Элемент	ИСП-МС	ДДП-АЭС				$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
		$C_1 \pm \Delta_1$	$\delta_1, \%$	$C_2 \pm \Delta_2$	$\delta_2, \%$		
La	10800	10800 \pm 2200	20	10800 \pm 500 (10)	5	0.10	2.26
Ce	22800	22000 \pm 16000	73	22700 \pm 300 (11)	2	0.74	2.23
Pr	2300	2200 \pm 1400	64	2200 \pm 100 (9)	5	1.99	2.31
Nd	8000	8100 \pm 5000	62	8300 \pm 600 (11)	8	1.33	2.23
Sm	2700	2400 \pm 1400	58	2500 \pm 300 (5)	12	1.96	2.78
Eu	1000	1250 \pm 750	60	1100 \pm 300 (4)	27	1.49	3.18
Gd	3500	3700 \pm 3300	89	3800 \pm 300 (8)	8	2.36	2.37
Tb	580	390 \pm 260	67	430 \pm 80 (5)	19	5.17	2.78
Dy	3000	2600 \pm 1400	54	2600 \pm 400 (4)	16	2.61	3.18
Ho	510	390 \pm 140	36	400 \pm 100 (3)	25	4.07	4.30
Er	980	1200 \pm 900	75	990 \pm 330 (3)	34	0.03	4.30
Tm	115	—	—	—	—	—	—
Yb	570	500 \pm 300	60	460 \pm 90 (3)	20	4.70	4.30
Lu	71	14 \pm 11	79	12 \pm 5 (3)	42	50	4.30

Примечание: C_1 , Δ_1 , δ_1 – среднее содержание, погрешность и относительная погрешность, полученные методом ДДП-АЭС по основным аналитическим линиям РЗЭ ($n=3$); C_2 , Δ_2 , δ_2 – среднее содержание, погрешность и относительная погрешность, полученные методом ДДП-АЭС по нескольким аналитическим линиям РЗЭ, в скобках указано количество аналитических линий, использованных для расчета C_2 , Δ_2 , δ_2 ; $t_{\text{расч}}$ – расчетное значение критерия Стьюдента, $t_{\text{табл}}$ – табличное значение критерия Стьюдента.

Контроль правильности

Образец руды был параллельно проанализирован методом ИСП-МС после сплавления с пероксидом натрия Na_2O_2 . Методика сплавления описана в работе [28], методика определения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), реализованная в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН» на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (Finnigan MAT, Германия), описана в работе [29].

Результаты и их обсуждение

Для определения содержаний РЗЭ были выбраны основные аналитические линии (табл. 2) с учетом их интенсивности излучения и возможных спектральных влияний со сто-

Таблица 2. Основные аналитические линии РЗЭ и их интенсивность, содержания РЗЭ (ppm) в исходном стандартном образце и градуировочных образцах

Table 2. Main spectral lines of REE and their intensity, the contents of REE (ppm) in initial certified reference material and calibration samples

Элемент	λ , нм	I, отн.ед.	Стандартный образец	Градуировочные образцы			
				1 / 5	1 / 5 / 3	1 / 5 / 9	1 / 5 / 27
La	326.567	550	54 700	10 940	3647	1216	405
Ce	321.894	710	108 100	21 620	7207	2402	801
Pr	424.101	960	11 500	2300	767	256	85
Nd	372.350	780	36 700	7340	2447	816	272
Sm	373.920	2900	4400	880	293	98	33
Eu	420.505	60000	1230	246	82	27	9
Gd	343.999	2700	2600	520	173	58	19
Tb	351.386	290	390	78	26	9	3
Dy	357.624	4400	1700	340	113	38	13
Ho	406.509	1700	300	60	20	7	2
Er	400.797	14000	660	132	44	15	5
Yb	369.419	32000	450	90	30.0	10.0	3.3
Lu	337.650	6200	80	15	5.3	1.8	0.6

Примечание: λ – аналитическая линия; I – интенсивность аналитической линии. 1 / 5 / 3 – этапы разбавления исходного стандартного образца спектральным буфером в два шага. Первое разбавление исходного стандарта в 5 раз и последующее разбавление полученной смеси в 3, 9, 27 раз соответственно.

роны других элементов. Известно, что основной проблемой при выборе аналитических линий РЗЭ является именно наложение линий других элементов [12, 30]. Большой регистрируемый спектральный диапазон (280–540 нм), реализованный в приборе, позволяет выбирать линии с минимальными наложениями линий других элементов. Определение РЗЭ по наиболее интенсивным аналитическим линиям, традиционно применяемым при атомно-эмиссионном анализе [31, 32], затруднено из-за ураганных содержаний элементов и, соответственно, спектральных влияний.

Градуировочные графики для основных аналитических линий РЗЭ (рис. 2), построенные по стандартному образцу ОСО 250–91 (НФС-23, табл. 2), обеспечивают хорошую концентрационную зависимость: углы наклона графиков (α) близки к 45 градусам (рис. 2). В рамках данного исследования не проводилась оценка пределов обнаружения изучаемых элементов. Приведенные на рис. 2 значения C_{\min} соответствуют концентрациям элементов в градуировочном образце 1 / 5 / 27. Известно, что при анализе руд редких и редкоземельных элементов методом ДДП-АЭС пределы обнаружения РЗЭ ухудшаются на 2–3 порядка из-за спектральных влияний [12]. В данной работе спектральные влияния частично устраняли разбавлением образцов ГП. Кроме того, это позволяет решить другие проблемы: устраняется эффект самопоглощения аналитического сигнала при высоких концентрациях РЗЭ; для аналитических линий с высокими интенсивностями излучения уменьшается шанс «зашкаливания» (превышения порога возможностей электроники по приему и обработке сигнала) аналитического сигнала при регистрации детектором; выравнивается распределение температуры в плазме [27].

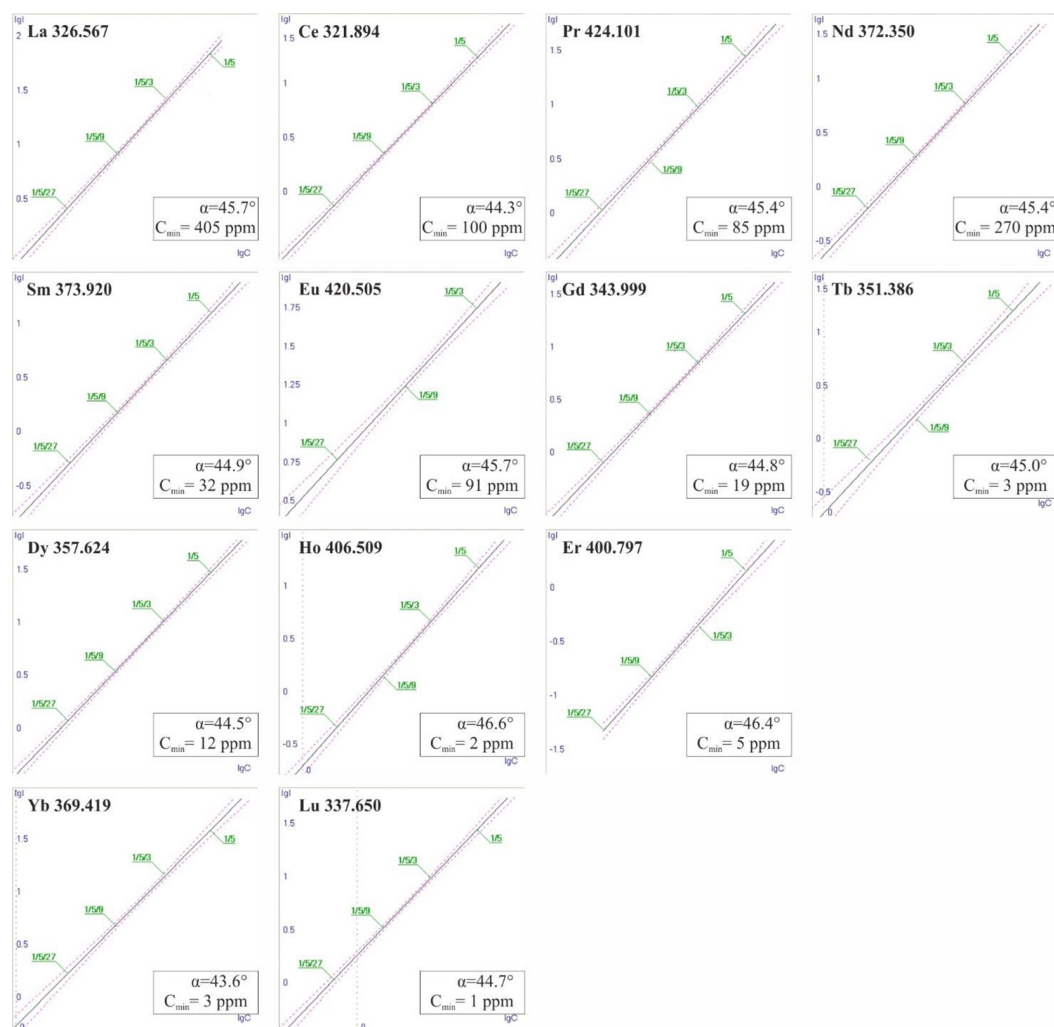


Рис. 2. Градуировочные графики для основных аналитических линий РЗЭ. В рамках указаны характеристики графиков: α – угол наклона градуировочного графика; C_{min} – минимальное достоверно определяемое содержание элемента

Fig. 2. The calibration curves for the main spectral lines of REE. The characteristics of the curves are indicated within the frames: α – the slope of the calibration curve; C_{min} – the minimum reliably determined content of the element

Некоторые элементы, такие как Tm, Y, Sc, относящиеся к числу РЗЭ [6], не определялись в рамках данного исследования из-за инструментальных ограничений. Определение содержаний остальных РЗЭ по основным аналитическим линиям (C_1 , табл. 1) также было сопряжено с рядом трудностей, которые привели к увеличению погрешности анализа (Δ_1 , табл. 1). Относительная погрешность анализа (δ_1 , табл. 1) варьирует от 20 до 89 %. Таким образом, сравнение результатов ДДП-АЭС с данными ИСП-МС будет некорректно.

Высокая погрешность вызвана, прежде всего, большим разбросом содержаний элемента при параллельных измерениях, что вероятно вызвано недостаточной однородностью вещества и крупностью частиц минералов-носителей РЗЭ. Известно, что для эффективного испарения

пробы в плазме необходимо тщательное истирание пробы: дисперсность образца должна составлять как минимум 0.025 мм, а дисперсность образца, содержащего «упорные» минералы, – менее 0.005 мм [33].

Для повышения точности результатов анализа был использован подход, реализованный в работе [14]. Содержания РЗЭ были рассчитаны как среднее по нескольким аналитическим линиям (С₂, табл. 1). Для каждого элемента использовалась выборка аналитических линий с хорошими градуировочными графиками (α , близкое к 45°). В качестве примера в табл. 3 пред-

Таблица 3. Содержания Се в образце ТМ-96, полученные по разным аналитическим линиям

Table 3. The REE contents in the TM-96 sample obtained from various spectral lines

λ , нм	I, отн.ед.	Содержание, ppm (n=3)
Ce 320.171	990	22900
Ce 321.894	710	22000
Ce 356.080	1200	22800
Ce 365.585	1800	22800
Ce 394.215	2000	22100
Ce 394.275	2700	22900
Ce 404.076	2100	22000
Ce 408.122	670	23600
Ce 414.500	670	22900
Ce 424.868	1100	23000
Ce 456.236	2100	22100
Ce 462.816	1700	22200

Примечание: λ – аналитическая линия элемента; I – интенсивность аналитической линии.

ставлены результаты по церию, для расчёта среднего содержания которого было использовано 11 линий. Количество линий, использованных для расчета среднего содержания других РЗЭ, представлено в табл. 1. Погрешность и относительная погрешность анализа при использовании данного подхода ниже (Δ_2 , δ_2 , табл. 1). Полученные таким образом содержания элементов были сопоставлены с результатами ИСП-МС. Правильность результатов анализа, полученных методом ДДП-АЭС, оценивали по величине критерия Стьюдента, рассчитанного для каждого элемента, и с допущением, что результаты ИСП-МС являются «аттестованными» (формула 1). Если расчётная величина критерия Стьюдента ($t_{\text{расч}}$) меньше табличного ($t_{\text{табл}}$, для степеней свободы $f = n-1$ и доверительной вероятности $P=0.95$), то систематическая ошибка определения отсутствует или незначима:

$$t = \frac{|C_{\text{ДДП-АЭС}} - C_{\text{ИСП-МС}}| \cdot \sqrt{n}}{s} < t(P, f), \quad (1)$$

где n – количество (выборка) спектральных линий, использованных для расчёта среднего содержания; s – стандартное отклонение выборки [34].

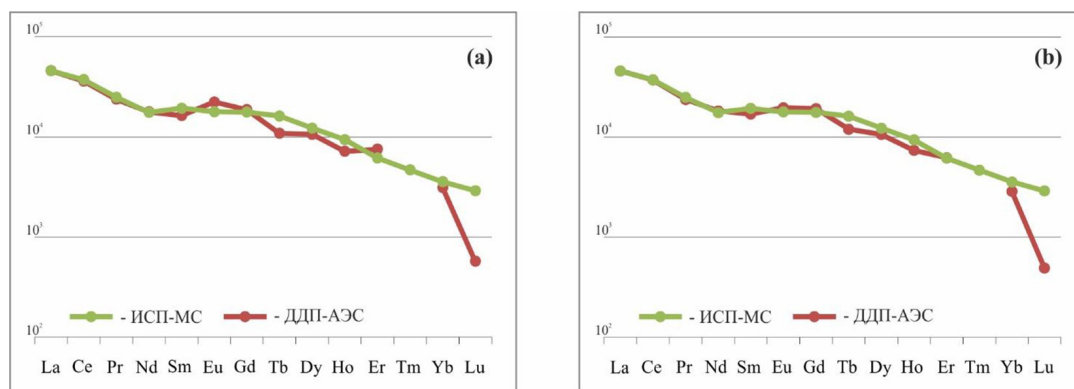


Рис. 3. Нормированные на карбонатный хондрит [35] спектры содержаний РЗЭ в образце ТМ-96, полученные методами ИСП-МС и ДДП-АЭС. Содержания РЗЭ методом ДДП-АЭС получены по основным аналитическим линиям (а) и содержания РЗЭ методом ДДП-АЭС получены по нескольким аналитическим линиям (б)

Fig. 3. Carbonaceous chondrite-normalized [35] spectra of the REE contents in TM-96 sample obtained by the ICP-MS and TJP-OES. (a) REE contents by the TJP-OES obtained from the main analytical lines and (b) REE contents by the TJP-OES obtained from several analytical lines

Результаты определения всех РЗЭ, за исключением Tb, Yb и Lu, являются правильными. Занижение результатов по Tb, Yb и Lu связано с тем, что эти элементы имеют малое количество аналитических линий в анализируемом спектральном диапазоне с высокими относительными интенсивностями излучения. Этот фактор, в совокупности с небольшими содержаниями данных элементов в образце при высоких содержаниях других РЗЭ, оказывающих мешающее влияние (наложение аналитических линий других РЗЭ с более высокими относительными интенсивностями), создает проблемы с определением Tb, Yb и Lu.

По полученным данным были построены спектры, нормированные по карбонатному хондриту (рис. 3) [35], которые нагляднее демонстрируют правильность результатов, полученных методом ДДП-АЭС.

Заключение

Оценены возможности метода ДДП-АЭС для анализа рудных содержаний РЗЭ в геологических образцах. На примере образца редкоземельной руды (ТМ-96) из Томторского ниобий-редкоземельного месторождения показано, что метод позволяет достоверно определять содержания следующих РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho и Er. Однако при определении Tb, Yb, Lu выявлена систематическая ошибка, занижающая истинные содержания этих элементов в образцах. Необходимы дальнейшие исследования по совершенствованию не только методики анализа, но инструментального обеспечения метода. Возможности метода и отсутствие необходимости проводить предварительную химическую пробоподготовку делают этот метод быстрым и эффективным. Полученные данные позволяют использовать метод для рутинного определения большого количества проб, необходимого для статистического анализа.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 18-17-00120. Аналитические работы проведены в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН».

The study was supported by grant 18-77-10056 from the Russian Science Foundation. The analyses were performed at the Analytical Center for multi-elemental and isotope research SB RAS (Novosibirsk, Russia).

Список литературы / References

1. Аношин Г. Н., Заякина С. Б. Химический анализ в геологии и геохимии. Под ред. Аношина Г. Н. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2016. 614 с. [Anoshin G. N., Zayakina S. B. Chemical analysis in geology and geochemistry. Under Ed. Anoshin G. N. Novosibirsk: The Academic Publishing House «Geo», 2016. 614 p. (in Russ.)]
2. Zayakina S. B., Anoshin G. N. Comparison between the distributions of excitation temperatures and the analytical line intensities of noble metals in two-jet arc plasmatrons used in atomic emission analysis. *High Energy Chemistry* 2007, Vol. 41(4), P. 274–278.
3. Nikolaeva I. V., Palesskiy S. V., Karpov A. V. Analysis of geological samples: comparison of solution ICP-MS and fused glasses LA-ICP-MS techniques. *Bulletin of the Tomsk polytechnic university-geo assets engineering* 2019. Vol. 330(5), P. 26–34.
4. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2011. Vol. 26(12), P. 2373–2390.
5. Gorbatenko A. A., Revina E. I. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. *Inorganic materials* 2014. Vol. 51(14), P. 1375–1388.
6. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 2019. Vol. 10(4), P. 1285–1303.
7. Pinto F. G., Junior R. E., Saint'Pierre T. D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review. *Analytical letters* 2012. Vol. 45(12), P. 1537–1556.
8. Горбатенко А. А., Ревина Е. И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор). Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80, № 4, С. 7–19. [Gorbatenko A. A., Revina E. I. Instrumental Methods for Determination of Rare Earth Elements (Review). *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2014. Vol. 80(4), P. 7–19. (In Russ.)]
9. Ganjali M. R., Gupta V. K., Faridbod F., Norouzi P. Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods. *Elsevier*. 2016. P. 189–214.
10. Заксас Н. П., Веряскин А. Ф., Лабусов В. А. Возможности двухструйной дуговой плазмы для прямого анализа проб разной природы. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83(1), С. 86–88. [Zaksas N. P., Verjaskin A. F., Labusov V. A. Assessment of the Capabilities of Using a Two-Jet Arc Plasma for Direct Analysis of the Samples of Different Nature. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials* 2017. Vol. 83(1), P. 86–88. (In Russ.)]
11. Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S., Pikalov V. V., Tagiltsev A. P., Zheenbajev Z. Z. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 1984. Vol. 39(6), P. 777–785.

12. Brykin A.V., Kolegov K.A., Frtemov A.V. Analysis of the market of Rare-Earth elements (rees) and ree catalysts. *Catalysis in industry*. 2014. Vol. 1(1), P. 7.

13. Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V.G. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron. *Journal of Analytical Chemistry* 2004. Vol. 59(3), P. 222–228.

14. Заякина, С. Б., Аношин, Г.Н. Определение бора в геологических пробах атомно-эмиссионным спектральным методом с применением дугового двухструйного плазматрона. *Аналитика и контроль* 2010. Т. 14(2), С. 87–94. [Zayakina S.B., Anoshin G.N. Determination of boron at the geological samples by atomic emission spectroscopy with using two-jet arc plasmotron. *Analytics and control* 2010. Vol. 14(2), P. 87–94. (In Russ.)]

15. Черевко А. С., Сысо А.И. Использование многоэлементного атомно-эмиссионного спектрографического анализа природных объектов в эколого-агрохимических исследованиях. *Агрохимия* 2010. № 11, С. 70–79. [Cherevko A.S., Syso A.I. Multielement atomic emission spectrographic analysis of natural objects in environmental and agrochemical research. *Agrokhimiya* 2010. № 11, P. 70–79. (In Russ.)]

16. Шавекин А.С., Купцов А.В., Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, полученных с использованием установки «Поток» и дугового плазматрона «Факел». Заводская лаборатория. *Диагностика материалов* 2017. Т. 83(1), С. 97–101. [Shavekin A.S., Kuptsov A.V., Zayakina S.B., Anoshin G.N. Comparison of the Results of Scintillation Atomic Emission Analysis Obtained on Spectral System «Potok» and a Two-Jet Arc Plasmatron «Fakel». *Industrial laboratory. Diagnostics of materials* 2017. Vol. 83(1), P. 97–101. (In Russ.)]

17. Lazareva E. V., Zhmodik S.M., Dobretsov N.L., Tolstov A.V., Shcherbov B.L., Karmanov N.S., Gerasimov E. Yu., Bryanskaya A.V. Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia). *Russian geology and geophysics* 2015. Vol. 56(6), P. 844–873.

18. Коноплев А.Д., Толстов А.В., Васильев А.Т., Нечелюстов Г.Н., Кузьмин В.И., Складнева В.М., Дубинчук В.Т., Коноплева Е.В., Сидоренко Г.А. Особенности локализации редкометального оруденения на месторождении Томтор. Редкометально-урановое рудообразование в осадочных породах. М., Наука, 1995, С. 223–241. [Konoplev A.D., Tolstov A.V., Vasil'ev A.T., Nechelyustov G.N., Kuz'min V.I., Sklyadneva V.M., Dubinchuk V.T., Konopleva E.V., Sidorenko G.A. Peculiarities of localization of rare-metal mineralization at the Tomtor deposit. Rare-metal-uranium ore formation in sedimentary rocks. М., Nauka, 1995, P. 223–241. (In Russ.)]

19. Минерогения кор выветривания карбонатитов. Методическое руководство. Под ред. Н.В. Межеловского. М.: ГЕОКАРТ, ГЕОС, 2011. 308 с. [Minerageny of carbonatite weathering crust. Methodical guide / Under Ed. Mezhelovsky N.V. Moscow, GEOKART, GEOS, 2011. 308 p. (In Russ.)]

20. Павлычева Н.К. Спектральные приборы с неклассическими дифракционными решетками. Казань: Изд. КГТУ, 2003. 197 с. [Pavlycheva N.K. Spectral instruments with non-classical diffraction gratings. Kazan, Ed. KSTU, 2003. 197 p. (In Russ.)]

21. Павлычева Н.К. Применение анализаторов МАЭС в промышленности. Материалы V Международного симпозиума по прикладной геохимии стран СНГ. Новосибирск, 2004. С. 24–

34. [Pavlycheva N.K. Application of MAES analyzers in industry. Materials of the V International Symposium on Applied Geochemistry of the CIS countries. Novosibirsk, 2004. P. 24–34. (In Russ.)]

22. Заякина С. Б., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. Модернизация дифракционного спектрографа ДФС-458: расширение возможностей атомно-эмиссионного спектрального анализа. *Analytics and control* 2005. Т. 9(2), С. 212–219. [Zayakina S.B., Anoshin G.N., Putmakov A.N. Improvement of DFS-458 diffraction spectrograph: extension of analytical capabilities of atomic-emission spectral analysis. *Analytika i kontrol* 2005. Vol. 9(2), P. 212–219. (In Russ.)]

23. Патент 55525 РФ. Герасимов В.А., Лабусов В.А., Саушкин М.С. (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск). Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Опубл. 10.08.2006. [Patent 55525 RU. Gerasimov V.A., Labusov V.A., Saushkin M.S. (LLC «VMK-Optoelektronika», Novosibirsk). Two-jet arc plasmatron for atomic emission spectral analysis. Publ. Date 10.08.2006. (In Russ.)]

24. Патент 2298889 РФ. Герасимов В.А., Лабусов В.А., Саушкин М.С. (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск). Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Опубл. 10.05.2007. [Patent 2298889 RU. Gerasimov V.A., Labusov V.A., Saushkin M.S. (LLC «VMK-Optoelektronika», Novosibirsk). Two-jet arc plasmatron for atomic emission spectral analysis. Publ. Date 10.05.2007. (In Russ.)]

25. Заксас Н. П., Веряскин А. Ф. Двухструйная дуговая плазма: матричные влияния и способы их подавления. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2019. Т. 85(1). С. 139–144. [Zaksas N.P., Veryaskin A.F. A two-jet arc plasma: matrix effects and ways to their suppression. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials* 2019. Vol. 85(1), P. 139–144. (In Russ.)]

26. Гаранин А.А., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом»). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2012. Т. 78(1–2), С. 69–74. [Garanin A.A., Neklyudov O.A., Petrochenko D.V., Semenov Z.V., Shatalov I.G., Pankratov S.V. Software for atomic-emission spectral analysis («Atom»). *Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials* 2012. Vol. 78(1–2), P. 69–74. (In Russ.)]

27. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в особо чистых нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. *Аналитика и контроль* 2013. Т. 17. № 2, С. 170–176. [Evdokimov I.I., Pimenov V.G. Determination of impurities in highly pure neodymium-doped yttrium oxide nanopowders by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytics and control*. 2013. Vol. 17(2), P. 170–176. (In Russ.)]

28. Saryg-ool B. Yu., Bukreeva L.N., Myagkaya I.N., Tolstov A.V., Lazareva E.V., Zhmodik S.M. Influence of sample digestion on the determination of high contents of rare-earth and high field strength elements in geological samples by ICP-AES and ICP-MS (case study of the Tomtor deposit). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2020. Vol. 13(4). In press.

29. Жерноклеева К. В., Барановская В.Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76. № 11, С. 20–26. [Zhernokleeva K. V., Baranovskaya V.B. Analysis of pure scandium, yttrium and their oxides by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and

inductively coupled plasma mass spectrometry. *Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials* 2010. Vol. 76(11), P. 20–26. (In Russ.)]

30. Карандашев В. К., Жерноклеева К. В., Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* 2012. Т. 78. № 1, С. 17–30. [Karandashev V. K., Zhernokleeva K. V., Baranovskaya V. B., Karpov Yu. A. Analysis of high-purity materials by inductively coupled plasma mass spectrometry (review). *Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials* 2012. Vol. 78(1), P. 17–30. (In Russ.)]

31. Карандашев В. К., Жерноклеева К. В., Барановская В. Б., Туранов А. Н., Карпов Ю. А. Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях. *Журнал аналитической химии* 2012. Т. 67. № 4, С. 383–392. [Karandashev V. K., Zhernokleeva K. V., Baranovskaya V. B., Turanov A. N., Karpov Yu. A. *Journal of Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 67(4), P. 383–392 (In Russ.)]

32. Ticová B., Novotný K., Kanický V. Comparison of different spectral resolution ICP-OES spectrometers for the determination of rare earth elements. *Chemical Papers* 2019. Vol. 73(12), P. 2913–2921.

33. Cherevko A. S. Mechanism of the evaporation of particles of powder test materials in the discharge of a two-jet argon arc plasmatron. *Journal of Analytical Chemistry* 2011. Vol. 66(7), P. 610–619.

34. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд-е. Т. 1. М.: МЗРФ, 2018. 1814 с. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIV ed. Vol. 1. Moscow: Ministry of Health of the Russian Federation, 2018. 1814 p. (In Russ.)]

35. McDonough W. F., Sun, S. S. The composition of the Earth. *Chemical geology* 1995. Vol. 120(3–4), P. 223–253.

DOI: 10.17516/1998-2836-0217

УДК 541.135+547.0

Electrocatalytic Resorcinol Oxidation by Active Oxygen forms in Situ Generated in Conjugate Reactions on Pt and Pb/PbO₂ Anodes and Mesoporous Carbon Cathode CMK-3

Galina V. Kornienko^{a,b}, Tatyana A. Kenova^a,
Vasily L. Kornienko^{*a}, Aleksey A. Kukushkin^b

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^bReshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 22.01.2021, received in revised form 20.02.2021, accepted 11.03.2021

Abstract. Kinetics and selectivity of indirect electrocatalytic resorcinol oxidation by active oxygen forms (AOF) in situ generated from oxygen in gas diffusion electrode (GDE) mesoporous carbon CMK-3 and Pt, Pb/PbO₂ at different pH were studied. The high resorcinol oxidation process effectivity in both Pt-GDE at pH=10 (99 %) and Pb/PbO₂ + Fe²⁺ at pH=2 (99 %) systems was shown; the resorcinol oxidation scheme was proposed.

Keywords: indirect electrocatalytic oxidation, active oxygen forms, resorcinol, mesoporous carbon, gas diffusion electrode, intermediates.

Citation: Kornienko G.V., Kenova T.A., Kornienko V.L., Kukushkin A.A. Electrocatalytic resorcinol oxidation by active oxygen forms in situ generated in conjugate reactions on Pt and Pb/PbO₂ anodes and mesoporous carbon cathode CMK-3, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 72-81. DOI: 10.17516/1998-2836-0217

Непрямое электрокаталитическое окисление резорцина активными формами кислорода, *in situ* генерированными в сопряженных реакциях на анодах из Pt и Pb/PbO₂ и катоде из мезоструктурированного углерода СМК-3

Г. В. Корниенко^{а,б}, Т. А. Кенова^а,
В. Л. Корниенко^а, А. А. Кукушкин^б

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН,
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский государственный университет науки
и технологии имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Исследована кинетика и селективность непрямого электрокаталитического окисления резорцина активными формами кислорода (АФК), генерированными *in situ* из кислорода в газодиффузионном электроде (ГДЭ) на основе мезоструктурированного углерода СМК-3 и анодах из Pt и Pb/PbO₂ при различных pH. Показана высокая эффективность процесса окисления резорцина (99 %) в системе с ГДЭ и Pt при pH = 10 в растворе 0.05 М NaOH: 0.5 М Na₂SO₄ (3:1), и Pb/PbO₂ + Fe²⁺ при pH=2 (99 %) в растворе 0.5 М Na₂SO₄:0.1 М H₂SO₄ (3:1), предложена схема его окисления.

Ключевые слова: не прямое электрокаталитическое окисление, активные формы кислорода, резорцин, мезоструктурированный углерод, газодиффузионный электрод, интермедиаты.

Цитирование: Корниенко, Г.В. Непрямое электрокаталитическое окисление резорцина активными формами кислорода, *in situ* генерированными в сопряженных реакциях на анодах из Pt и Pb/PbO₂ и катоде из мезоструктурированного углерода СМК-3 / Г.В. Корниенко, Т.А. Кенова, В.Л. Корниенко, А. А. Кукушкин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 72-81. DOI: 10.17516/1998-2836-0217

Введение

Изомеры дигидроксibenзола (гидрохинон, пирокатехин, резорцин) находят широкое применение в производстве красителей, каучуков, полимеров, используются в фармацевтической, пищевой, косметической и ряде других отраслей промышленности [1]. Сточные воды, содержащие производные фенола и/или продукты их деструкции, являются серьезной экологической проблемой, поскольку эти загрязнители большей частью относятся к трудно фото- и био-разлагаемым соединениям [2–4].

Традиционные методы очистки фенолсодержащих сточных вод, такие как химические, физические и биологические, имеют ряд существенных недостатков [5].

В этой связи инновационные процессы окисления («advanced oxidation processes» (AOPs)) все чаще рассматриваются как альтернативные способы очистки промышленных и муници-

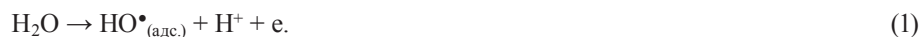
пальных сточных вод, содержащих различные органические и неорганические поллютанты, очистки и дезинфекции питьевой воды, рекультивации загрязненных почв [2, 6–11].

Среди АОРs электрохимические методы обладают рядом преимуществ, поскольку в них используется «чистый реагент» – электрон. Они протекают в мягких условиях, со сравнительно высокими скоростями, контролируемые плотностью тока или потенциалом, не требуют сложного оборудования и легко автоматизируются» [9].

Следует отметить, что в настоящее время электрохимические технологии рассматриваются в качестве перспективных для переработки биомассы с получением целевых продуктов с высокой добавленной стоимостью [12,13]. Эти процессы удовлетворяют большинству требований зеленой химии.

В основе АОРs лежит *in-situ* получение высокореакционных АФК (главным образом, $\bullet\text{OH}$ -радикалов), участвующих в процессах окисления [14].

По способу получения $\bullet\text{OH}$ -радикалов в электролитической системе можно выделить два вида электрохимических процессов: прямой и непрямой. В случае прямого электрохимического процесса образование $\bullet\text{OH}$ -радикалов протекает на аноде за счет прямого разряда молекул воды, скорость получения и концентрация которых зависит от каталитической активности анодного материала (1).



К непрямому электрохимическому процессу обычно относят процессы с получением $\bullet\text{OH}$ на основе реакции Фентона (2) (электро-Фентон, фото-электро-Фентон, соно-электро-Фентон и др.).



В этом случае требуется добавление или электрохимическая *in situ* генерация H_2O_2 и Fe^{2+} [15].

В качестве модельного фенольного компонента сточных вод разрушение резорцина было исследовано с помощью химического (HClO , NH_2Cl , KMnO_4) [16,17], каталитического [18], фотокаталитического [19] окисления, озонирования [20] и адсорбции [21]. В [22] было показано, что резорцин эффективно может быть окислен электрохимически на допированном бором алмазном электроде (ДБАЭ).

В данной работе исследовано электрокаталитическое окисление резорцина активными формами кислорода, *in situ* генерированными в сопряженных реакциях на анодах из Pt и Pb/PbO₂ и катоде из мезоструктурированного углерода СМК-3 при различных pH в бездиафрагменном электролизере. Изучено влияние материала анода, плотности тока, pH электролита на эффективность и кинетику процесса.

Экспериментальная часть

Для получения H_2O_2 и проведения электролиза с его участием *in situ* использовали термостатируемую ячейку с неразделенным катодным и анодным пространством. Газодиффузионные электроды изготавливали в виде 2-слойных дисков диаметром 30 мм по методике, описанной в [23]. Содержание фторопласта Ф-4Д в рабочем слое составляло 60 мас. %, в запорном слое –

50 мас. %. Для запорного слоя использовали ацетиленовую сажу марки А-437 Э, для рабочего слоя – мезоструктурированный углерод СМК-3. Текстуальные характеристики данного углеродного материала приведены в [24].

В качестве анодов применяли платиновую пластину и электрод из диоксида свинца (Pb/PbO₂), изготовленный по методике, описанной в [25], площадь анодов составляла 2,5 см². В качестве электрода сравнения использовали хлорид – серебряный электрод (ЭВЛ-1М1), относительно которого приведены все значения потенциала в статье. Объем ячейки 50 мл.

Окисление модельных растворов резорцина проводили при плотности тока в интервале от 25 до 100 мАсм⁻². Исходные концентрации резорцина составляли 50 и 100 мг л⁻¹. В работе использовали следующие электролиты: pH=2–0.5 М Na₂SO₄; 0.1 М H₂SO₄ (3:1); pH=7–0.5 М Na₂SO₄; pH = 10–0.05 М NaOH; 0.5 М Na₂SO₄ (3:1), температура электролита составляла 20 °С. При окислении в электролите с pH=2 процесс проводили с добавлением сульфата железа С_{Fe}²⁺ = 3,2 · 10⁻³ мг л⁻¹. Кислород в ГДЭ подавали с его тыльной стороны.

Анализ продуктов окисления резорцина проводили на приборе Shimadzu LC/MS-2002 с колонкой RAPTOR ARC-18 100. Хроматографирование образца осуществляли в изокритическом режиме в ацетонитриле. Для регистрации масс-спектров использовали квадрупольный масс-спектрометр с электронапылителем источником ионов (ESI) при прямом вводе образца и элюата, подаваемого хроматографом со скоростью 20 мкл/мин. Все электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ 50–1.1 (ЗИП, г. Гомель, Республика Беларусь).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления резорцина в кислом и щелочном электролитах в ячейке с платиновым анодом. Исходная концентрация резорцина 100 мг л⁻¹.

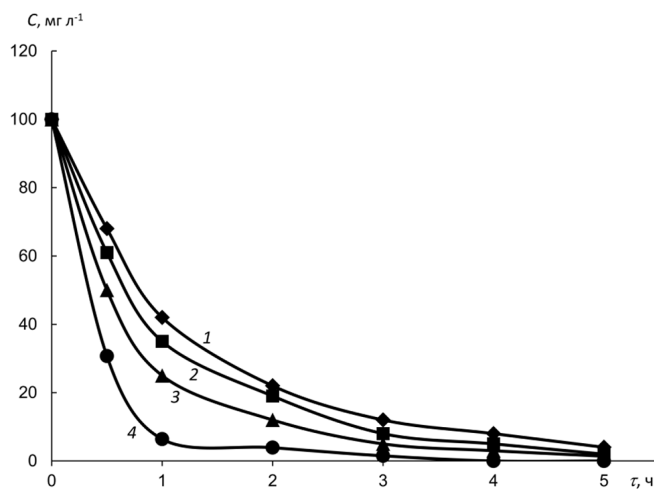
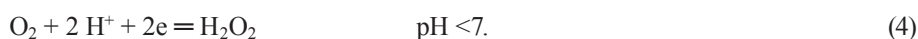
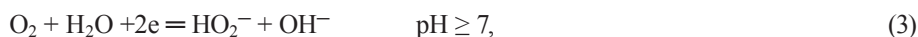


Рис. 1. Кинетические кривые окисления резорцина на Pt аноде в зависимости от pH при плотности тока 50 мАсм⁻² (1, 2) и 100 мАсм⁻² (3, 4): 1,3 – pH = 2 и 2,4 – pH = 10

Fig. 1. Kinetic curves of resorcinol oxidation on Pt anode versus pH at current density 50 mAcsm⁻² (1, 2) and 100 mAcsm⁻² (3, 4): 1,3 – pH = 2 and 2,4 – pH = 10

На рис. 1 видно, что как в щелочном, так и в кислом электролитах с увеличением плотности тока эффективность окисления резорцина возрастает. Наиболее значительно это наблюдается в течение первых двух часов работы ячейки. Так, в щелочном электролите за первый час электролиза эффективность окисления составила 60 % при плотности тока 50 мАсм^{-2} и 94 % – при 100 мАсм^{-2} . В кислом электролите за первый час электролиза эффективность составила 59 % при плотности тока 50 мАсм^{-2} и 60 % – при 100 мАсм^{-2} . Сравнение результатов показывает, что окисление резорцина в щелочном растворе при $\text{pH} = 10$ протекает значительно эффективнее, чем в кислом. Это можно объяснить тем, что при электрохимическом восстановлении O_2 в зависимости от pH раствора образуются различные по своей реакционной способности АФК:



На аноде протекает реакция окисления воды с образованием HO^\bullet -радикалов (1) [11].

В ячейке с неразделенным пространством электрогенерированный H_2O_2 может быть окислен на аноде по реакциям (5, 6), давая в качестве интермедиата радикал HO_2^\bullet с меньшей окислительной способностью, чем HO^\bullet :



В щелочном растворе HO_2^- по условиям электропереноса будет переноситься к аноду и окисляться до пергидроксильного радикала HO_2^\bullet . Кроме того, OH^- , окисляясь на аноде, будет давать гидроксильные радикалы HO^\bullet . Поэтому в электролизере без мембраны в щелочном электролите с участием платинового анода наблюдается более эффективное окисление резорцина.

На рис. 2 представлены кинетические кривые окисления резорцина с применением анодов из Pt и PbO/PbO₂ в кислом электролите в присутствии ионов Fe(II). Из рисунка видно, что за первый час электролиза при плотности тока 50 мАсм^{-2} эффективность окисления составила для анода из Pt – 44 %, Pb/PbO₂ – 57 %, Pb/PbO₂ + Fe²⁺ – 64 %. Анализ кинетических кривых окисления резорцина при различных значениях pH показал достаточно хорошие линейные зависимости с коэффициентом корреляции $\sim 0,95$ для реакции псевдопервого порядка, описываемой уравнением:

$$\ln C_0/C = kt, \quad (7)$$

где: C_0 – исходное значение концентрации резорцина, мг л^{-1} ; C – концентрация резорцина через время t , мг л^{-1} ; k – кажущаяся константа скорости окисления, ч^{-1} .

Найденные значения кажущихся констант скорости при различных плотностях тока и pH приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что более оптимальные условия реализуются при $\text{pH} = 10$ и плотности тока 100 мАсм^{-2} .

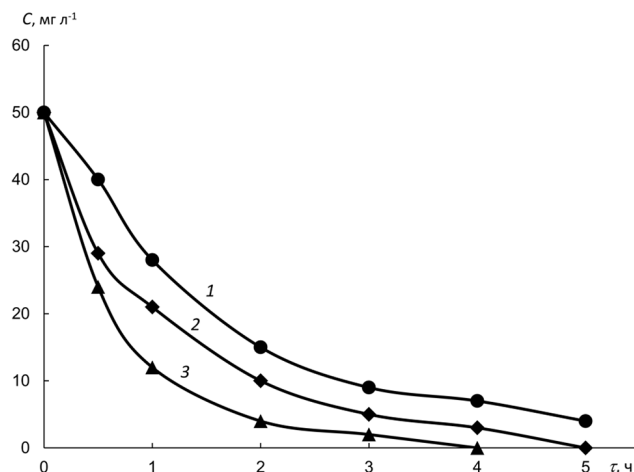


Рис. 2. Кинетические кривые окисления резорцина на анодных материалах из Pt, PbO/PbO₂ при плотности тока 50 мАсм⁻², pH =2: 1 – анод Pt; 2 – анод Pb/PbO₂; 3 – анод PbO/PbO₂ с добавлением в раствор Fe²⁺. Исходная концентрация резорцина 50 мг л⁻¹

Fig. 2. Kinetic curves of resorcinol oxidation on anodes Pt, PbO/PbO₂ at current density 50 mАcm⁻², pH =2: 1 – anode Pt; 2 – anode Pb/PbO₂; 3 – anode PbO/PbO₂ with addition to the solution Fe²⁺. Initial resorcinol concentration 50 mg l⁻¹

Таблица 1. Константы скорости окисления резорцина при разных значениях плотности тока и pH электролита. Исходная концентрация резорцина 50 мг л⁻¹, анод Pt

Table 1. Resorcinol oxidation rate constants at different current densities and pH electrolyte. Initial resorcinol concentration 50 mg l⁻¹, anode – Pt

i , мАсм ⁻²	k , ч ⁻¹		
	pH=2	pH=7	pH=10
25	0,23	0,19	0,29
50	0,65	0,60	0,81
100	1,00	0,90	1,60

В табл. 2 приведены результаты эффективности окисления резорцина в зависимости от плотности тока, времени электролиза, концентрации субстрата и pH электролита с использованием различных анодов.

Из результатов табл. 2 видно, что эффективность окисления резорцина увеличивается при всех значениях pH с увеличением плотности тока. Эффективность окисления за первый час электролиза зависит от природы материала анода, плотности тока, концентрации субстрата и pH раствора электролита. Применение различных анодных материалов показало, что более эффективным анодом при pH = 2 является Pb/PbO₂, а при pH =10 – Pt.

Методом хромато-масс-спектрологии реакционной смеси в течение 5 ч электролиза были идентифицированы следующие продукты – интермедиаты для обеих схем окисления: I-резорцин, IIа-1,2,4-тригидроксибензол, IIб-пирогаллол, IIIа-2-гидроксигекса-2,4-диен-1,6-дикарбоновая кислота, IIIб-3-гидроксигекса-2,4-диен-1,6-дикарбоновая кислота, IV- щавелевая

Таблица 2. Результаты эффективности окисления резорцина в зависимости от плотности тока, времени электролиза, концентрации субстрата и pH электролита с использованием различных анодов

Table 2. Results of resorcinol oxidation efficiency versus current density, electrolysis duration, substrate concentration and pH electrolyte using different anodes

Условия эксперимента			Эффективность окисления,%	
pH	анод	Плотность тока i , мАсм ⁻²	1 ч	5 ч
C _p = 50 мг л ⁻¹				
10	Pt	25	16	94
		50	48	91
		100	58	99
7	Pt	25	12	92
		50	27	95
		100	32	96
2	Pt	25	8	91
		50	20	96
C _p = 100 мг л ⁻¹				
10	Pt	50	39	96
		100	69	99
2	Pt	50	34	93
		100	37	98
2	Pb/PbO ₂	50	42	90
		100	22	98
2	Pb/PbO ₂ + Реактив Фентона	50	51	99
		100	68	95

кислота. Интермедиаты с индексом а идентифицированы в ячейке с анодом из диоксида свинца, с индексом б – в ячейке с платиновым анодом.

На основании полученных результатов анализа можно предположить, что окисление резорцина в обеих системах протекает последовательно через ряд интермедиатов и конечным продуктом является щавелевая кислота. Исходя из этого, можно предположить наиболее вероятную схему его окисления:

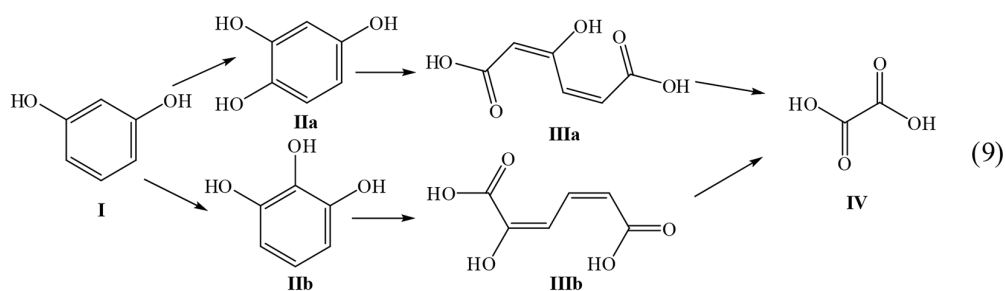


Схема окисления резорцина: I-резорцин, IIa-1,2,4-тригидроксибензол, IIb-пирогаллол, IIIa-2-гидроксигекса-2,4-диен-1,6-дикарбоновая кислота, IIIb-3-гидроксигекса-2,4-диен-1,6-дикарбоновая кислота, IV- щавелевая кислота.

Таким образом, в исследованных условиях из резорцина можно получать по маршрутам I–IV-щавелевую кислоту (IV), которая находит широкое применение в различных отраслях промышленности.

Заключение

Установлена высокая эффективность непрямого электрокаталитического окисления резорцина активными формами кислорода (АФК), генерированными *in situ* из кислорода в газодиффузионном электроде (ГДЭ) на основе мезоструктурированного углерода СМК-3 и анодах из Pt и Pb/PbO₂ при различных pH в ячейке с неразделенными анодным и катодным пространствами. Выявлено влияние материала анода, плотности тока, pH электролита на эффективность и кинетику процесса. Установлено, что как в щелочном, так и в кислом электролитах с увеличением плотности тока эффективность окисления резорцина возрастает на всех исследованных анодных материалах. В ячейке с Pt анодом в щелочном электролите за первый час электролиза эффективность окисления составила 60 % при плотности тока 50 мАсм⁻² и 94 % – при 100 мАсм⁻², в кислом электролите за первый час электролиза эффективность составила 59 % при плотности тока 50 мАсм⁻² и 60 % – при 100 мАсм⁻².

Установлено, что при окислении резорцина при pH=2 с анодами из Pb/PbO₂ и Pt наиболее эффективно реализуется схема Pb/PbO₂ + добавление солей железа (электро – Фентон): при плотности тока 50 мАсм⁻² эффективность составила 99 %. При использовании Pt анода лучшие результаты получены при pH=10 – эффективность окисления при плотности тока 100 мАсм⁻² составила 99 %.

Из резорцина в исследованных условиях непрямого электрокаталитического окисления можно получать щавелевую кислоту, которая находит широкое применение в различных отраслях промышленности.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН.

This work was conducted within the framework of the budget project 0287–2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

Список литературы / References

1. Lopes da Silva A.R., Jhones dos Santos A., Martinez-Huitle C.A. Electrochemical measurements and theoretical studies for understanding the behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone on the boron doped diamond surface. *RSC Advances* 2018. Vol. 8, P. 3483–3492.
2. 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. Vol. 90, P. 1234–1238.

3. Dos Santos A.B., Cervantes F.J., and Van Lier J.B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology* 2007. Vol. 98, P. 2369–2385.
4. Sirés I., Brillas E., Oturan M.A., Rodrigo M.A., Panizza M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environmental Science Pollution Research* 2014. Vol. 21, P. 8336–8367.
5. Brillas E., Martínez-Huitle C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015. Vol. 166–167, P. 603–643.
6. Kharlamova T.A., Aliev Z.M. Use of electrolysis under pressure for destructive oxidation of phenol and azo dyes. *Russian Journal Electrochemistry* 2016. Vol. 52, P. 251–259.
7. Anglada Á., Urtiaga A., Ortiz I., Mantzavinos D., Diamadopoulos E. Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Research* 2011. Vol. 45, P. 828–838.
8. Pacheco M.J., Santos V., Ciriaco L., Lopes A. Electrochemical degradation of aromatic amines on BDD electrodes, *Journal Hazardous Materials* 2011. Vol. 186, P. 1033–1041.
9. Chaplin B.P., Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environmental Science: Processes Impacts* 2014. Vol. 16, P. 1182–1203.
10. Basha C.A., Sendhil J.S., Kumar K., Muniswaran P.K.A., Lee C.W. Electrochemical degradation of textile dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems. *Desalination* 2012. Vol. 285, P. 188–197.
11. Rodrigues A.S., Nunes M.J., Lopes A., Silva J.N., Ciriaco L., Pacheco M.J. Electrodegradation of naphthalenic amines: Influence of the relative position of the substituent groups, anode material and electrolyte on the degradation products and kinetics. *Chemosphere* 2018. Vol. 205, P. 433–442.
12. Sun Y. and Li K. Electrocatalytic Upgrading of Biomass-Derived Intermediate Compounds to Value-Added Products. *Chemistry European Journal Minireview* 2018. Vol. 24, P. 18258–18270.
13. Movil-Cabrera O., Rodriguez-Silva A., Arroyo-Torres C., Staser J.A. Electrochemical conversion of lignin to useful chemicals. *Biomass and Bioenergy* 2016. Vol. 88, P. 89–96.
14. Moreira F.C., Boaventura R.A.R., Brillas E., Vilar V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017. Vol. 202, P. 217–261.
15. Nidheesh P.V., Zhou M., Oturan M.A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 2018. Vol. 197, P. 210–227.
16. Zhao F., Li X., Graham N. Treatment of a model HA compound (resorcinol) by potassium manganate. *Separation and Purification Technology* 2012. Vol. 91, P. 52–58.
17. Cimetiere N., Dossier-Berne F., De Laat J. Monochloramination of Resorcinol: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environmental Science and Technology* 2009. Vol. 43, P. 9380–9385.
18. Chang Chien S.W., Chen H.L., Wang M.C., Sessaiah K. Oxidative degradation and associated mineralization of catechol, hydroquinone and resorcinol catalyzed by birnessite. *Chemosphere* 2009. Vol. 74, P. 1125–1133.
19. Pardeshi S.K., Patil A.B. Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide. *Journal of Hazardous Materials* 2009. Vol. 163, P. 403–409.

20. Sotelo J.L., Beltran F.J., Gonzalez M. Ozonation of aqueous solutions of resorcinol and phloroglucinol. 1. Stoichiometry and absorption kinetic regime. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1990. Vol. 29, P. 2358–2367.
21. Kumar S., Zafar M., Prajapati J.K., Kumar S., Kannepalli S. Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 2011. Vol. 185, P. 287–294.
22. Nasr B., Abdellatif G., Canizares P., Saez C., Lobato J., Rodrigo M. A. Electrochemical Oxidation of Hydroquinone, Resorcinol, and Catechol on Boron-Doped Diamond Anodes. *Environmental Science and Technology* 2005. Vol. 39, P. 7234–7239.
23. Колягин Г.А., Корниенко В.Л. *Электросинтез пероксида водорода в газодиффузионном электроде. Достижения и перспективы*. LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 101 с. [Kolyagin G. A., Kornienko V. L. *Electrosynthesis of hydrogen peroxide in a gas diffusion electrode. Achievements and prospects*. LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 101 p. (in Russ.)]
24. Kornienko V.L., Kolyagin G. A., Kornienko G. V., Parfenov V. A., Ponomarenko I. V. Electrosynthesis of H₂O₂ from O₂ in a Gas-Diffusion Electrode Based on Mesostructured Carbon CMK-3. *Russian Journal of Electrochemistry* 2018. Vol. 54, P. 258–264.
25. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. *Электрохимические системы в синтезе химических продуктов*. М.: Химия, 1985. 256 с. [Fioshin M. Ya., Smirnova M. G. *Electrochemical systems in the synthesis of chemical products*. Moscow: Chemistry, 1985. 256 p. (in Russ.)]

DOI: 10.17516/1998-2836-0218

УДК 542.06:543.05:543.54

Device and Method of Sample Preparation for Gas Chromatographic determination of Volatile Organic Compounds in Complex Matrices

Andrei V. Oberenko^{a*},

Sergey V. Kachin^b and Sergey A. Sagalakov^b

*^aCriminal Expertise Centre of Directorate for Law Enforcement
in Transport Means of Russian Ministry of Internal Affairs
for Siberian Federal District*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^bSiberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 30.12.2020, received in revised form 10.01.2021, accepted 21.02.2021

Abstract. A device and a method for sample preparation have been developed, which make it possible to implement successive stages of thermal separation of volatile components from a solid (liquid) matrix, their capture from the gas phase by a solid sorbent, and liquid microextraction of sorbates for further gas chromatographic analysis. The device and the algorithm of its application for GC–MS determination of a number of volatile organic compounds from matrices with complex chemical composition have been tested.

Keywords: sample preparation, sample preparation device, headspace analysis, sorption, liquid microextraction, volatile organic compounds, GC, GC–MS.

Citation: Oberenko A.V., Kachin S.V., Sagalakov S.A. Device and method of sample preparation for gas chromatographic determination of volatile organic compounds in complex matrices, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 82-90. DOI: 10.17516/1998-2836-0218

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: krasandrew@mail.ru

ORCID: 0000–0002–1156–9644 (Oberenko A.); 0000–0002–7162–449X (Kachin S.); 0000–0002–6459–8852 (Sagalakov S.)

Устройство и методика пробоподготовки образцов для газохроматографических исследований с использованием парофазной сорбционной микроэкстракции компонентов

А. В. Оберенко^а, С. В. Качин^б, С. А. Сагалаков^б

^аЭкспертно-криминалистический центр Управления
на транспорте МВД России по Сибирскому федеральному округу
Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Разработано устройство и методика пробоподготовки образцов, позволяющие реализовать последовательные стадии термического выделения летучих компонентов из твердой (жидкой) матрицы, их улавливание из газовой фазы твердым сорбентом и жидкостную микроэкстракцию сорбатов для дальнейших газохроматографических исследований. Проведена апробация устройства и алгоритма его применения для ГХ- и масс-спектрометрических определений ряда летучих органических соединений из сложных по своему химическому составу матриц.

Ключевые слова: пробоподготовка, устройство для пробоподготовки, парофазный анализ, сорбция, жидкостная микроэкстракция, летучие органические соединения, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия.

Цитирование: Оберенко, А. В. Устройство и методика пробоподготовки образцов для газохроматографических исследований с использованием парофазной сорбционной микроэкстракции компонентов / А. В. Оберенко, С. В. Качин, С. А. Сагалаков // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 82-90. DOI: 10.17516/1998-2836-0218

Introduction

The successes of modern gas chromatography (GC) are largely associated with the development of efficient methods of sample preparation: processes and devices [1–3]. Isolation and concentration of target components from matrices with complex chemical composition can provide a significant increase in the selectivity and sensitivity of GC determinations already at the sampling stage. For example, in headspace sampling, the gas phase above the object, which contains volatile compounds, is analyzed, which reduces the influence of matrix effects. The use of microextraction can significantly reduce the volume of the analyzed sample and increase the concentration of the component. The efficiency of microextraction has been demonstrated on numerous examples in the «Headspace» (HS) sample preparation methods for the separation of volatile and semi-volatile components in a vapor state under dynamic or static conditions from complex matrices such as biological samples, pharmaceuticals, food products, soils [4–8]. The following combinations of processes and devices

Table 1. Limitations and disadvantages of HS sample preparation methods

Method	Method Limitations and Disadvantages
SPME	fragility of quartz fibers, degradation of polymer coatings when using metal carriers, rather high cost of consumables that are not produced in Russia.
ITSPME SPDE PNME	Small capacities and a limited set of extraction phases, decomposition of the polymer coating during desorption, lack of commercially available models.
SDME	Instability of a solvent droplet and the possibility of its detachment from the needle, solvent evaporation at high temperatures.

were used: static (SPME) [9] and dynamic (SPDE) [10] solid phase microextraction, in-tube solid-phase microextraction (ITSPME) [11], single drop microextraction (SDME) [12] hollow fiber-based liquid phase microextraction (HF-LPME) [13], sorbent-packed needle-trap device (SP-NTD) [14]. Despite the advantages of the methods described [9–14], they are also not devoid of a number of limitations and disadvantages (Table 1).

The aim of this work was to develop a combined method for sample preparation, including the processes of vapor-phase separation of volatile components, their capture from the gas phase with a solid sorbent and subsequent liquid microextraction of sorbates, as well as the development of a corresponding device.

Experimental

Materials and methods

Devices and equipment: Chromatograph «Kristall 5000.2» (Russia) in the following configuration: quartz capillary column ($L = 20$ m, $\varnothing = 0.25$ mm) with dimethylsilicone phase containing 5 % phenyl groups (HP 5MS type); quadrupole mass spectrometric detector «ISQ». Thermostat EB-18 Jouan (France). Measurement conditions: ionization by electron impact (energy 70 eV); temperature of the evaporator and detector interface – 280 °C; programming the temperature of the column thermostat from 50 °C (initial) to 200 °C (final), the rate of rise temperature is 20 °C/min; holding time at final temperature 5 min; carrier gas – helium; carrier gas flow rate – 1.0 ml/min; sample injection mode – split flow (Split 20: 1), sample injection volume 1 μ l. Reagents Methanol (Merck, chemically pure grade), dichloromethane (analytical grade, OOO Komponent-Reaktiv), trichloromethane (analytical grade, ZAO Vekton), carbon tetrachloride (analytical grade), ZAO EKOS-1), hexane (analytical grade, ZAO Vekton), diethylamine (analytical grade, ZAO Mosreaktiv), triethylamine (analytical grade, ZAO Mosreaktiv), tetrahydrofuran (analytical grade, OOO Komponent-Reaktiv), dioxane (analytical grade, OOO Komponent-Reaktiv), toluene (analytical grade, ZAO Baza No. 1 Khimreaktivov), silica gel ASKG, fraction 0.2–0.5 mm, helium grade «A» (OJSC Gazprom).

Device for conducting vapor-phase sorptivemicroextraction

The device for conducting vapor-phase sorptivemicroextraction consists of a hermetically sealed vial made of thermally stable glass with an analyzed sample and a conical glass insert with a hole in the upper part, at the bottom of which there is a sorbent (Fig. 1).

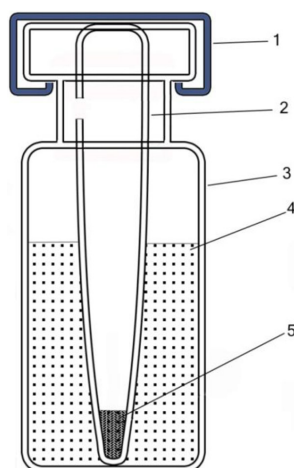


Fig. 1. Device for vapor-phase sorption microextraction of samples. Crimp sealed lid – 1, glass insert – 2, vial – 3, sample – 4, sorbent – 5

The sample to be analyzed is placed in the vial in the form of a solution or a solid phase ground to a powder form. Next, a glass insert with the selected sorbent is placed in the vial. The vial is sealed with a crimp hermetic lid and placed in a heating device for thermal separation of volatile components from the sample matrix into the gas phase with their subsequent sorption with a solid sorbent. Upon completion of these processes, the vial is removed from the heating device and cooled to room temperature. The sorbent is treated with a certain volume of solvent by using a microsyringe, and the resulting extracts are subjected to GC–MS studies.

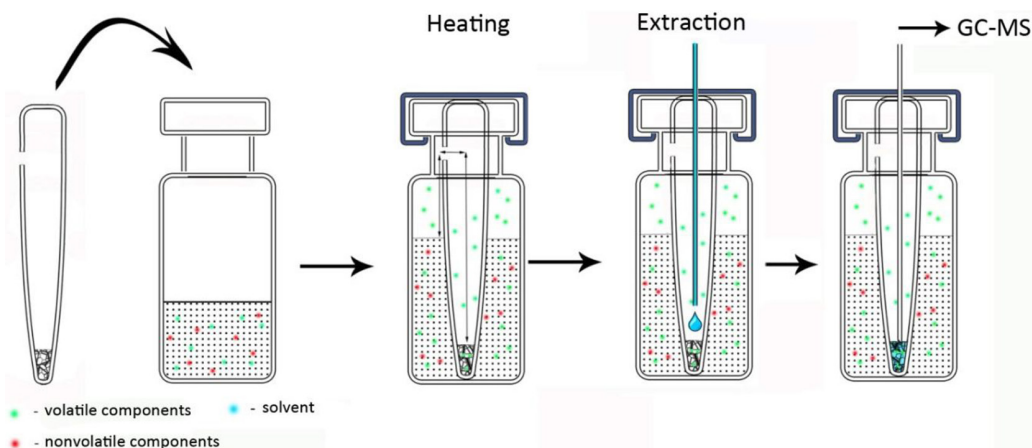


Fig. 2. The principle of operation of the device for conducting vapor-phase sorption microextraction

Sample preparation

Model solutions of volatile organic compounds of various natures in methanol were prepared (Table 2).

Table 2. Concentrations of model solutions

Component	Concentration, g/L			
	Solution № 1	Solution № 2	Solution № 3	Solution № 4
dichloromethane	5,3	0,53	0,11	0,053
hexane	2,6	0,26	0,05	0,026
diethylamine	2,8	0,28	0,06	0,028
trichloromethane	5,9	0,59	0,12	0,059
tetrahydrofuran	3,6	0,36	0,07	0,036
carbon tetrachloride	6,4	0,64	0,13	0,064
triethylamine	2,9	0,29	0,06	0,029
1,4-dioxane	4,1	0,41	0,08	0,041
toluene	3,5	0,35	0,07	0,035

Results and their discussion

To check the possibility of separating and detecting the analyzed compounds, the model mixtures were chromatographed under the above conditions. Component peaks were identified by comparing the obtained chromatograms, mass spectra of the studied and standard samples using the literature data and the NIST14 library. The search and comparison of mass spectra was carried out using the NIST MS Search 2.0 program. The percentage of coincidence of the experimental mass spectra with the library ones was at least 90 %. It was found that with the selected chromatographic parameters, an effective separation of the mixture components is achieved. Although a decrease in the split of the flow gives a slight increase in sensitivity, it leads to a deterioration in the chromatographic separation of the components. Atypical chromatogram of a model mixture is shown in Fig. 3.

In order to assess the applicability of the device for the separation of volatile components, the operations described above were performed. The vials contained 1 µl of model solution 2. Silica gel ASKG, fraction 0.2–0.5 mm, weight 10 mg was used as a sorbent. The choice of the sorbent was determined by its widespread use, low price, and versatility for various classes of compounds. Fraction 0.2–0.5 mm allows the selection of the extract with a chromatographic syringe without filtration, since the size of the granules is larger than the inner diameter of the needle (0.1 mm). The vials were hermetically sealed and kept for 30 minutes at 115 °C. The choice of the heating temperature was determined by the boiling point – toluene (110.6 °C) – the highest-boiling component. The extraction of sorbates was carried out with 30 µL of methanol for 30 min.

Chromatograms of extracts and model solutions with the addition of methyl stearate (3.5 g/L) as a nonvolatile component are shown in Fig. 4. In both cases, the chromatographic peaks of the initial and isolated volatile compounds were recorded, which indicates the fundamental possibility of using this device in solving the problem. Methyl stearate was not found in the extract.

As a result of the study, the optimal parameters of the sample preparation process for the used set of compounds using this device were established: heating time – 15 min; cooling the vial to room temperature; extraction time 30 min under static conditions. This achieves quantitative isolation of the compounds under study. The relative standard deviations of the peak areas for solutions 1–4 (Table 2) at (n = 5) does not exceed 0.05. The calculated detection limits, based on the signal-to-noise

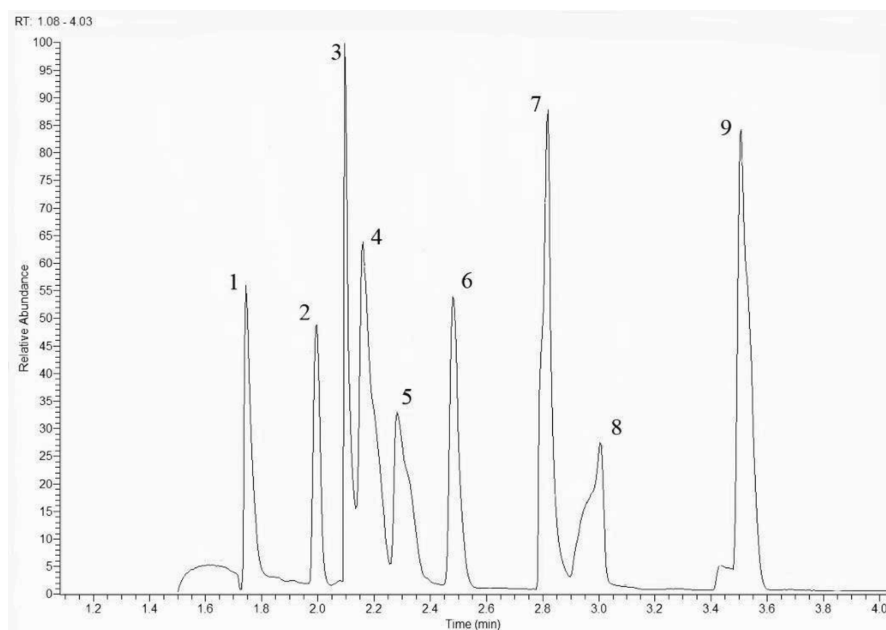


Fig. 3. Fragment of a typical chromatogram on the total ionic current of the model mixture: 1 – dichloromethane; 2 – hexane; 3 – diethylamine; 4 – trichloromethane; 5 – tetrahydrofuran; 6 – tetrachloromethane; 7 – triethylamine; 8 – dioxane; 9 – toluene

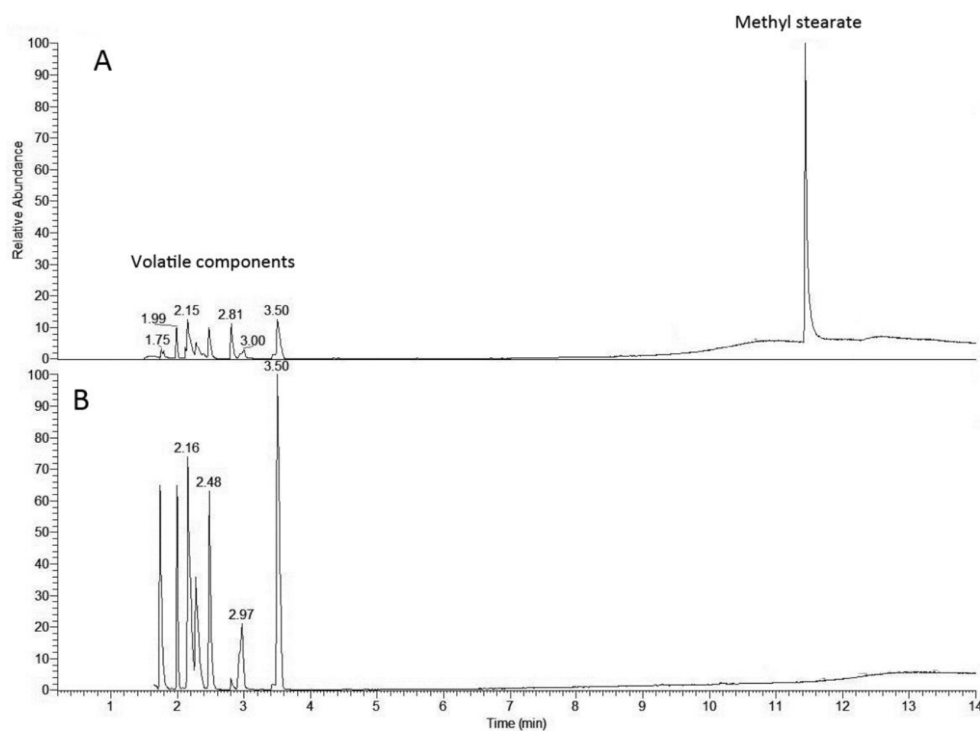


Fig. 4. Chromatograms for the total ionic current of the original solution (A) and the obtained extract (B)

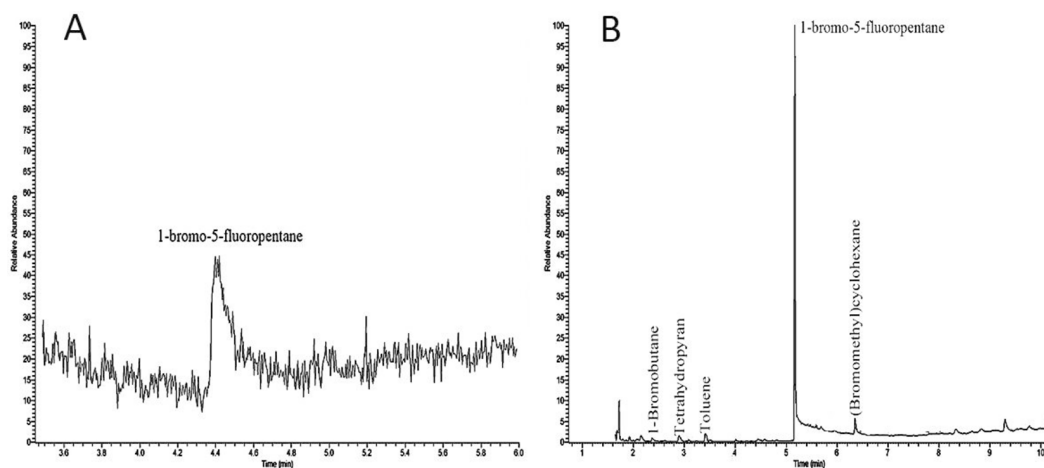


Fig. 5. Chromatograms (TIC) of methanol extracts of the TMCP-2201 sample, obtained: by extraction under standard expert examination conditions (A); using vapor phase sorption microextraction (B)

ratio (for the used model of the mass detector, at least 25: 1), were ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$): dichloromethane (31), hexane (51), diethylamine (1500), trichloromethane (29), tetrahydrofuran (23), tetrachloromethane (4), triethylamine (160), 1,4-dioxane (51), toluene (20).

In the described format, the device was successfully tested in the determination of food flavorings for tea [15], flavoring and aromatic additives of chewing gums [16], volatile impurities in synthetic cannabinoids [17]. In Fig. 5, as an example, chromatograms of the total ionic current (TIC) of methanol extracts of an expert sample of the synthetic cannabinoid TMCP-2201 are shown.

The use of vapor-phase sorption microextraction can significantly increase the information content of chromatograms: both in terms of the number of identified compounds and the intensity of chromatographic peaks and the corresponding quality of mass spectra, as can be seen from Fig. 5.

Conclusion

A device and a method for sample preparation have been developed, including the processes of vapor-phase separation of volatile components from matrices with complex chemical composition, their capture from the gas phase with a solid sorbent and liquid microextraction of sorbates for further gas chromatographic studies. The use of this device in sample preparation of real objects has shown the promise of its use for GC- and GC–MS determination of volatile components.

References

1. Ramos L. Critical overview of selected contemporary sample preparation techniques. *Journal of Chromatography A* 2012. Vol. 1221, P. 84–98. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.11.011>
2. Asfaw A. A., Aspromonte J., Wolfs K., van Schepdael A., Adams E. Overview of sample introduction techniques prior to GC for the analysis of volatiles in solid materials. *Journal of Separation Science* 2018. Vol. 42(1), P. 214–225. <https://doi.org/10.1002/jssc.201800711>
3. Hansen F. A., Pedersen-Bjergaard S. Emerging extraction strategies in analytical chemistry. *Analytical Chemistry* 2020. Vol. 92(1), P. 2–15. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04677>

4. Dettmer-Wilde K., Engewald W. Practical gas chromatography A Comprehensive Reference. Berlin: Springer, 2014. 902. p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-54640-2>
5. Soria A.C., García-Sarrió M. J., Sanz M. L. Volatile sampling by headspace techniques. *TrAC trends in analytical chemistry* 2015. Vol. 71, P. 85–99. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.015>
6. Kusano M., Mendez E., Furton K. G. Development of headspace SPME method for analysis of volatile organic compounds present in human biological specimens. *Analytical and bioanalytical chemistry* 2011. Vol. 400(7), P. 1817–1826. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4950-2>
7. Orazbayeva D. et al. Quantification of BTEX in soil by headspace SPME–GC–MS using combined standard addition and internal standard calibration. *Chromatographia* 2017. Vol. 80(8), P. 1249–1256. <https://doi.org/10.1007/s10337-017-3340-0>
8. Reyes-Garces N. et al. Advances in solid phase microextraction and perspective on future directions. *Analytical chemistry* 2017. Vol. 90(1), P. 302–360. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04502>
9. Heydari R. Residual solvents determination in pharmaceuticals by static headspace-gas chromatography and headspace liquid-phase microextraction gas chromatography. *Analytical letters* 2012. Vol. 45(13), P. 1875–1884. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.677982>
10. Pontes M., Pereira J., Câmara J. S. Dynamic headspace solid-phase microextraction combined with one-dimensional gas chromatography–mass spectrometry as a powerful tool to differentiate banana cultivars based on their volatile metabolite profile. *Food chemistry* 2012. Vol. 134(4), P. 2509–2520. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.087>
11. Queiroz M. E. C., de Souza I. D., Marchioni C. Current advances and applications of in-tube solid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2019. Vol. 111, P. 261–278. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.018>
12. Tang S. et al. Single-drop microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2018. Vol. 108, P. 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.016>
13. Ghambarian M., Yamini Y., Esrafil A. Developments in hollow fiber based liquid-phase microextraction: principles and applications. *Microchimica Acta* 2012. Vol. 177(3–4), P. 271–294. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2019.12.003>
14. Kędziora K., Wasiak W. Extraction media used in needle trap devices – Progress in development and application. *Journal of Chromatography A* 2017. Vol. 1505, P. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.05.030>
15. Оберенко А.В. Хромато-масс-спектрометрическое определение пищевых ароматизаторов чая с их предварительным выделением методом парофазной сорбции. *Материалы XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых 2020 «Перспектива Свободная – 2020»*, Красноярск, СФУ, 2020. С. 692–694. [Oberenko A. V. Chromato-mass spectrometric determination of food flavorings in tea with their preliminary isolation by vapor-phase sorption. *Materials of the XVI International Conf. students, graduate students and young scientists «Prospect Svobodny – 2020»*, Krasnoyarsk, SFU, 2020. P. 692–694. (In Russ.)]
16. Курочкина М.Д., Оберенко А.В. Хромато-масс-спектрометрическое определение пищевых ароматизаторов чая с их предварительным выделением методом парофазной сорбции. *Материалы XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых 2020 «Перспектива Свободная – 2020»*, Красноярск, СФУ, 2020. С. 686–688. [Kurochkina M. D.,

Oberenko A. V. Chromato-mass-spectrometric determination of flavoring and aromatic additives in chewing gums with their preliminary isolation by vapor-phase sorption. *Materials of the XVI International Conf. students, graduate students and young scientists «Prospect Svobodny– 2020»*, Krasnoyarsk, SFU, 2020. P. 686–688. (In Russ.)]

17. Оберенко А.В., Качин С.В., Сагалаков С.А. Газохроматографическое определение летучих примесей в синтетических каннабиноидах с использованием парофазной сорбционной микроэкстракции. *Материалы междунар. научно-практической конф. «Современные проблемы химии, технологии и фармации»*, Чебоксары, ЧГУ, 2020. С. 186–190. [Oberenko A. V., Kachin S. V., Sagalakov S. A. Gas chromatographic determination of volatile impurities in synthetic cannabinoids using vapor-phase sorption microextraction. *Materials of the international scientific-practical conference «Modern problems of chemistry, technology and pharmacy»*, Cheboksary, ChGU, 2020. P. 186–190. (In Russ.)]

DOI: 10.17516/1998-2836-0219

УДК 544.032.2 : 615.322

Mechanochemically Obtained Phytobiotics Suppress the Development of Pathogens

Igor O. Lomovsky^a, Vyacheslav Y. Koptev^b,
Marina A. Leonova^b and Oleg I. Lomovsky^{a*}

*^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

*^bInstitute of Experimental Veterinary Medicine of Siberia
and the Far East of the Scientific Center of Agrobiotechnology RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 22.01.2021, received in revised form 15.02.2021, accepted 10.03.2021

Abstract. A study of the bactericidal action of a number of phytopreparations obtained as a result of mechanochemical treatment of mixtures of plant raw materials with solid sodium carbonate in relation to 10 species of opportunistic bacteria was carried out. The investigated phytopreparations have a selective effect on 1-3 types of microorganisms. The effect of the additive action of phytopreparations in mixtures, which can be used for the prevention and treatment of diseases of animals and humans with an established bacterial etiology, has been discovered.

Keywords: mechanochemical treatment, phytopreparations, melanin, biological activity.

Citation: Lomovsky I.O., Koptev V.Y., Leonova M.A., Lomovsky O.I. Mechanochemically obtained phytobiotics suppress the development of pathogens, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 91-99. DOI: 10.17516/1998-2836-0219

Механохимически полученные фитобиотики, подавляющие развитие болезнетворных микроорганизмов

И. О. Ломовский^а, В. Ю. Коптев^б,

М. А. Леонова^б, О. И. Ломовский^а

^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск

^бИнститут экспериментальной ветеринарии Сибири
и Дальнего Востока Сибирского федерального центра
агробиотехнологий РАН
Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. Проведено исследование бактерицидного действия ряда фитопрепаратов, полученных в результате механохимической обработки смесей растительного сырья с твердым карбонатом натрия в отношении условно-патогенных бактерий *Salmonella typhimurium*, *Shigella sonnei*, *Escherichia coli*, *Pasteurella multocida*, *Yersinia pseudotuberculosis*, *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis*. Исследованные фитопрепараты характеризуются селективным воздействием на один – три вида микроорганизмов. Обнаружен эффект аддитивного действия фитопрепаратов в смеси, который может быть в дальнейшем использован вне смесей для профилактики и терапии конкретных случаев заболевания животных и человека с установленной бактериальной этиологией.

Ключевые слова: механохимическая обработка, фитопрепараты, меланин, биологическая активность.

Цитирование: Ломовский, И. О. Механохимически полученные фитобиотики, подавляющие развитие болезнетворных микроорганизмов / И. О. Ломовский, В. Ю. Коптев, М. А. Леонова, О. И. Ломовский // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 91-99. DOI: 10.17516/1998-2836-0219

Введение

Интерес к получению фитобиотиков и их использованию в различных отраслях животноводства и пищевой промышленности определяется осознанной обществом необходимостью максимального исключения антибиотиков из кормов и пищи. Под фитобиотиками подразумеваются препараты растительного происхождения, обладающие широким спектром воздействия на микроорганизмы, находящиеся в желудочно-кишечном тракте человека и животных. Наиболее часто упоминаются антимикробные, противовирусные, антигрибковые, иммуностимулирующие, противовоспалительные свойства фитопрепаратов. Фитобиотики повышают продуктивность животных и улучшают качество пищевых продуктов животного происхождения [1].

Несмотря на огромное количество данных о химическом составе растительного сырья, о профилях активности биологически активных соединений, разделение фитобиотиков про-

водят, например, по следующим признакам: травы, специи, эфирные масла, смолы, экстракты, получаемые с помощью неводных растворителей [2]. Разделение по неоднородным факторам, как и весьма неравномерное распределение информации по активности таких групп фитобиотиков, не обеспечивает понимания принципов создания смесей фитобиотиков. Составы смесей кормовых фитобиотиков, по-видимому, подбирают умозрительно или опытным путем.

В то же время современные механохимические технологии позволяют получать экологически безопасным и экономически эффективным способом порошковые растительные препараты, которые характеризуются повышенной концентрацией растворимых биологически активных веществ [3] и перспективны для пищевой промышленности и кормопроизводства [4].

Получили существенное развитие микробиологические методы анализа микробной заселенности организмов животных и человека, составлены тематические коллекции микроорганизмов, в том числе болезнетворных, характерных для животных и птицы, развиты экспериментальные методы определения влияния биологически активных веществ и препаратов на микроорганизмы.

Цель настоящей работы – определение профиля биологической активности некоторых современных механохимических препаратов, охарактеризованных по содержанию биологических веществ, возможности совмещения препаратов в смесях.

Материалы и методы

Препараты-фитобиотики готовились путем смешения и механохимической обработки смеси порошков растительного сырья и щелочи, в качестве которой использовался твердый карбонат натрия, обычно в количестве 5 мас.%. Содержание влаги в растительном сырье составляло 8–10 мас.%. В качестве механохимического реактора применяли планетарную мельницу-активатор АГО-2 разработки ИХТТМ СО РАН, режим обработки – расчетное ускорение воздействующих тел 200 м/с^2 , время обработки 2 мин, воздействующие тела – стальные шары диаметром 5 мм, весовое соотношение обрабатываемая смесь – шаровая загрузка – 1/20.

Виды использованного сырья отобраны в предварительных экспериментах из числа растений, пригодных для пищевого и фармацевтического использования. Критерием отбора было увеличение выхода водорастворимых веществ после механохимической обработки в воде не менее чем на 50 % по сравнению с необработанным сырьем. Применение карбоната натрия [5] обеспечивало повышение растворимости активных компонентов сырья во всех отобранных случаях.

Исследованы следующие образцы:

1. Зелень пихты + 5 % масс. Na_2CO_3 .
2. Гречневая лузга, измельченная.
3. Гречневая лузга + 5 % масс. Na_2CO_3 .
4. Трава рапса + 5 % масс. Na_2CO_3 .
5. Трава галега + 5 % масс. Na_2CO_3 .
6. Зеленый чай + рисовая шелуха + 5 % масс. Na_2CO_3 .
7. Комбинированный препарат (3 + 4 + 5 + 6).
8. Комбинированный препарат 1/4 (3 + 4 + 5 + 6), т. е. препарат 7 с уменьшенным в 4 раза количеством компонентов.

9. Биосиб-комби, препарат микробного происхождения, образец сравнения, производство «СИББИОФАРМ», г. Бердск Новосибирской области.

Определение общего количества растворимых веществ проводилось методом исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета водой, выпариванием и взвешиванием экстракта. Содержание наиболее активных, по литературным данным, веществ определялось для каждого исследуемого случая по известным методикам.

Зелень хвойных является одним из наиболее популярных фитобиотиков, используемым в течение длительного времени [6]. При механохимическом взаимодействии с карбонатом натрия получен препарат (1) (табл. 1), содержащий до 33 % растворимых веществ, доля активных тритерпеновых кислот в котором составила 1,2 % [7].

Гречневая лузга привлекает внимание как доступный источник меланинов – активных полифенольных веществ, в механохимических экстрактах (3), полученных с карбонатом натрия, их доля составляет до 15 % [8]. Препарат из измельченной гречневой лузги (2) включен для иллюстрации, насколько механохимическая активация увеличивает эффективность выделения меланинов. Анализ меланинов проводился по методике [9], отработанной для меланинов древесных грибов.

Трава рапса представляется в настоящее время перспективным источником кверцетина и его производных – относительно низкомолекулярных полифенолов, обладающих выраженным антиоксидантным действием (4) [10], содержание в исходном сырье составляет 0,38 %. Трава галега (галега восточная), введенная в культуру в качестве источника кормового белка, обладает перспективами применения в фармакологии, прежде всего по причине высокого содержания в ней растительных аналогов метформина [18] и карбоциклических сахаров (5).

Таблица 1. Общее содержание водорастворимых веществ и содержание действующих веществ в исследованных препаратах

Table 1. The content of water – soluble substances and the content of substances in the studied preparations

№	Образец, название	Общее содержание водорастворимых веществ, % масс.	Действующие вещества	Содержание, % масс.	Методика определения действующих веществ, ссылки
1	Зелень пихты + 5 % масс. Na_2CO_3	33	Тритерпен. кислоты	1,2	7
2	Гречневая лузга	5	Меланины	0,8	9
3	Гречневая лузга + 5 % масс. Na_2CO_3	14	Меланины	4,5	9
4	Трава рапса + 5 % масс. Na_2CO_3	30	Сумма флавоноидов (кверцетин)	0,38	17
5	Трава галега + 5 % масс. Na_2CO_3	34	Галегин	0,2	11
6	Зеленый чай + рисовая шелуха + 5 % масс. Na_2CO_3	30	Катехины зеленого чая	1,6	19
		30	Хелат кремния	0,002	13

Препарат «зеленый чай + рисовая шелуха» (6) привлекает внимание содержанием продуктов механохимического взаимодействия и низкомолекулярных полифенолов и аморфного диоксида кремния рисовой шелухи [12] – хелатных комплексов диоксида кремния и галлокатехинов чая, обладающих антибактериальным [13] и противовирусными свойствами [14]. Комбинированный препарат (7) представляет собой смесь указанных в табл. 1 фитобиотиков. В комбинированном препарате (8) содержание фитобиотиков в 4 раза меньше, чем в препарате (7). Препарат сравнения (9) предоставлен ПО «СИББИОФАРМ», г. Бердск Новосибирской области.

При проведении исследований антагонистической активности образцов руководствовались методиками, изложенными в ОФС.1.7.2.0012.15 «Производственные пробиотические штаммы и штаммы для контроля пробиотиков», ОФС.1.7.2.0001.15 «Безопасность пробиотиков в опытах *in vivo*» [15] и МУК 4.2.1890–04 «Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам» [16]. Метод основан на прямом определении основного количественного показателя – минимальной концентрации, подавляющей видимый рост исследуемого микроорганизма в бульонной культуре или на плотной среде. Заданные концентрации антибактериального препарата вносят в питательную среду, которую затем засевают культурой исследуемого микроорганизма и после инкубации оценивают наличие или отсутствие видимого роста.

В качестве тест-культур применяли музейные штаммы и полевые изоляты следующих микроорганизмов: *Salmonella typhimurium*, *Shigella sonnei*, *Escherichia coli*, *Pasteurella multocida*, *Yersinia pseudotuberculosis*, *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis*.

При работе с микроорганизмами использовали мясопептонный агар (МПА) производства ФБУН «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии» (г. Оболensk).

Обсуждение результатов

Результаты определения чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам – антагонистической активности представленных образцов приведены в табл. 2.

Положительные результаты сводятся к следующим:

- препарат (1) из зелени пихты активен в отношении *Salmonella typhimurium*, *Shigella sonnei*, *Pasteurella multocida*, *Yersinia pseudotuberculosis*, *Staphylococcus epidermidis*;
- препарат (3) из гречневой лузги – в отношении *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*;
- препарат (4) из травы рапса – *Salmonella typhimurium*, *Shigella sonnei*;
- препарат (5) из травы галеги – *Proteus vulgaris*;
- препарат (6) из зеленого чая и рисовой шелухи – *Pasteurella multocida*.

Сравнение активности образцов растительного происхождения (1) – (8) с активностью комбинированного образца, полученного микробиологическим синтезом (9), показывает, что фитопрепараты обладают высокой селективностью действия. Исследованные образцы (3) – (6) фитобиотиков активны по отношению к одному – трем видам микроорганизмов из исследованных десяти.

Таблица 2. Антагонистическая активность образцов фитобиотиков

Table 2. Antagonistic activity of the phytobiotic samples

№	Штамм	<i>Salmonella typhimurium</i>	<i>Shigella sonnei</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pasteurella multocida</i>	<i>Yersinia pseudotuberculosis</i>	<i>Streptococcus pyogenes</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Staphylococcus epidermidis</i>	<i>Proteus vulgaris</i>	<i>Proteus mirabilis</i>
1	Зелень пихты + 5 % Na ₂ CO ₃	+	+	-	+	-	-	+	+	-	-
2	Гречневая лузга	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	Гречневая лузга + 5 % Na ₂ CO ₃	+	-	+	-	-	-	+	-	-	-
4	Трава рапса + 5 % Na ₂ CO ₃	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Галега + 5 % Na ₂ CO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
6	Зеленый чай + рисовая шелуха + 5 % Na ₂ CO ₃	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
7	Комбинированный препарат (3 + 4 + 5 + 6)	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-
8	Комбинированный препарат 1/4 (3 + 4 + 5 + 6 + 7)	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-
9	Биосиб-комби	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-

Примечания:

- (+) – выраженный антагонизм; (–) – отсутствие антагонизма;
- водный раствор Na₂CO₃ в концентрации, вводимой с фитопрепаратами, активностью не обладает.

Образец (1) из зелени пихты подавляет развитие пяти видов микроорганизмов. Более широкий спектр подавляемых микроорганизмов может объясняться более сложным составом активных веществ в препарате, в частности, кроме активных тритерпеновых кислот в зелени хвойных присутствуют ароматические масла [1]. Среднее содержание масел в зелени пихты более 5 %, из них 30 % – борнилацетат.

Образец (7) представляет собой комбинированный из равных количеств образцов (3), (4), (5) и (6) фитопрепарат. Видно, что набор подавляемых им микроорганизмов – это обедненный суммарный список микроорганизмов, на которые воздействует каждый индивидуальный фитопрепарат, входящий в состав комбинированного фитопрепарата. Возможной причиной сокращения списка микроорганизмов является взаимодействие компонентов различного сырья между собой и превращение действующих веществ в неактивные химические формы.

Обнаруженный эффект аддитивного действия фитопрепаратов в смеси может быть в дальнейшем использован для обоснованного подхода к составлению комбинированных препаратов, который нужно использовать в конкретных случаях профилактики и терапии человека и животных. В последующем при расширении сведений о селективности воздействия фитопрепаратов и состава болезнетворных микроорганизмов, характерных для конкретного случая заболевания, может осуществляться подбор смесей фитопрепаратов для каждого заболевания.

Сравнение образцов (2) и (3) демонстрирует, что эффективность фитопрепаратов, полученных механохимической обработкой растительного сырья со специальным реагентом, выше

эффективности измельченного в тех же условиях растительного сырья. По-видимому, данный эффект определяется образованием в ходе обработки растворимых, в данном случае солевых, форм биологически активных веществ и повышением их экстрагируемости.

Сравнение образцов (7) и (8), отличающихся уменьшенным в 4 раза содержанием компонентов смеси, показывает, что такое снижение также приводит к уменьшению спектра подавляемых микроорганизмов, по-видимому, за счет понижения концентрации отдельных активных веществ ниже порога чувствительности.

Выводы

1. Из растительного сырья механохимической обработкой с твердой щелочью могут быть получены порошковые препараты, обладающие повышенной антибактериальной активностью по сравнению с исходным сырьем.
2. Исследованные фитопрепараты характеризуются селективным воздействием на один – три вида условно-патогенных микроорганизмов из исследованных десяти.
3. Препараты с активностью против определенных видов микроорганизмов могут получаться смешением фитопрепаратов из подходящих типов сырья.
4. Обнаруженный эффект аддитивного действия фитопрепаратов в смеси может быть в дальнейшем использован для составления смесей, которые нужно применять в конкретных случаях заболевания животных, для которых известны типы микроорганизмов, вызывающих заболевания.

Благодарности / Acknowledgments

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 16–13–10200).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № AAAA-A17–117030310279–0).

This study was supported by the Russian Science Foundation (project No. 16–13–10200).

The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (project № AAAA-A17–117030310279–0).

Список литературы / References

1. Gheisar M.M., Kim I.H. Phytobiotics in poultry and swine nutrition- a review 2018. Vol. 17(1), P. 92–99.
2. Багно О.А., Прохоров О.Н., Шевченко С.А., Шевченко А.И., Дядичкина Т.В. *Фитобиотики в кормлении сельскохозяйственных животных* 2018. Т. 53(4), С. 687–697. [Bagno O.A., Prokhorov O.N, Shevchenko S.A., Shevchenko A.I., Dyadichkina T.V. *Use of phytobiotics in farm animal feeding*. 2018. Vol. 53(4), P. 687–697. (in Russ.)]
3. Lomovsky O.I., Lomovsky I.O. Mechanochemically assisted extraction in *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry*. Ed. By N. Lebovka, E. Vorobiev, F. Chemat, NY – London: CRC Press 2012. Pp. 361–398.
4. Ломовский И.О., Ломовский О.И. Механохимический гидролиз биополимеров в технологиях пищевой промышленности и кормопроизводства. Обзор. *Химия в интересах устойчивого развития* 2019. Т. 27(3). С. 257–266. [Lomovsky I.O., Lomovsky O.I. Mechanochemical

hydrolysis of biopolymers in technologies of the food industry and feed production. Review. *Chemistry in Sustainable Development* 2019. Vol. 27(3). P. 257–266 (in Russ.)]

5. Lomovsky O.I., Lomovsky I.O., Orlov D.V. Mechanochemical solid acid/base reactions for obtaining biological active preparations and extracting plant materials. *Green Chemistry Letters and Reviews* 2017. Vol. 10(4), P. 171–185.

6. Табаков Н.А., Козина Е.А., Ки-Ю-Ан Н.А., Рябинина Л.А. Биологически активные добавки растительного происхождения в кормлении животных и птиц. *Кормление сельскохозяйственных животных и кормопроизводство* 2008. Т. 6, С. 50–55. [Tabakov N.A., Kozina E.A., Ki-Yu-An N.A., Ryabinina L.A. Biologically active additives of plant origin in animal and bird feeding. *Feeding farm animals and forage production* 2008. Vol. 6, P. 50–55 (in Russ.)].

7. Korolev K.G., Lomovskii O.I., Rozhanskaya O.A., Vasil'ev V.G. Mechanochemical preparation of water-soluble forms of triterpene acids. *Chemistry of Natural Compounds* 2003. Vol. 39(4), С. 366–372.

8. Мацейчик И.В., Корпачева С.М., Ломовский И.О., Серасутдинова К.Р. Перспективы использования продуктов переработки гречихи в качестве функциональных ингредиентов. *Продукты функционального и специализированного назначения* 2020. Т. 2(61), С. 53–57. [Matseychik I.V., Korpacheva S.M., Lomovsky I.O., Serasutdinova K.R. *Prospects for the use of products of buck wheat as functional ingredients* 2020. Vol. 2(61), P. 53–57 (in Russ.)]

9. Lomovsky O.I., Lomovsky I.O., Teplyakova N.V. The concentration of melan in powder materials obtained from white-rot fungi by mechanochemical method. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 2019. V. 479. № 1. 012010.

10. Съедин А.В. Фармакогностическое изучение рапса обыкновенного: автореф. дис. ... канд. фарм. наук: 14.04.02. Пятигорск., 2014. 24 с. [Sedin A.V. Pharmacognostic study of conventional rape: Autoref. dis. ... cand. Pharm. Sciences: 04.14.02. Pyatigorsk., 2014. 24 с. (in Russ.)] <http://medical-diss.com/medicina/farmakognosticheskoe-izuchenie-rapsa-obyknoven-nogo#ixzz6XVvk0ZWGd>

11. Pankrushina N.A., Salnikova O.I., Lomovsky O.I. Chemical constituent of *Galegaorientalis* produced by mechanochemical procedure. *Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies. The Book of Abstracts of the V Intern. Conf. 25–28 June 2018, Novosibirsk, Russia. Novosibirsk: IPC NSU*, 2018. 234 p., P. 69.

12. Trofimova E.G., Lomovsky O.I. The mechanism of mechanochemical interaction between amorphous silicon dioxide and pyrocatechol. *Silicon* 2020. P. 1–7. doi.org/10.1007/s12633-020-00444-y.

13. Shapolova E.G., Lomovskii O.I. Features of the mechanical treatment of rice husk for the performance of the solid-phase reaction of silicon dioxide with polyphenols. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 2016. Vol. 42(7). P. 93–98.

14. Shapolova E.G., Lomovskii O.I., Kazachinskaya E.I., Loktev V.B., Teplyakova T.V. Antiviral activity of SiO₂–polyphenol composites prepared mechanochemically from plant raw materials. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 2016. Vol. 50(9), С. 595–599.

15. Общая фармакопейная статья 1.7.2.0012.15 «Производственные пробиотические штаммы и штаммы для контроля пробиотиков» [Manufactured probiotic strains and probiotic control strains (in Russ.)] http://resource.rucml.ru/feml/pharmacopia/14_1/HTML/index.html.

16. Методические указания 4.2.1890–04 Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. *Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России 2004*. С. 91. [Determination of the sensitivity of microorganisms to antibacterial drugs. *Federal center for State Sanitary and Epidemiological Supervision of the Ministry of Health of Russia 2004*. P. 91. (in Russ.)]

17. Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья. *Химия растительного сырья 2004*. Т. 1, С. 47–52. [Lobanova A. A., Budaeva V. V., Sakovich G. V. Research of biologically active flavonoids in extracts from plant raw materials. *Chemistry of Plant Materials 2004*. Vol. 1, P. 47–52. (in Russ.)]

18. Raigond P., Kaundal B., Sood A., Shikha D., Som D., Brajesh S. Quantification of biguanide and related compounds (anti-diabetic) in vegetables and fruits. *Journal of Food Composition and Analysis 2018*. Vol. 74, P. 82–88.

19. Lomovsky I.O. Stability of green tea catechins in the solid phase and aqueous solutions. *Chemistry for Sustainable Development 2012*. Vol. 20(2), P. 215–220.

DOI: 10.17516/1998-2836-0220

УДК 544.1; 544.424

Inorganic Nitrile Halides in the Synthesis of Halogen-, Nitro- and Halogenated Nitro-Products

**Yulia Yu Miroshnichenko^{a,b},
Anna G. Yarkova^a, Irina A. Perederina^a,
Elena N. Tveryakova^a, Olga A. Golubina^{*a},
Elena A. Anisimova^a and Galina A. Zholobova^a**

*^aSiberian State Medical University
Tomsk, Russian Federation*

*^bTomsk Polytechnic University
Tomsk, Russian Federation*

Received 04.12.2020, received in revised form 01.02.2021, accepted 02.03.2021

Abstract. Inorganic nitrile halides have been studied theoretically by quantum-chemical approach and experimentally in the reactions of halogenation, nitration and nitro halogenation of aromatic compounds and alkynes. The generation of nitrile halides was eventually proved can be carried out using the iodine system (alkali metal halides) in the presence of alkali metal nitrates in an acetic acid medium. It has been found that the reaction can give the products of iodination, nitration, nitro halogenation, as well as products of cyclization, and oxidation depending on the nature of the halogen. To predict the products of reaction theoretical quantum-chemical calculations for intermediate particles – nitrile halides using the standard Gaussian-03 software package were carried out. The possibility of NO₂Hal formation was approved from quantum calculations. Furthermore the geometry of NO₂Hal particles and mechanism of their homo- or heterolytic decay were represented.

Keywords: nitrile halides, halogenation, nitration, nitro halogenation, quantum – chemical calculations, geometry of nitrile halides particles, thermodynamics data of nitrile halides.

Citation: Miroshnichenko Yu. Yu., Yarkova A. G., Perederina I. A., Tveryakova E. N., Golubina O. A., Anisimova E. A., Zholobova G. A. Inorganic nitrile halides in the synthesis of halogen-, nitro- and halogenated nitro-products, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 100-110. DOI: 10.17516/1998-2836-0220

Неорганические нитрилгалогениды в синтезе галоген-, нитро- и галогеннитропродуктов

Ю. Ю. Мирошниченко^{а,б}, А. Г. Яркова^а,
И. А. Передерина^а, Е. Н. Тверякова^а,
О. А. Голубина^а, Е. А. Анисимова^а, Г. А. Жолобова^а
^аСибирский государственный медицинский университет
Российская Федерация, Томск
^бТомский политехнический университет
Российская Федерация, Томск

Аннотация. Проведено теоретическое и экспериментальное изучение неорганических нитрилгалогенидов в реакциях галогенирования, нитрования и нитрогалогенирования аренов и алкинов. Показано, что при использовании системы $I_2(Hal^+)$ в присутствии нитратов щелочных металлов в среде уксусной кислоты возможно образование нитрилгалогенидов. В зависимости от природы галогенида получены продукты йодирования, нитрования, нитрогалогенирования, циклизации, окисления органических субстратов. Для осуществления направленного синтеза проведены теоретические квантово-химические расчеты промежуточных частиц – нитрилгалогенидов – с использованием стандартного пакета программ Gaussian-03. Расчет показал возможность образования частиц NO_2Hal , их геометрию и распад по гомо- или гетеролитическому механизму.

Ключевые слова: нитрилгалогениды, галогенирование, нитрование, нитрогалогенирование, квантово-химические расчеты, геометрия нитрилгалогенидов, термодинамические характеристики нитрилгалогенидов.

Цитирование: Мирошниченко, Ю. Ю. Неорганические нитрилгалогениды в синтезе галоген-, нитро- и галогеннитропродуктов / Ю. Ю. Мирошниченко, А. Г. Яркова, И. А. Передерина, Е. Н. Тверякова, О. А. Голубина, Е. А. Анисимова, Г. А. Жолобова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 100-110. DOI: 10.17516/1998-2836-0220

Введение

Нитрилгалогениды представляют интерес для синтеза, так как являются потенциальными галогенирующими, нитрующими и нитрогалогенирующими реагентами. Нитрилгалогениды, галогениды нитрония – общепринятые тривиальные названия молекул NO_2F , NO_2Cl , NO_2Br , NO_2I .

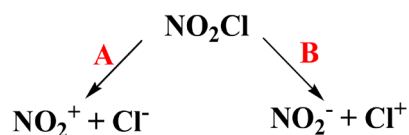
Соединения NO_2F , NO_2Cl , NO_2Br известны как индивидуальные вещества. Образование NO_2I в растворе ранее не было доказано, хотя исключить появление этой реакционноспособной частицы в равновесных концентрациях в растворе *in situ* невозможно.

Нитрилхлорид как реагент наиболее доступен, его получают при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с азотистой кислотой с высоким выходом. В последнее время нитрилхлорид получают из хлортриметилсилана и ацетилнитрата [1–4]. Получение нитрилфторида

по реакции фтора с N_2O_4 затруднено, требует специального аппаратного оснащения и строгих мер соблюдения безопасности при работе с газами. Фтористый нитрил можно получить в реакции SF_5OF с NO_2 , а также путем фторирования нитритов щелочных металлов или разложением при 200°C фторнитрильных солей бора (кремния) в присутствии фтористого никеля. Образование NO_2Br в реакции NO_2Cl с NaBr было зафиксировано с помощью ИК-спектров [5]. Получение NO_2Br происходит по реакции N_2O_5 и раствора NaBr с высокой концентрацией бромид-ионов, тогда как при низких концентрациях бромида реакция не идет. Образование нитрилбромида предполагают и в системах $\text{NO}_2 - \text{Br}_2$ и $\text{MeNO}_2 - \text{KBr}$ в CF_3COOH (Me – щелочные и щелочноземельные металлы). Образование нитрилйодида не исключают в системах $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{I}_2$, $\text{AgNO}_2 - \text{I}_2$, $\text{NaNO}_2 - \text{I}_2$ в этилацетате с водой и этиленгликолем, $\text{NaNO}_3 - \text{I}_2$ (KI) в уксусной кислоте [6].

Нитрилгалогениды применяют для функционализации органических соединений. Например, фтористый нитрил реагирует с перфторкетонами, образуя соответствующие нитраты. В работе [7] показано, что реакция EtOH с NO_2F в безводном MeCN в присутствии KF приводит к образованию этилнитрата с высоким выходом. Этот метод использовали для получения нитратов замещенных спиртов алифатического ряда. Таким образом, в этих работах доказано, что с органическими веществами нитрилфторид проявляет нитрующую активность.

Известно, что распад нитрилхлорида зависит от условий протекания реакции; так, при взаимодействии фенилацетилена и хлористого нитрила получают дихлорпроизводное и хлорнитропроизводное этилена. Присоединение протекает по свободнорадикальному механизму, но не исключена возможность ионного присоединения. Диссоциация нитрилхлорида может проходить в двух направлениях в зависимости от типа растворителя. По пути (A) в неполярных растворителях, а по пути (B) – в полярных:



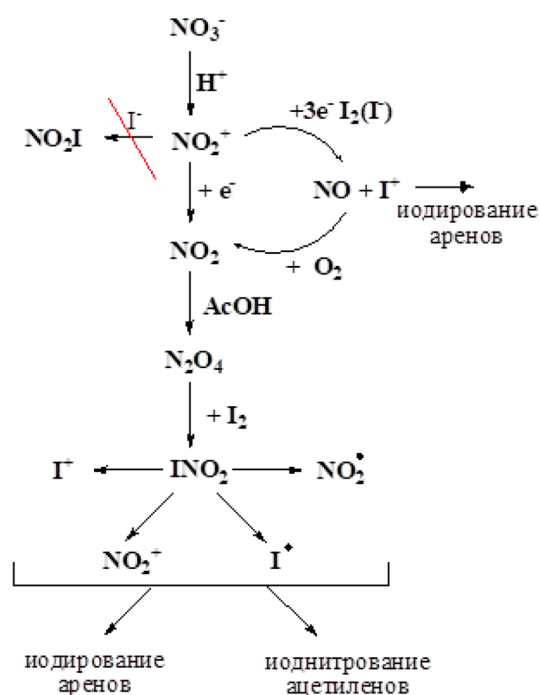
При присоединении NO_2Cl к непредельным соединениям в полярных нуклеофильных растворителях реализуется ионный механизм (B). Таким образом, нитрилхлорид является чувствительным реагентом не только к условиям проведения реакции, но и к природе субстрата. Так, например, в реакции ароматических соединений с $\text{MeCl}/\text{MeNO}_3$ в трифторуксусной кислоте при добавлении воды доминирующей реакцией является хлорирование, тогда как без добавок H_2O единственным продуктом является нитропроизводное. Влияние природы субстрата показано в работе [8], в которой данная закономерность подтверждена и с нитрилбромидом. Образующийся *in situ* нитрилбромид с ароматическими соединениями, содержащими сильно дезактивированные группы, вступает в реакцию бромирования, а с умеренно дезактивированными группами преобладает реакция нитрования. В работах [9, 10] подтверждена возможность образования нитрилфторида, нитрилхлорида, нитрилбромида. Авторы делают вывод на основании термодинамического расчета свободной энергии Гиббса процесса диссоциации с учетом анализа относительной (локальной) электрофильности нитрилгалогенидов и устанавливают

зависимость электрофильной галогенирующей способности нитрилгалогенидов в ряду $\text{NO}_2\text{Br} > \text{NO}_2\text{Cl} > \text{NO}_2\text{F}$. Показано, что нитрилфторид наиболее подходящий реагент для проведения реакции нитрования с ароматическими субстратами.

Нитрилиодид – интермедиат, предположительно образующийся в системах $\text{AgNO}_2\text{--I}_2$, $\text{I}_2\text{--NO}_3^-$ – CF_3COOH , $\text{I}_2\text{--NO}_3^-$ – CH_3COOH , $\text{I}_2\text{--HNO}_2$ – AcOH – HClO_4 , $\text{KI--HNO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--I}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--O}_2$ [2, 11], в реакциях с ароматическими субстратами проявляет иодирующую активность. Основными продуктами в этих реакциях были йодарены.

В работе [3] с производными алкенов в системе $\text{NaNO}_2\text{--KI--Oxone}$ были получены нитроалкены. Отмечено влияние заместителей на выход продуктов. Так, производные стирола, содержащие электронодонорные группы, реагируют в системе $\text{NaNO}_2\text{--KI--Oxone}$ с высокими выходами в отличие от субстратов с электроноакцепторными группами. В работе [4] предложена система $\text{I}_2\text{--tBuONO}_2\text{--THF}$ для дифункционализации алкинов, в этих реакциях получают иоднитропроизводные алкенов.

Нами были проведены исследования, в которых система нитраты щелочных металлов / I_2 (KI) в уксусной кислоте проявляет йоднитрующую способность по отношению к алкинам [6]. Данная система показала возможность строго направленного одnoreакторного йоднитрования кратных связей производных ацетилена. Кроме того, предложена схема механизма йодирования аренов и йоднитрования непредельных углеводородов, включающая цикл окислительно-восстановительных реакций между йодом (йодидом) и нитрат-ионом в уксусной кислоте с образованием нитрилйодида:



В случае алкенов реакция протекает с образованием нитросоединений из промежуточных йоднитроалканов, тогда как при йоднитровании алкинов выделены с высокими выходами иоднитроалкены.

Результаты и обсуждение

Предложенная система нитраты щелочных металлов / I₂ (KI) в уксусной кислоте является доступной и безопасной в органическом синтезе. Для изучения механизма реакций и экспериментального подтверждения образования нитрилгалогенидов *in situ* мы заменили йодид в изучаемой системе на другие галогениды (фторид-, хлорид-, бромид-) и провели реакции с 9-метилкарбазолом, так как данное соединение обладает повышенной активностью в реакциях электрофильного замещения. При использовании в системе NO₃⁻/HAc йода основным продуктом реакции был 3,6-диод-9-метилкарбазол с высоким выходом. А при использовании йодида или бромида выделяли смесь продуктов галогенирования и нитрования. С фторидом или хлоридом в изучаемой системе были выделены только продукты нитрования. На основании полученных данных предположили образование нитрилгалогенидов в этих системах и их разную диссоциацию.

Для подтверждения механизма образования нитрилгалогенидов и доказательства влияния природы добавленных галогенидов (или йода) в системе NO₃⁻/HAc при 85 °С экспериментально определили концентрацию оксида азота (IV) (табл. 1). Для этого использовали стандартную методику улавливания газа (NO₂) пленочным хемосорбентом и фотометрическое определение NO₂⁻-аниона.

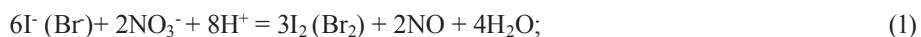
Таблица 1. Количественное определение NO₂ в системе I₂ (или Hal⁻)* / NO₃⁻ в HAc

Table 1. Quantitative determination of NO₂ in the I₂ (or Hal⁻)* / NO₃⁻ system in HAc

Реагент NO ₃ ⁻ /HAc	Время реакции, ч	Оптическая плотность, D	C, мг/л	n, ммоль
-	1	0,12	0,021	0,04
-	5	0,44	0,176	0,33
KI	1	0,67	0,26	0,53
KBr	1	0,7	0,28	0,57
KCl	1	0,051	0,04	0,008
NaF	1	0,097	0,097	0,019
I ₂	1	0,5	0,19	0,38
I ₂	5	1,5	0,63	1,26

*Hal = F, Cl, Br, I.

Обнаружили, что природа галогенида определяет количество образующегося в системе NO₂. Наиболее вероятный путь образования нитрилиодида и нитрилбромида протекает через ряд окислительно-восстановительных реакций:



Окислительно-восстановительные реакции (1) и (2) известны и термодинамически возможны с большими отрицательными значениями изменения свободной энергии Гиббса.

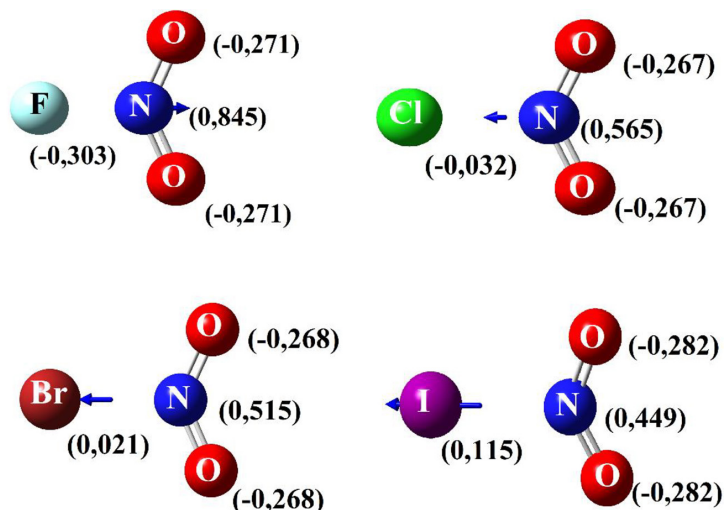
При использовании йода, йодидов или бромидов выделяется оксид азота (IV) значительно больше, чем при использовании хлоридов или фторидов щелочных металлов (табл. 1) из-за отсутствия окислительно-восстановительных взаимодействий между хлорид-ионами, фторид-ионами и нитратами щелочных металлов в кислой среде. Энергия Гиббса этих реакций имеет положительные значения. Однако может происходить реакция $X^- + NO_2^+ \rightarrow XNO_2$ по пути ионного связывания. Известно [8], что нитрилхлорид и нитрилфторид являются стабильными частицами. Тогда как нитрильбромид и нитрильйодид существуют в равновесии с Br_2 или I_2 и NO_2 . Мы проверили растворимость солей галогенидов щелочных металлов в уксусной кислоте, для этого растворили 1 ммоль галогенида в 5 мл уксусной кислоты и нагрели до 85 °С. Экспериментальные данные растворимости солей (KI, KBr, KCl, NaF) в уксусной кислоте имеют близкие значения (от 0,175 до 0,190 моль/л), а количество NO_2 в зависимости от того, какой в реакционной системе галогенид, резко меняется. Следовательно, наше предположение о том, что образование нитрилфторида и нитрилхлорида идет по пути ионного связывания галогенида и нитроний-катиона не исключает образования нитрилгалогенидов в изучаемых нами системах.

Для анализа строения и реакционной способности ряда нитрилгалогенидов $HalNO_2$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) проведен квантово-химический расчет с использованием стандартного пакета программ *Gaussian-03*. Для проведения теоретических исследований применили метод функционала плотности (DFT) B3LYP с полноэлектронным базисным набором DGDZVP [12, 13]. Данный метод широко используется в последние годы для расчетов соединений, содержащих атомы V периода, включая йод. Метод позволяет получить точные результаты в предсказании геометрических и термодинамических характеристик [14, 15]. Для изучения природы связей в молекулах нитрилгалогенидов использовали приближение натуральных орбиталей связи (NBO).

Модели рассчитанных молекул были полностью оптимизированы, а отсутствие мнимых частот колебаний подтверждает их стационарный характер. Расчеты геометрии и термодинамических величин в растворе проведены вышеуказанными методами с использованием модели поляризованного континуума (PCM) [16], в качестве растворителя был выбран ацетонитрил, близкий по полярности к уксусной кислоте. Энергии рассчитанных соединений скорректированы с учетом нулевой колебательной энергии (ZPVE) и приведены к стандартным условиям (298,15 К, 1 атм) с использованием термической поправки к энтальпии и свободной энергии.

На основании проведенных квантово-химических расчетов построены модели молекул нитрилгалогенидов (рис. 1, табл. 2), определено распределение зарядов NBO и направление вектора дипольного момента. Длина связи $Hal-N$ в ряду галогенов ($F - Cl - Br - I$) закономерно увеличивается, а индекс Виберга, который показывает кратность связи, уменьшается. Значит, среди нитрилгалогенидов связь $I - N$ наименее прочная и более склонна к разрыву.

Дефицит электронной плотности на атоме галогена в соединениях $HalNO_2$ растет при переходе от фтора к йоду в соответствии с электроотрицательностью атомов галогенов, а положительный заряд на атоме азота нитрогруппы снижается. Электронная плотность связи $F - N$ в молекуле FNO_2 сильно смещена к атому фтора и дает возможность использования нитрилфторида в качестве нитрующего реагента [13].

Рис. 1. Модели молекул NO₂Hal, оптимизированных методом B3LYP/dgdzvpFig. 1. Models of NO₂Hal molecules optimized by the B3LYP/dgdzvp methodТаблица 2. Геометрия молекул NO₂HalTable 2. Geometry of NO₂Hal molecules

Hal	μ	l, нм	q _{NBO} Hal	q _{NBO} N	Δq	ω(Hal)	ω(N)	w N-Hal
						%		
F	-0,5014	1,478	-0,303	0,845	1,148	61,8	38,2	0,6853
Cl	0,2899	1,900	-0,032	0,565	0,597	44,1	55,9	0,6969
Br	0,6442	2,067	0,021	0,515	0,494	40,4	59,6	0,6612
I	1,3373	2,286	0,115	0,449	0,334	34,8	65,2	0,6295

Примечание: μ – дипольный момент молекулы; l – длина связи Hal-N, нм; w – индекс Виберга связи Hal-N; q_{NBO} – заряд на атоме атоме, рассчитанный NBO; ω – распределение (доля) электронной плотности связи Hal-N, %

Связи Cl – N и Br – N наименее полярны среди нитрилгалогенидов с незначительным смещением электронной плотности (ω , %) к атому азота (табл. 2), что позволяет использовать их не только как ионные, но и как радикальные реагенты в органическом синтезе. В молекуле INO₂ электронная плотность связи I – N сильно смещена к нитрогруппе, поэтому йод может выступать в качестве электрофила.

Для нитрилгалогенидов выполнены расчеты термодинамических параметров гомолиза и гетеролиза связей Hal-N в нитрилгалогенидах методом B3LYP/dgdzvp, данные которых приведены в табл. 3.

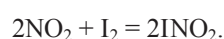
Из термодинамических расчетов гомолиза и гетеролиза нитрилгалогенидов следует, что легче всего разрывается связь в нитрилйодиде. Очевидно, связь I – N в молекуле нитрилйодида поляризуется с образованием I⁺ под влиянием субстратов с выраженным нуклеофильным характером (карбазол, анизол и т. п.). А для непредельных соединений наиболее термодинамически выгоден радикальный распад с образованием частиц I• и •NO₂ (табл. 3).

Таблица 3. Термодинамические параметры гомолиза и гетеролиза NO_2Hal (метод B3LYP/dgdzvp)Table 3. Thermodynamics parameters of NO_2Hal homolysis and heterolysis (B3LYP/dgdzvp method)

Hal	$\Delta G,$	$\Delta H,$	ΔS кал/моль·К	ΔG раствор, ккал/моль
	ккал/моль			
Гомолиз $\text{Hal-NO}_2 \rightarrow \text{Hal}^\bullet + \text{NO}_2^\bullet$				
F	43	51	30	45
Cl	22	30	29	23
Br	17	25	28	18
I	11	19	28	13
Гетеролиз $\text{Hal-NO}_2 \rightarrow \text{Hal}^+ + \text{NO}_2^-$				
F	=	=	=	=
Cl	262	270	27	188
Br	256	234	26	156
I	183	191	26	118
Гетеролиз $\text{Hal-NO}_2 \rightarrow \text{Hal}^- + \text{NO}_2^+$				
F	147	151	15	63
Cl	122	114	14	41
Br	104	109	14	42
I	100	105	13	44

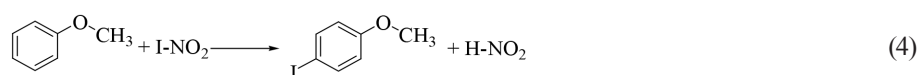
Изучив термодинамику процессов диссоциации нитрилгалогенидов, установили, что электрофильная галогенирующая активность уменьшается в ряду нитрилгалогенидов от Cl к I, а свободнорадикальная реакционная способность возрастает от $\text{FNO}_2 < \text{ClNO}_2 < \text{BrNO}_2 < \text{INO}_2$. Квантово-химические расчеты позволили подтвердить схему механизма йодирования аренов и йоднитрования непредельных углеводородов и объяснить разную природу продуктов в реакциях с нитрильйодидом, а также уточнить схемы механизмов реакций галогенирования аренов и йоднитрования производных алкинов.

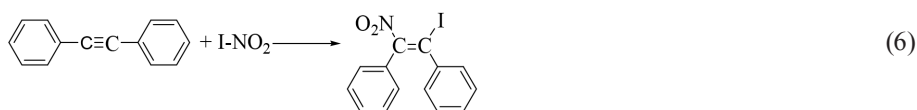
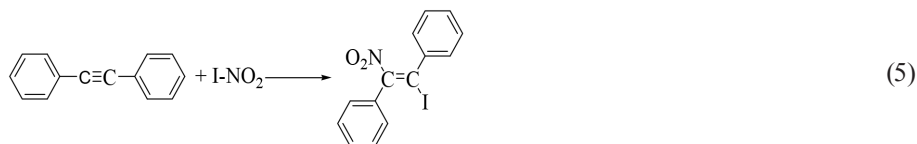
Для этого мы рассчитали термодинамические характеристики реакции (3):



Определили, что свободная энергия Гиббса реакции в растворе равна +11 ккал/моль, а энтальпия +1 ккал/моль, что подтверждает равновесный характер реакции (3). Дальнейший распад нитрильйодида зависит от природы субстрата; так, с ароматическими соединениями идет образование I^+ , а в реакциях с производными алкинов образуются радикальные частицы.

Для реакций взаимодействия нитрильйодида с анизолом с образованием п-йоданизола (реакция 4), а также реакции взаимодействия нитрильйодида с дифенилацетиленом (реакции 5 и 6) получили значения свободной энергии Гиббса, энтропии и энтальпии (табл. 4).





Квантово-химический расчет термодинамики реакций нитрилйодида с аренами и алкина-ми показывает возможность получения основных продуктов йодирования аренов или двойной функционализации алкинов.

При стандартных условиях свободная энергия Гиббса изучаемых реакций (4–6) (табл. 4) близка к нулю, что указывает на состояния химического равновесия. При комнат-

Таблица 4. Значения ΔG , ΔH , ΔS для реакций (4–6)

Table 4. Values ΔG , ΔH , ΔS for reactions (4–6)

Реакция	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG_{p-p}
	ккал/моль		ккал/моль*К	ккал/моль
(4)	-3	-2	-1	-6
(5)	-11	-25	-46	-12
(6)	-10	-25	-49	-13

ной температуре изучаемые реакции практически не протекают, для образования продуктов необходимо нагревание от 60 до 85 °С. При температуре 85 °С получены п-йоданизол (реакция 4) с выходом 92 %. Выходы продуктов составили в реакции (5) Е – йоднитростильбена 44 %, а в реакции (6) Z – йоднитростильбена 12 %.

Вывод

Экспериментально и теоретически доказано образование нитрилйодида в системах I_2 (или I^-) / нитраты щелочных металлов в уксусной кислоте. Установлено, что образующийся нитрилйодид обладает йодирующей способностью по отношению к ароматическим соединениям.

Квантово-химическим расчетом подтвержден механизм получения нитрилгалогенидов. Изучены химические свойства, установлена возможность их распада по гомо- и гетеролитическому пути в зависимости от условий реакции и природы субстрата.

Составлен сравнительный ряд электрофильной галогенирующей активности нитрилгалогенидов по отношению к аренам и свободнорадикальной реакционной способности по отношению к алкинам.

Полученные теоретические и экспериментальные данные позволят прогнозировать поведение неорганических нитрилгалогенидов в заданной реакционной массе, что даст возмож-

ность вести направленный синтез при получении продуктов галогенирования, нитрования или двойной функционализации – галогеннитрования.

Список литературы / References

1. Abdulkarim H.A. Mohammed, Nagendrappa G. Generation of nitryl chloride from chlorotrimethylsilane-acetyl nitrate reaction: A one-pot preparation of gem-chloronitro compounds from oximes. *Journal Chemical Sciences* 2010. Vol. 122 (4), P. 571–577.
2. Prebil R., Stavber S. Aerobic oxidative α -iodination of carbonyl compounds using molecular iodine activated by a nitrate-based catalytic system. *Tetrahedron* 2014, Vol. 55 (41), P. 5643–5647.
3. Hlekhlai S., Samakkanad N., Sawangphon T., Pohmakotr M., Reutrakul V., Soorukram D., Jaipetch T., Kurakkan C. Oxone/KI-Mediated Nitration of Alkenes and Alkynes: Synthesis of Nitro- and β -Iodonitro-Substituted Alkenes. *European journal of organic chemistry* 2014, Vol. 33, P. 7433–7442.
4. Fan Yu., Zhou B., Chen K., Wang B., Li X., X. Xu A Facile Synthesis of β -Iodonitro Alkenes via Iodonitration of Alkynes with *tert*-Butyl Nitrite and Iodine. *Synlett* 2017. Vol. 28 (13), P. 1657–1659.
5. Mitroo D., Gill T., Haas S., Pratt K. A., Gaston C.J. ClNO₂ Production from N₂O₅ Uptake on Saline Playa Dusts: New Insights into Potential Inland Sources of ClNO₂. *Environmental Science and Technology* 2019. Vol.53 (13), P. 7442–7452.
6. Yusubov M. S., Perederina I. A., Kulmanakova Yu. Y., Filimonov V.D., Chi K.-W. Reactions of alkynes with iodine and potassium iodide in acetic acid in the presence of nitrates simple synthesis of 1-iodo-2-nitroalkenes. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 1999. Vol. 35 (9), P. 1264–1272.
7. Федоров Б.С., Еременко Л. Т. Нитрование спиртов фтористым нитрилом. *Изв. АН. Серия хим.* 1997. № 5. С. 1059–1060. [Fedorov B.S., Eremenko L. T. Nitration of alcohols fluorinated nitrile. *Izv. AN. Seriya khim.* 1997. № 5, P. 1059–1060. (In Russ.)]
8. Cherpakov A.V., Makhonkov D. I., Rodmin M. A., Beletskaya I. P. Catalytic and stoichiometric bromination of aromatic compounds in aqueous trifluoroacetic acid in the presence of nitrogen-containing dyes. *Journal of Organic Chemistry* 1988. Vol. 24(2), P. 248–255.
9. Крылов Е.Н., Цветкова Д. В. Теоретический анализ активности нитроний-галогенидов в реакциях ароматического нитрования и галогенирования. *Вестник Ивановского государственного университета. Серия: Естественные, общественные науки* 2017. № 2. С. 54–62. [Krylov E. N., Tsvetkova D. V. Theoretical analysis of the activity of nitronium halides in the reactions of aromatic nitration and halogenation. *Bulletin of Ivanovo state University. Series: Natural and social Sciences* 2017. N2, P. 54–62. (In Russ.)]
10. Peterson K.A., Francisco J.S. An ab initio investigation of the ground and low-lying singlet and triplet electronic states of XNO₂ and XONO (X = Cl, Br, and I). *Journal of Chemical Physics* 2014. Vol. 140 (4).
11. Suo C., Xiaowei Z., Hui Z., Xiaohong G., Xiangguo H. Switchable Synthesis of Iodoalkynes and Diiodoalkenes from Terminal Alkynes. *Chinese Journal Organic Chemistry* 2018. Vol. 38(5), P. 1172–1176.
12. Parra R.D. Metal-ion binding via a cyclic network of intramolecular halogen-bonded interactions: a theoretical study. *Molecular Physics. An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 2016. Vol. 114(9), P. 1495–1493.

13. Yurieva A. G., Poleshchuk O. Kh., Filimonov V. D. Comparative analysis of a full-electron basis set and pseudopotential for the iodine atom in DFT quantum-chemical calculations of iodine-containing compounds. *Journal of structural chemistry* 2008. Vol. 49(3), P. 548–552.

14. Зверева М.Н., Полещук О.Х., Яркова А.Г., Долгушина Л.В., Горностаев Л.М. Исследование механизма реакции аминирования методом функционала плотности. *Современные наукоемкие технологии* 2010. № 6. С. 7–15. [Zvereva M. N., Poleshchuk O. H., Yarkova A. G., Dolgushina L. V., Gornostaev L. M. Investigation of the mechanism of the amination reaction by the density functional method. *Sovremennye naukoymkie tekhnologii* 2010. № 6, P. 7–15. (In Russ.)]

15. Андриенко О.С., Гусев А.Л., Егоров Н.Б., Жерин И.И., Казарян М.А., Обмуч К.В., Полещук О.Х. Исследование свойств изотопов серы методами колебательной спектроскопии и квантовой химии. *Альтернативная энергетика и экология* 2013. № 5–1, С. 75–81. [Andrienko O. S., Gusev A. L., Egorov N. B., Zherin I. I., Kazaryan M. A., Obmuch K. V., Poleshchuk O. H. Investigation of the properties of sulfur isotopes by vibrational spectroscopy and quantum chemistry. *Alt'ernativnaya energetika i ekologiya* 2013. № 5–1, P. 75–81. (In Russ.)].

16. Solimannejad M., Ramezan V., Trujillo C., Alkorta I., Sánchez-Sanz G., Elguero J., Competition and Interplay between σ -Hole and π -Hole Interactions: A Computational Study of 1:1 and 1:2 Complexes of Nitryl Halides (O_2NX) with Ammonia. *Journal of Physical Chemistry* 2012, Vol. 116 (21), P. 5199–5206.

DOI: 10.17516/1998-2836-0221

УДК 678:504.064.4

Biodegradation of Polyvinyl Alcohol-Based Binary Composites

**Lubov N. Studenikina, Vladimir I. Korchagin,
Lubov V. Popova* and Pavel N. Savvin**
*Voronezh State University of Engineering Technologies
Voronezh, Russian Federation*

Received 16.12.2020, received in revised form 17.01.2021, accepted 12.03.2021

Abstract. The behavior of binary composites (BC) containing polyvinyl alcohol (PVA-1799) and various amounts of microcellulose (MC) in water and biochemical media (soil, compost, water-silt mixture) is studied. The results of the experiment emphasize the complex nature of the biodegradation of the studied composites under natural conditions. Introduction of microcellulose into the polymer matrix of PVA about 60 vol.% is accompanied by the formation of a porous structure that promotes the penetration of water and components of biochemical media into the volume of the material. At the same time, the uniform distribution of the MC fibers creates the effect of a reinforcing filler and allows you to maintain strength even with prolonged soaking of the BC. The achievement of «zero» strength at exposure in water is observed after 2 days, 14 days, 2 months. for BC with a content of MC 0, 80–60, 40–10 vol.%, respectively. After 6 months of incubation in the soil environment, the index of destruction of composites was 0.89, 0.87, 0.95, 0.96 with a degree of filling with microcellulose of 10, 20, 40, 80 vol.%, respectively, while there was a lack of fragmentation of the samples. A method of computer colorimetry in the dynamics of biodegradation of polysaccharide-filled thermoplastics is proposed to assess the degree of penetration of components of biochemical media into the volume of the material.

Keywords: biodegradation, binary composites, polyvinyl alcohol, microcellulose, composting, environment, biodegradation standards.

Citation: Studenikina L. N., Korchagin V. I., Popova L. V., Savvin P. N. Biodegradation of polyvinyl alcohol-based binary composites, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 111-119. DOI: 10.17516/1998-2836-0221

Биодеградация бинарных композитов на основе поливинилового спирта

Л. Н. Студеникина, В. И. Корчагин,
Л. В. Попова, П. Н. Саввин

*Воронежский государственный университет
инженерных технологий
Российская Федерация, Воронеж*

Аннотация. Исследовано поведение бинарных композитов (БК), включающих поливиниловый спирт (ПВС) марки 1799, с различным содержанием микроцеллюлозы (МЦ) в воде и биохимических средах: почве, компосте, водно-иловой смеси. Результаты эксперимента подчеркивают сложный характер биодеградации исследуемых БК в естественных условиях. Введение МЦ порядка 60 об. % в полимерную матрицу ПВС сопровождается образованием пористой структуры, способствующей проникновению воды и компонентов биохимических сред в объем материала, при этом равномерное распределение волокон МЦ создает эффект армирующего наполнителя и позволяет сохранять прочность даже при длительном вымачивании БК. Достижение «нулевой» прочности (т. е. такое состояние образца, которое не позволяет провести испытание, так как материал разрушается в руках) при экспозиции в воде наблюдается через 2 сут, 14 сут, 2 мес. для БК с содержанием МЦ 0, 80–60, 40–10 об. % соответственно. Через 6 месяцев инкубации в почвенной среде индекс деструкции БК составил 0.89, 0.87, 0.95, 0.96 при степени наполнения 10, 20, 40, 80 об. % соответственно, при этом наблюдалось отсутствие фрагментации образцов. Предложен метод компьютерной цветометрии в динамике процесса биодеградации наполненных полисахаридами термопластов для оценки степени проникновения компонентов биохимических сред в объем материала.

Ключевые слова: биодеградация, бинарные композиты, поливиниловый спирт, микроцеллюлоза, компостирование, окружающая среда, стандарты биоразложения.

Цитирование: Студеникина, Л. Н. Биодеградация бинарных композитов на основе поливинилового спирта / Л. Н. Студеникина, В. И. Корчагин, Л. В. Попова, П. Н. Саввин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 111-119. DOI: 10.17516/1998-2836-0221

Снижение негативного воздействия на окружающую среду (ОС) пластиковых отходов является одной из приоритетных экологических задач XXI века. Замена неликвидных при вторпереработке пластиков на биоразлагаемые (компостируемые) аналоги позволит решить проблему их утилизации путем совместной переработки с органическими фракциями отходов с получением целевых продуктов (компостов, почвогрунтов и пр.).

Актуальным направлением исследований в области создания и переработки биоразлагаемых полимерных материалов является разработка компостируемых композитов с требуемыми эксплуатационными свойствами при высоких технико-экономических показателях производства, что требует изучения степени влияния технологических факторов

на структурообразование и физико-механические характеристики с учетом биodeградации в природных средах. Не менее важная проблема – анализ корреляции методов оценки биodeградации (лабораторных и натуральных, прямых и косвенных).

Технологии получения биоразлагаемых полимеров развиваются уже более 20 лет, однако такие компостируемые пластики, как полилактид, полигидроксибутират и прочие продукты микробиологического синтеза, а также сшитые природные полимеры (полисахариды, белки), до сих пор не получили массового распространения из-за высокой стоимости и сложности получения. Бинарные композиты (БК) на основе синтетических термопластов более привлекательны с технико-экономической точки зрения, но ключевым фактором эффективности их использования признана способность полимерной матрицы к биodeградации.

Одним из немногих синтетических термопластов, способных к биodeградации, является поливиниловый спирт (ПВС), который включен в перечень биоразлагаемых пластиков по ГОСТ Р 57432–2017 и стоимость которого в несколько раз ниже, чем у биоразлагаемых полимеров микробиологического происхождения. Широкое использование ПВС ограничено низкой влагостойкостью и стабильностью эксплуатационных свойств.

В качестве полимерной матрицы БК представляет интерес ПВС с высокой молекулярной массой ($10^5 \div 10^6$) и низким содержанием винилацетатных групп (не более 1,0 масс. %), например, марки 1799, что способствует водостойкости и более высокой температуре размягчения, так как наличие ацетильных групп в виде короткоцепочечных ответвлений снижает кристалличность полимеров и, как следствие, физико-химические и прочностные показатели.

Перспективность применения композитов на основе ПВС и полисахаридов (ПС) отмечают многие исследователи [1–5], при этом в качестве дисперсной фазы целесообразно использовать крахмал или целлюлозу как наиболее доступные и способные к биodeградации. Применение микроцеллюлозы (МЦ) с размером частиц до 200 мкм в полимерных композициях в отличие от порошковой целлюлозы, размер частиц которой достигает 2000 мкм, имеет ряд преимуществ: возможность формования тонкостенных изделий и пленок, повышение прочностных показателей материала и пр. [6].

Модификация ПВС наполнителями и добавками изменяет структуру макромолекул, в частности, стереорегулярность и связанную с ней кристалличность [7], а «сшивка» макромолекул ПВС при технологической обработке может приводить к снижению растворимости и диффузии ферментов в материал [8], что снижает скорость биodeградации.

Процессы биодеструкции ПВС исследованы в работах [9–13], полученные результаты свидетельствуют о сложном характере деградации данного полимера в ОС. Исследования влияния стереорегулярности ПВС на его биodeградируемость в присутствии бактерии-деструктора *Pseudomonas* sp. (по показателю снижения общего органического углерода (ТОС) в культуре PVA) показали, что изотактический ПВС (i-PVA), имеющий ряд длинных мезопоследовательностей, восприимчив к биodeградации, а ПВС с высокой синдиотактичностью (s-PVA) – нет [13].

В настоящее время разработано большое количество методов оценки биодеструкции полимерных материалов, отличающихся продолжительностью, уровнем регламентации, определяемым параметром биоразлагаемости и т. д. Натурные методы, несмотря на их длительность и трудоемкость, позволяют получить наиболее достоверные данные о кинетике и механизме биодеструкции материалов, чем лабораторные, так как позволяют одновременно подвергать

материалы всему комплексу внешних воздействий окружающей среды. Недостаток натуральных испытаний состоит в том, что в естественной среде происходит непрерывное изменение ее химического и микробиологического состава, температуры, влажности, кислотности, условий аэрирования и т. д., что создает трудности в интерпретации результатов [14].

Следует отметить, что при проведении и лабораторных, и натуральных испытаний возникает проблема количественной оценки степени биоповреждений, ибо не всегда возможно с допустимой степенью погрешности оценить изменение физических показателей материала, а визуальная характеристика может быть весьма субъективной.

Цель работы: оценка влияния биохимических воздействий на бинарные композиты, предназначенные для изготовления компостируемых упаковочных материалов, включающие поливиниловый спирт с высокой молекулярной массой ($10^5 \div 10^6$) и низким содержанием остаточных ацетатных групп, в зависимости от содержания микроцеллюлозы.

В качестве объектов исследования были выбраны БК в виде пластин 5×10 см и толщиной $200 \div 800$ мкм (в зависимости от степени наполнения), полученные с использованием ПВС марки 1799 и МЦ марки Filtracell при содержании от 10 до 80 % (об.) БК изготавливали методом жидкофазного наполнения р-раПВС (5 %) и тонкодисперсной МЦ с последующим обезвоживанием пленочных образцов в вакуум-сушильном шкафу.

Макроструктуру полимерных композитов оценивали с помощью цифрового микроскопа Levenhuk-D670T с программным обеспечением LevenhukToupView. Прочностные показатели определяли по ГОСТ 11262–17 с помощью разрывной машины РМ-50 с программным обеспечением «StretchTest». Определение прочности БК до вымачивания осуществлялось после 24-часового кондиционирования приготовленных образцов на воздухе в нормальных условиях (влажность воздуха 75 %, температура 20 °С), определяли прочность после вымачивания через 5 мин (± 10 с) после изъятия образца из воды. Оценку водопоглощения БК проводили в соответствии с ГОСТ 4650–2014.

Качественную и количественную оценки воздействия биохимических сред на БК с различным содержанием МЦ проводили с использованием метода компьютерной цветометрии. Образцы БК, подвергнутые экспозиции определенной продолжительности, извлекали из биохимических сред, очищали поверхность от механических загрязнений, после чего сканировали в цветовом режиме TrueColor (оптическое разрешение 300 dpi, размер не менее 100×100 pix). Для стандартизации результатов и исключения погрешности цветопередачи сканирование проводили в присутствии белого листа с нанесенной спектральной шкалой и шкалой яркости (для автоматического определения баланса белого), обрабатывали изображения при помощи некоммерческой программы ImageJ 1.46. За результат принимали среднеарифметическое значение каждой из цветовых компонент и интенсивность окраски.

Оценку биохимического воздействия на образцы БК проводили после экспозиции в средах: почве (чернозем типичный), компосте (масса на конечной стадии созревания отходов растительного происхождения), суспензии природного ила (водно-иловая смесь). Почвенный тест и компостирование осуществляли в течение 6 месяцев с периодическим увлажнением и перемешиванием. Биохимическое воздействие на БК природного ила проводили в течение 2-недельного пребывания в лабораторном аэротенке, более длительное пребывание природного ила в искусственно созданных условиях неизбежно сопровождается сменой биоценоза.

Водопоглощение ПВС марки 1799 (образец в виде пластины 1 x 1 см и толщиной 200 мкм) при температуре 20 °С и pH = 7,0 достигает 800 % по массе в первые 5 мин экспозиции. Введение МЦ снижает водопоглощение не только за счет сокращения общего объема ПВС в бинарном композите, но и за счет структурных изменений в период набухания полимера, замедляющих диффузию воды (коэффициент диффузии снижается пропорционально снижению содержания МЦ в БК до конкретного предела).

На рис. 1 отражена зависимость водопоглощения БК от содержания МЦ.

Отмечено, что содержание МЦ порядка 60–65 об. % является критическим значением, так как нарушается сплошность полимерной матрицы БК, что сопровождается образованием пористой структуры за счет дефицита полимерного связующего. Поведение высоконаполненных композитов ПВС: МЦ в воде соответствует поведению макропористых материалов, открытая структура которых делает возможным быструю сорбцию жидкости в направлении центра высушенной матрицы за счет действия капиллярных сил [15].

Водопоглощение композитов ПВС: МЦ сопровождается резким изменением физико-механических свойств материала, что связано с разбуханием МЦ, пластифицирующим действием воды на ПВС, и последующим гелеобразованием. Оценка изменения прочности в динамике вымачивания необходима для прогнозирования эксплуатационных свойств композитов, а также возможности их гидролитической деструкции. Следует отметить, что при оценке прочностных показателей материалов на основе ПВС крайне важно обеспечить одинаковую влажность образцов и окружающей среды, поскольку с изменением влажности искажаются диаграммы растяжения.

Установлено, что модуль Юнга для ненаполненного ПВС через 1 сут вымачивания снизился в 5000 раз, для композита ПВС: МЦ при 20 об. % наполнения – в 230 раз, при 40 об. % наполнения – в 285 раз. Через 14 сут вымачивания ненаполненный ПВС показал «нулевую» прочность (состояние образца не позволяет провести испытание, так как он разрушается в руках), а композиты ПВС: МЦ сохранили форму и достаточную для испытания прочность. Выявлено, что при повышении в БК содержания МЦ с 20 до 40 об. % модуль Юнга при вымачивании композитов снижается с 0,015 до 0,007 через 1 сут вымачивания и с 0,008 до 0,004 через 14 сут вымачивания, т. е. отмечается прямолинейная зависимость.

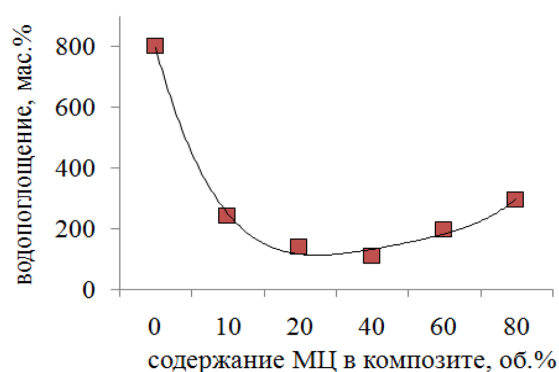


Рис. 1. Влияние степени наполнения ПВС на водопоглощение композита

Fig. 1. Influence of the degree of PVA filling on the water absorption of the composite

Равномерное распределение волокон целлюлозы в полимерной матрице БК создает эффект армирующего наполнителя и позволяет сохранять прочность даже при длительном вымачивании. На рис. 2 показана динамика изменения прочностных показателей композитов на основе ПВС1799 при вымачивании в воде в течение двух месяцев.

Графические зависимости для образцов ПВС и БК с содержанием МЦ 40 % (об.) обрываются в точках 48 ч и 14 сут соответственно, так как в следующем периоде испытаний материал показал «нулевую» прочность. Изначально вымачивание (рис. 2) сопровождается снижением прочности и повышением удлинения (пластификация без деструкции полимерной цепи) с выходом зависимости прочностных показателей на плато, но через определенное время при снижении прочности начинает снижаться и относительное удлинение, что говорит о деструктивных процессах в полимерной матрице.

Механизм биodeградации гетерогенных пористых БК, содержащих ПВС и МЦ, во влажных биохимических средах включает стадии проникновения воды и микроорганизмов в поры БК, гидролитической деструкции полимерной матрицы, ферментативной деструкции МЦ, что в начальный период биodeградации отображается на макрофотографиях в виде трещин, «потемнения» пор и развития в них мицелия (рис. 3а и б).

Процессы биodeградации протекают при наличии влаги, однако высокие значения способности материала к сорбции воды и диффузии водяного пара не гарантируют высокой скорости биodeградации [16]. В микробной атаке на биodeградируемый материал участвует не один вид, а ассоциация микроорганизмов, взаимно влияющих друг на друга и вырабатывающих ферменты, участвующие в разрушении материала [17]. Наибольшую роль в микробной атаке играют бактерии *Cytophaga*, *Bacillus*, *Streptomyces*, *Micobacterium*, *Pseudomonas*, мицеллярные грибы и дрожжи *Aspergillus*, *Alternaria*, *Penicillium*, *Trichoderma* и ряд других [16]. В работе [9] установ-

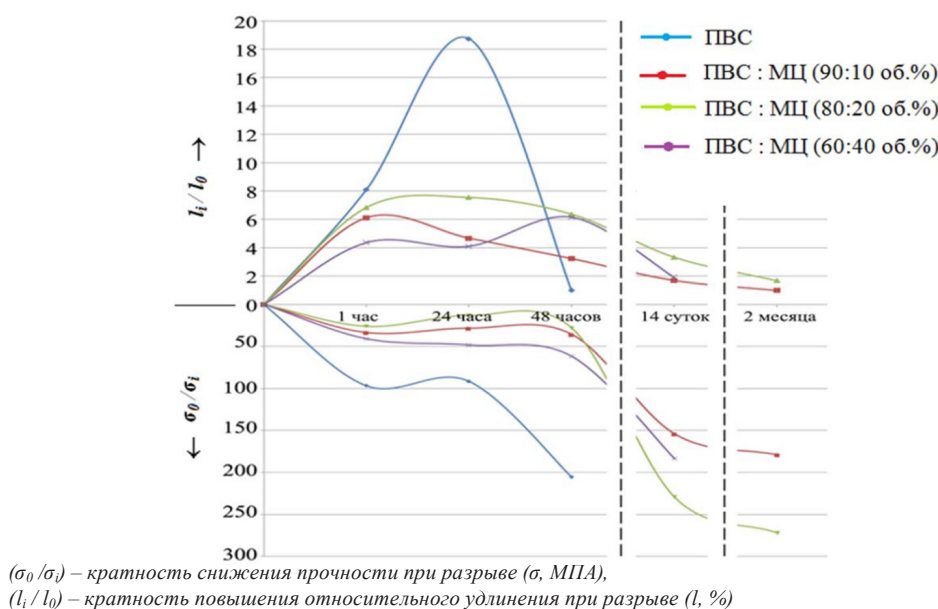


Рис. 2. Изменение прочностных показателей БК в динамике вымачивания

Fig. 2. Changes in the strength parameters of binary composites in the dynamics of soaking

лено, что биодеструкция ПВС осуществляется с помощью ферментов ПВА-оксидазы и алкоголь-дегидрогеназы, однако бактерия, продуцирующая необходимый фермент (бактерия *Sphingomona ssp*, выделенная из активного ила), требует определенных факторов роста и симбиотического взаимодействия с другими представителями биоценоза, что не всегда осуществимо на практике.

При воздействии природных сред (почва, компост, ил) на полимерные композиты, содержащие полисахариды и способные к проникновению в объем материала влаги и микроорганизмов с последующей биodeградацией, происходит изменение окраски.

Обработка результатов цветометрической оценки образцов (рис. 4) показала схожесть динамики изменения окраски БК в почве и компосте, для водно-иловой смеси изменение окраски оказалось менее интенсивным (набухание ПВС и МЦ сопровождается сужением и закрытием пор, что не позволяет проникать компонентам ила в объем композита в период исследования). За три месяца биodeградации в условиях компоста и почвы интенсивность окраски композитов ПВС: МЦ снизилась в 4–5 раз.

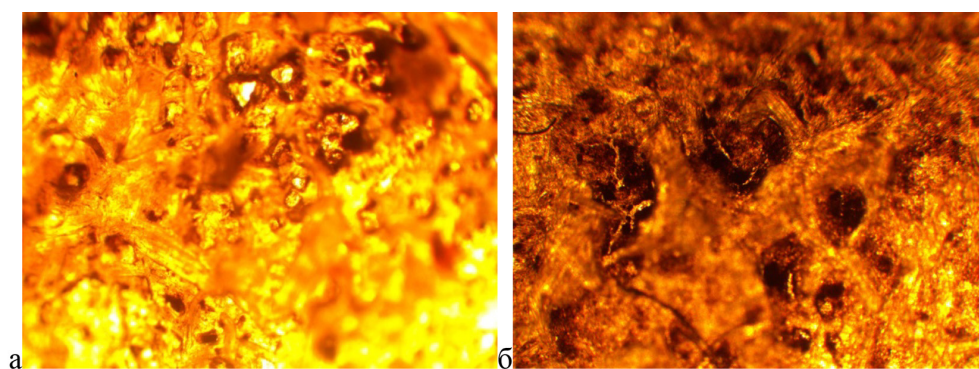


Рис. 3. Макроструктура композита на основе ПВС с содержанием МЦ 60 %, об.: а – через 1 месяц инкубации в компосте; б – через 1 месяц инкубации в почве

Fig. 3. Macrostructure of a composite based on PVA with a content of 60 % MC, vol.: a – after 1 month of incubation in compost; b – after 1 month of incubation in soil

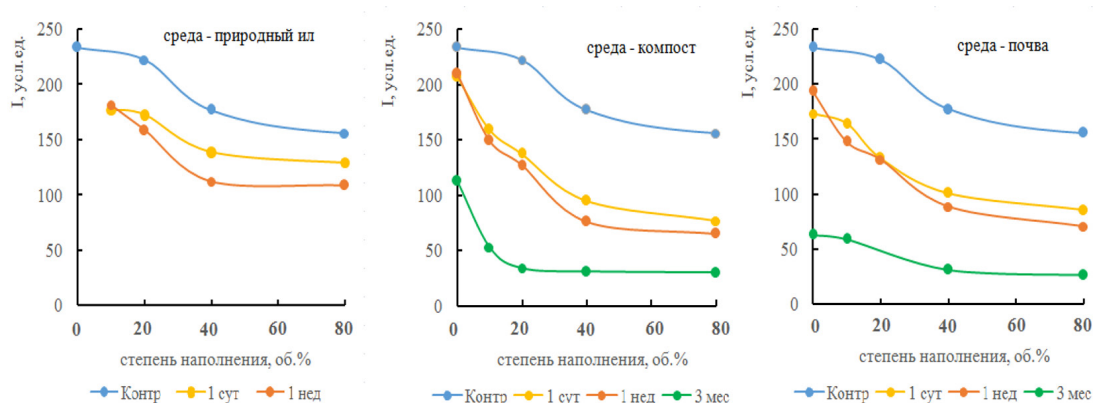


Рис. 4. Динамика изменения интенсивности окраски (I, усл.ед.) наполненного микроцеллюлозой ПВС в различных биохимических средах

Fig. 4. Dynamics of changes in the color intensity of PVA filled with microcellulose in various biochemical media

Показатели потери прочности композитных материалов позволяют удобно и достоверно оценить скорость деструктивных процессов в полимерной матрице под воздействием различных факторов. При этом используется термин «индекс деструкции (ID)» – отношение фактической убыли какой-либо физической величины полимера (молекулярной массы, предела прочности при разрыве и др.) к максимально возможной. Если один и тот же материал показывает различные ID под воздействием тех или иных внешних факторов, это свидетельствует о различных механизмах разложения, протекающих внутри полимерной матрицы [18]. ID (по показателю потери прочности при разрыве) композитов ПВС: МЦ со степенью наполнения 10, 20, 40, 80 об. % после 6-месячной инкубации в почвенной среде составил 0,89; 0,87; 0,95 и 0,96 соответственно. При этом для образцов отмечено сохранение целостности формы (отсутствие фрагментации), что не позволяет отнести такой материал к категории компостируемых пластиков по ГОСТ Р 57226–2016.

Таким образом, результаты эксперимента подчеркивают сложный характер биodeградации БК на основе ПВС с высокой молекулярной массой и низким содержанием ВА-групп в естественных биохимических условиях ОС. С одной стороны, введение МЦ в полимерную матрицу ПВС сопровождается образованием пористой структуры, способствующей проникновению воды и компонентов биохимических сред в объем материала, с другой – равномерное распределение волокон целлюлозы создает эффект армирующего наполнителя и позволяет сохранять прочность даже при длительном вымачивании БК. Предложен метод компьютерной цветометрии в динамике биodeградации наполненных полисахаридами термопластов для оценки степени проникновения компонентов биохимических сред в объем материала.

Список литературы / References

1. Begum M.H.A., Hossain M. M., Gafur M. A. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol–starch composites reinforced with pulp. *SN Appl. Sci.* 1, 1091 (2019).
2. Guo B., Zha D., Li B., Yin P., Li P. Polyvinyl alcohol microspheres reinforced thermoplastic starch composites. *Materials*. 2018. Vol. 11. No. 4. P. 640–643
3. Qiu K, Netravail AN. Polyvinyl alcohol based biodegradable polymer nano-composites, biodegradable polymers. *Nova Science Publishers Inc.*, New York, 2015. P. 325–379
4. Папкина В. Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. и др. Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом. *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 25–35 [Papkina V. Yu., Malinkina O.N., Shipovskaya A.B. etc. Properties, degradation in soil and phytotoxicity of starch composites with polyvinyl alcohol. *Izv. Sarat. un-ta. New. ser. Ser. Chemistry. Biology. Ecology*. 2018. Vol. 18, issue 1. P. 25–35 (In Russ.)]
5. Павленок А.В., Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е. и др. Получение и свойства биоразлагаемых композиционных материалов на основе поливинилового спирта и крахмала. *Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого* 2018. № 1. С. 38–46 [Pavlenok A. V., Davydova O. V., Drobyshevskaya N. E. etc. Preparation and properties of biodegradable composite materials based on polyvinyl alcohol and starch. *Vestnik GSTU im. P. O. Sukhogo*. 2018. No. 1. P. 38–46 (In Russ.)]
6. Корчагин В.И., Студеникина Л.Н., Шелкунова М.В. Реологическое поведение бинарной полимерной композиции. *Пластические массы*. 2019. № 9–10. С. 52–55 [Korchagin V.I.,

Studenikina L.N., Shelkunova M.V. Rheological behavior of a binary polymer composition. *Plasticmasses*. 2019. No. 9–10. P. 52–55 (In Russ.)]

7. Лазарева Т.Г., Ильющенко И.А., Алимов И.Ф. Пленочные материалы на основе поливинилового спирта и поликислот. *Высокомолекулярные соединения. Серия А 1994*. Т. 36. № 9. С. 1481–1485 [Lazareva T.G., Ilyushchenko I.A., Alimov I.F. Filmmaterials base donpolyvinyl alcoholand polyacids. *Polymer Science. Series A 1994*. Vol. 36. No. 9. P. 1481–1485 (In Russ.)]

8. Моргачева А.А. Гидрогели на основе модифицированного поливинилового спирта и модифицированного 2-гидроксиэтилкрахмала. Дисс. канд. химич. наук. Москва, 2019. 160 с. [Morgacheva A.A. *Hydrogels based on modified polyvinyl alcohol and modified 2-hydroxyethyl starch*. Diss. Cand. chemical sciences. Moscow, 2019. 160 p. (In Russ.)]

9. Vaclavkova T., Ruzicka J., Julinova M. Novelaspectsofsymbiotic (polyvinylalcohol) biodegradation. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2007. Vol. 76. P. 911–917.

10. Tokiwa Y., Kawabata G., Jarerat A. A modified method for isolating poly(vinyl alcohol)-degrading bacteria and study of their degradation patterns. *Biotechnology Letters*. 2001. Vol. 23. P. 1937–1941.

11. Amann M., Minge O. Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers. *Advances in Polymer Science*. 2011. Vol. 245. P. 137–172.

12. Kim B.C., Shon C.K., Lim S.K., Lee J.W., Park W. Degradation of polyvinyl alcohol by *Sphingomonas* sp. SA3 and its symbiote. *J Ind Microbiol Biotechnol*. 2003. Vol. 30. P. 70–74

13. Fukae Ryohei, Nakata Koji, Takeo Masahiro, Yamamoto Tohei, Sangen Osamu. Biodegradation of PVAs with Various Stereoregularities. *Fiber*. 2000. Vol. 56. No. 5. P. 254–258

14. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов. Минск: БГТУ, 2014. 105 с. [Krutko E. T., Prokopchuk N. R., Globa A. I. *Technology of biodegradable polymer materials*. Minsk, BSTU, 2014. 105 p. (In Russ.)]

15. Артюхов А.А. Шитые гидрогели поливинилового спирта и их биомедицинское применение. Дисс. д-ра хим. наук. Москва, 2017. 307 с. [Artyukhov A.A. Cross-linked polyvinyl alcohol hydrogels and their biomedical application. Diss. Doctor of Chemical Sciences. Moscow, 2017. 307 p. (In Russ.)]

16. Mikhail I. Shtilman. Biodegradation of Polymers. *Journal of Siberian Federal University. Biology 2*. 2015. Vol. 8. P. 113–130.

17. Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Morozov A. A., Smirnova M. A. Synthesis and properties of biodegradable copolymers based on ϵ -caprolactam and α -angelicalactone, *J. Sib. Fed. Univ. Chem*. 2019. Vol. 12(4). P. 503–511.

18. Korchagin V.I., Surkova A.M., Studenikina L.N., Protasov A.V. Influence of prooxidant nature on evolution of formaldehyde from oxo-degradable polyethylene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2019. Vol. 62. No. 2. P. 101–107.

DOI: 10.17516/1998-2836-0222

УДК 676.1.022.6.001.5

**Numerical Optimization of the Process
of Cellulose Isolation
by Peroxide Delignification of Birch Wood
in Acetic Acid-Water Medium
in the Presence of TiO₂ Catalyst**

Natalya V. Garyntseva*, Irina G. Sudakova,

Anna I. Chudina and Boris N. Kuznetsov

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 10.01.2021, received in revised form 21.02.2021, accepted 10.03.2021

Abstract. The possibility of isolation of high-quality cellulose by peroxide delignification of birch wood in an acetic acid-water medium in the presence of a TiO₂ catalyst at a temperature of 100 °C was shown. The influence of the process conditions (concentration of hydrogen peroxide and acetic acid, liquid/wood ratio (LWR)) on the yield and composition of cellulose products was established. Numerical optimization of the process was carried out using a full factorial experiment. The optimal conditions for isolation from birch wood a cellulose product with residual lignin content of ≤ 1 wt.% are: CH₃COOH concentration 23.8 wt.%, H₂O₂ concentration 4.9 wt.%, LWR14.9, temperature 100 °C, time 4 h. Under these optimal conditions, the yield of a cellulose product with a cellulose content of 92.5 wt.% was 49.9 wt.%.

Keywords: birch wood, peroxide delignification, TiO₂ catalyst, numerical optimization, cellulose product, composition.

Citation: Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. Numerical optimization of the process of cellulose isolation by peroxide delignification of birch wood in acetic acid-water medium in the presence of TiO₂ catalyst, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(1), 120-132. DOI: 10.17516/1998-2836-0222

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: garyntseva@icct.ru

Математическая оптимизация процесса получения целлюлозы пероксидной делигнификацией древесины березы в среде уксусная кислота – вода в присутствии катализатора TiO_2

Н. В. Гарынцева, И. Г. Судакова,
А. И. Чудина, Б. Н. Кузнецов

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Показана возможность получения качественного целлюлозного продукта путем пероксидной делигнификации древесины березы в среде уксусная кислота – вода в присутствии катализатора TiO_2 при температуре 100 °С. Установлено влияние условий делигнификации (концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты, гидромодуля) на выход и состав целлюлозных продуктов. Проведена математическая оптимизация процесса с применением полного факторного эксперимента. Найдены оптимальные условия получения из древесины березы целлюлозного продукта с содержанием остаточного лигнина ≤ 1 мас.%; концентрация CH_3COOH 23,8 мас.%, концентрация H_2O_2 4,9 мас.%, гидромодуль 14,9, температура 100 °С, продолжительность 4 ч. В оптимальных условиях процесса делигнификации выход целлюлозного продукта с содержанием целлюлозы 92,5 мас.% составил 49,9 мас.%.

Ключевые слова: древесина березы, пероксидная делигнификация, катализатор TiO_2 , математическая оптимизация, целлюлозный продукт, состав.

Цитирование: Гарынцева, Н.В. Математическая оптимизация процесса получения целлюлозы пероксидной делигнификацией древесины березы в среде уксусная кислота - вода в присутствии катализатора TiO_2 / Н.В. Гарынцева, И.Г. Судакова, А.И. Чудина, Б.Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(1). С. 120-132. DOI: 10.17516/1998-2836-0222

Введение

Береза является одной из наиболее распространенных пород деревьев на территории Российской Федерации. Ее запасы составляют около 10 млрд м^3 . Древесина березы – это ценное сырье для производства такого композиционного материала, как фанера [1]. При этом на деревоперерабатывающих предприятиях образуется большое количество отходов (более 50 % от исходной древесины) в виде опилок и стружки, которые необходимо утилизировать [2].

Вместе с тем древесина березы представляет особый интерес для химической переработки не только в целлюлозу, но и в другие химические продукты, пользующиеся высоким спросом: фурфурол, ксилоза, ксилит, ванилин и сиреневый альдегид [3–5].

Традиционные сульфатные и сульфитные способы получения целлюлозы достаточно энергозатратны, а также наносят значительный ущерб окружающей среде за счет использования вредных серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих агентов [6].

Альтернативными способами получения целлюлозы являются органосольвентные методы делигнификации, в основе которых лежит использование органических сред (спиртов, карбоновых кислот, кетонов) [7–9]. Данные методы в отличие от традиционных позволяют использовать разное по природе растительное сырье (в том числе отходы лесопиления), осуществлять комплексную переработку древесной биомассы с утилизацией гемицеллюлоз и лигнина, а также регенерировать и возвращать в технологический цикл растворители путем их отгонки при небольших энергетических затратах.

Одним из перспективных способов получения целлюлозы выступает делигнификация лигноцеллюлозного сырья в среде органических кислот (уксусной и муравьиной) в присутствии экологически безопасного окислителя пероксида водорода [10–12].

В процессе «Milox» делигнификация осуществляется с использованием 80–90%-х растворов кислот (уксусной или муравьиной) при температура 80–120 °С в течение 2–5 ч, в две или три стадии [13, 14].

Ранее нами была показана возможность получения качественной целлюлозы путем одностадийной пероксидной делигнификации древесины осины в нормальных условиях (атмосферное давление, температура ≤ 100 °С) в среде уксусная кислота – вода в присутствии сернокислотного катализатора [15].

Актуальная задача – разработка новых экологически безопасных и экономически эффективных оптимизированных процессов получения целлюлозы из древесного сырья.

В данной работе установлено влияние параметров процесса пероксидной делигнификации древесины березы в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора TiO_2 на выход и состав целлюлозных продуктов и проведена математическая оптимизация процесса с целью подбора условий для получения качественного целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали древесные опилки (фракция 2,5–5 мм) березы повислой (*Betula Pendula*), произрастающей в Красноярском крае. Определение химического состава древесных опилок проводили по стандартным, описанным ранее методикам [16]. Содержание основных компонентов древесины березы (мас.%): целлюлоза – 46,8; лигнин – 21,7; гемицеллюлозы – 27,3; экстрактивные вещества – 3,5; зола – 0,34.

Делигнификацию измельченной древесины березы 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 35 мас.%, пероксида водорода от 3 до 6 мас.%. Значение величины гидромодуля составляло 5, 10 и 15. В качестве катализатора использовали промышленный TiO_2 (DuPont, USA) в количестве 1 % от массы древесины. Процесс осуществляли в течение 4 ч при постоянном перемешивании и температуре 100 °С.

После делигнификации твердый остаток отделяли от щелока фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали до нейтральной реакции промывных вод, высушивали до воздушно-сухого состояния и анализировали. Определение содержания целлюлозы, лигнина и легкогидролизуемых полисахаридов проводили по общепринятым методикам [16].

Результаты и обсуждение

Выход и состав целлюлозных продуктов, получаемых в исследуемом процессе пероксидной делигнификации древесины березы, зависит от следующих параметров: температура, продолжительность, концентрация реагентов (уксусной кислоты и пероксида водорода), соотношение раствор/твердая фаза (гидромодуль).

Цель настоящего исследования состояла в поиске более мягких, чем промышленные, условий делигнификации: температура процесса ≤ 100 °С, невысокая концентрация реагентов с одновременным обеспечением высокого выхода целлюлозного продукта и низким содержанием в нем остаточного лигнина.

Ранее проведенное исследование кинетики пероксидной делигнификации древесины березы в интервале температур 70–100 °С показало, что для получения целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина необходимо проводить процесс при температуре 100 °С в течение 4 ч [15].

Данные по влиянию других параметров: концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты, а также гидромодуля (ГМ) процесса на выход и состав целлюлозных продуктов представлены на рис. 1А-В.

Начальная концентрация пероксида водорода оказывает значительное влияние на выход и содержание основных компонентов в получаемых целлюлозных продуктах (рис. 1А). Увеличение концентрации пероксида водорода с 3 до 6 мас.% приводит к значительному уменьшению содержания остаточного лигнина с 7,8 до 0,7 мас.% и увеличению содержания целлюлозы с 82,1 до 91,2 мас.%. При этом выход целлюлозного продукта снижается на 10 % с 67,5 до 56,5 мас.%. Содержание гемицеллюлоз в целлюлозных продуктах уменьшается, но незначительно – с 9,8 до 6,7 мас.%

Согласно полученным данным (рис. 1Б), глубокая делигнификация древесины березы может осуществляться при достаточно низких значениях концентрации уксусной кислоты: 25–35 мас.%, полученный целлюлозный продукт содержит 1,5 и 0,5 мас.% остаточного лигнина и 8,8 и 6,9 мас.% гемицеллюлоз соответственно, сохраняя при этом высокий выход – около 50 мас.%.

Гидромодуль – это важный параметр, позволяющий регулировать процессы диффузии в гетерогенных средах. При оптимизации процесса необходимо найти разумный компромисс, обеспечивающий, с одной стороны, невысокий расход реагентов (невысокий ГМ), с другой – возможность снятия внешних диффузионных ограничений (высокий ГМ). В ходе исследования установлено, что при гидромодулях 10 и 15 образуется целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина (3,7 % и 0,8 мас.% соответственно), рис. 1В. Уменьшение величины гидромодуля до 5 увеличивает выход целлюлозного продукта до 70,2 мас.%, но снижает его качество. Высокое содержание лигнина в целлюлозном продукте (9,2 мас.%) является следствием затруднения диффузии окисляющего реагента в межклеточное пространство и отвода продуктов окисления лигнина в раствор.

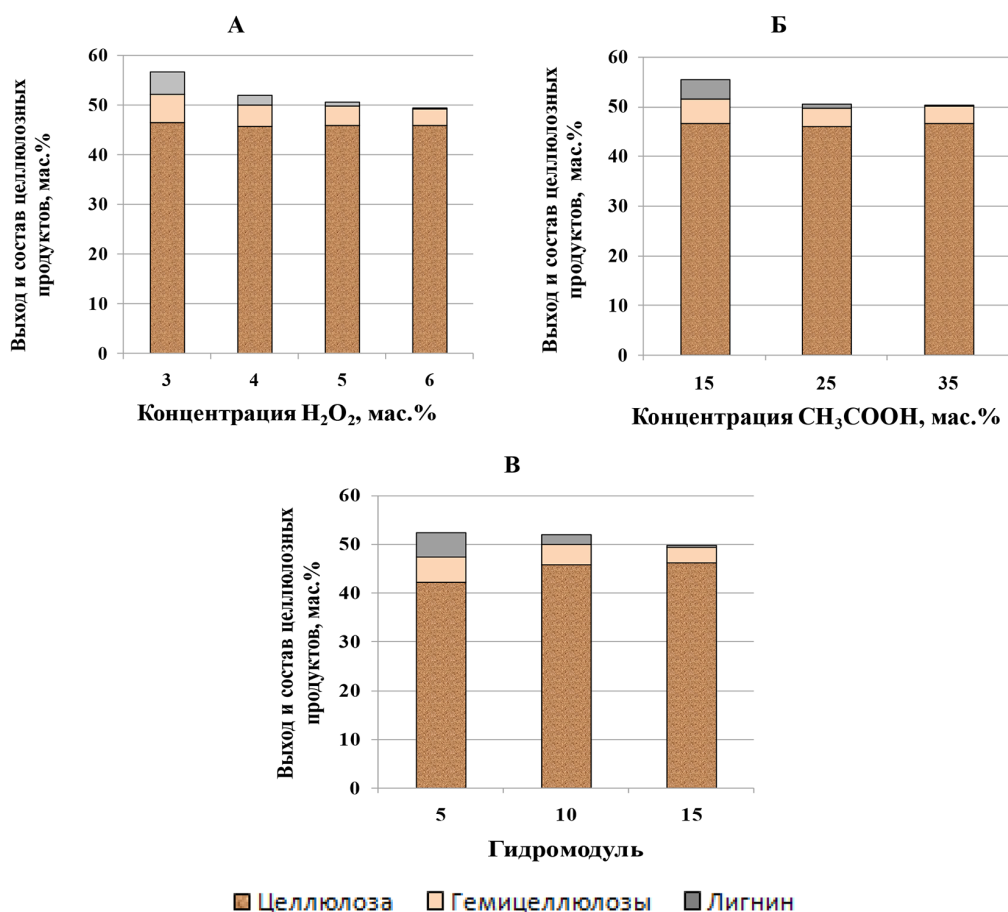


Рис. 1. Влияние концентрации пероксида водорода (А), уксусной кислоты (Б) и гидромодуля процесса (В) на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины березы: А – CH_3COOH 25 мас.%, ГМ 10; Б – H_2O_2 5 мас.%, ГМ 10; В – CH_3COOH 25 мас.%, H_2O_2 5 мас.%. Температура 100 °С, продолжительность 4 ч, катализатор TiO_2

Fig. 1. Influence of hydrogen peroxide concentration (А), acetic acid concentration (Б) and LWR (В) on yield and composition of cellulose products obtained by hydrogen peroxide delignification of birch wood: А – CH_3COOH 25 wt.%, LWR10; Б – H_2O_2 5 wt.%, LWR10; В – CH_3COOH 25 wt.%, H_2O_2 5 wt.%. Temperature 100 °С, time 4 h, catalyst TiO_2

Из полученных экспериментальных данных следует, что концентрации реагирующих веществ и гидромодуль процесса оказывают значительное влияние на выход и состав целлюлозных продуктов.

Поэтому при оптимизации процесса делигнификации древесины березы в качестве переменных факторов использованы: X_1 – концентрация пероксида водорода в растворе (3–6 мас.%), X_2 – гидромодуль процесса (5–15), X_3 – концентрация уксусной кислоты в растворе (15–35 мас.%). В качестве выходных параметров оптимизации выбраны: Y_1 – выход целлюлозного продукта, %; Y_2 – содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, %; Y_3 – содержание остаточного лигнина; Y_4 – содержание остаточных гемицеллюлоз в целлюлозном продукте. Постоянные параметры: температура 100 °С, продолжительность 4 ч.

Математическую оптимизацию проводили с применением полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа 2^3 . ПФЭ позволяет получить уравнение регрессии первого порядка и оценить линейные и парные взаимодействия параметров процесса. Общий вид уравнения регрессии для ПФЭ 2^3 следующий:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{13}X_1X_3. \quad (1)$$

В матрице планирования эксперимента (табл. 1) независимые переменные показаны в натуральных и кодированных единицах. Выходные параметры, отображенные в таблице, представляют собой среднее значение трех экспериментов.

Таблица 1. Матрица оптимизации процесса пероксидной делигнификации древесины березы и результаты ее реализации

Table 1. Matrix of optimization of the process of birch wood peroxide delignification and the results of its implementation

№	Натуральные переменные			Кодированные переменные			Взаимодействия			Выходные параметры			
	X_1 H_2O_2 (%)	X_2 ГМ	X_3 CH_3COOH (%)	X_1	X_2	X_3	X_{12}	X_{13}	X_{23}	Y_1 Выход целлюлозного продукта	Y_2 Содержание целлюлозы	Y_3 Содержание лигнина	Y_4 Содержание гемиллюлоз
1	3	5	15	-1	-1	-1	+1	+1	+1	70,4	66,3	18,2	15,2
2	3	5	35	-1	-1	+1	+1	-1	-1	64,2	72,4	14,5	12,8
3	3	15	15	-1	+1	-1	-1	+1	-1	59,2	78,5	8,2	13
4	3	15	35	-1	+1	+1	-1	-1	+1	54,1	86,2	4,3	9,2
5	6	5	15	+1	-1	-1	-1	-1	+1	59,4	78,4	9,8	11,5
6	6	5	35	+1	-1	+1	-1	+1	-1	55,1	84	7,5	8,2
7	6	15	15	+1	+1	-1	+1	-1	-1	53	87,9	2,5	9,3
8	6	15	35	+1	+1	+1	+1	+1	+1	50,7	92,5	0,5	6,7

Регрессионный анализ данных был проведен с использованием программы Excel. Вклад каждого фактора в результат процесса определяли по значению критерия эффективности (F -Ratio) и уровню значимости (P -Value) – он тем существеннее, чем больше величина критерия эффективности (дисперсионного отношения Фишера F -Ratio) и чем меньше уровень значимости (P -Value).

Дисперсионный анализ показал, что влияние всех факторов X_1 , X_2 и X_3 на выходные параметры Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 статистически значимо, их уровень значимости меньше 0,05 (табл. 2). Эффективность считают приемлемой при $F \geq 5 \dots 8$ [17].

Уравнения регрессии в кодированных переменных следующие:

$$Y_1 = 58,2625 - 4,0125 \cdot X_2 - 3,7125 \cdot X_1 - 2,2375 \cdot X_3 + 1,3125 \cdot X_1X_2 + 0,5875 \cdot X_1X_3, \quad (2)$$

$$Y_2 = 80,775 + 5,5 \cdot X_2 + 4,925 \cdot X_1 + 3,0 \cdot X_3 - 1 \cdot X_1X_2, \quad (3)$$

$$Y_3 = 8,1875 - 4,3125 \cdot X_2 - 3,1125 \cdot X_1 - 1,4875 \cdot X_3 + 0,7375 \cdot X_1 X_2 + 0,4125 \cdot X_1 X_3, \quad (4)$$

$$Y_4 = 10,7375 - 1,8175 \cdot X_1 - 1,1875 \cdot X_2 - 1,5125 \cdot X_3. \quad (5)$$

Уравнения регрессии, полученные именно в кодированных переменных, позволяют проводить интерпретацию полученной модели. Только в этом случае на коэффициенты не влияет масштаб факторов и по величине и знаку коэффициентов можно судить о степени влияния того или иного фактора на выходной параметр.

По уравнениям (2–4) видно, что на выходные параметры Y_1 , Y_2 и Y_3 наибольшее влияние оказывает гидромодуль процесса (X_2) и концентрация пероксида водорода (X_1). В меньшей степени сказывается влияние концентрации уксусной кислоты. Так как коэффициенты в уравнениях (2) и (4) при X_1 , X_2 и X_3 отрицательные, то с увеличением этих факторов уменьшается отклик, т. е. уменьшается выход целлюлозного продукта и содержание в нем остаточного лигнина. В уравнении (3), наоборот, положительные коэффициенты при X_1 , X_2 и X_3 свидетельствуют об увеличении содержания целлюлозы в целлюлозном продукте при увеличении гидромодуля и концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты. Парные взаимодействия $X_2 X_3$ для Y_1 , $X_1 X_3$ и $X_2 X_3$ для Y_2 , $X_2 X_3$ для Y_3 оказались статистически незначимы, поэтому не были включены в уравнения регрессии.

В уравнении регрессии (5), полученном для выходного параметра Y_4 , коэффициенты при X_1 , X_2 и X_3 имеют практически одинаковые и невысокие значения (1,5–1,9). Это свидетельствует о незначительном влиянии изменения гидромодуля и концентрации реагирующих веществ на содержание остаточных гемицеллюлоз в целлюлозном продукте. Это полностью согласуется с полученными ранее экспериментальными данными (рис. 1). Отрицательные значения коэффициентов указывают на уменьшение содержания гемицеллюлоз при увеличении переменных факторов процесса.

На хорошие прогностические свойства полученных математических моделей указывают высокие значения коэффициентов детерминации регрессионных уравнений (0,97–0,99). На-

Таблица 2. Результаты дисперсионного анализа выходных параметров Y_1 , Y_2 , Y_3 и Y_4

Table 2. Results of dispersion analysis of output parameters Y_1 , Y_2 , Y_3 and Y_4

Источник дисперсии	Y_1		Y_2		Y_3		Y_4	
	Эффективность <i>F-Ratio</i>	Уровень значимости <i>P-Value</i>	Эффективность <i>F-Ratio</i>	Уровень значимости <i>P-Value</i>	Эффективность <i>F-Ratio</i>	Уровень значимости <i>P-Value</i>	Эффективность <i>F-Ratio</i>	Уровень значимости <i>P-Value</i>
X_1	33	0,0192	15	0,0419	49	0,0127	7	0,0915
X_2	35	0,0178	16	0,0375	69	0,0092	6	0,1384
X_3	19	0,0319	9	0,0686	23	0,0267	6	0,1093
$X_1 X_2$	11	0,0544	5	0,0900	11	0,0538	1	0,4999
$X_1 X_3$	5	0,1204	1	0,3981	6	0,0957	0,1	0,9096
$X_2 X_3$	3	0,1798	0,2	0,8556	0,2	0,8743	0,3	0,7951
R^2	0,99		0,98		0,99		0,97	

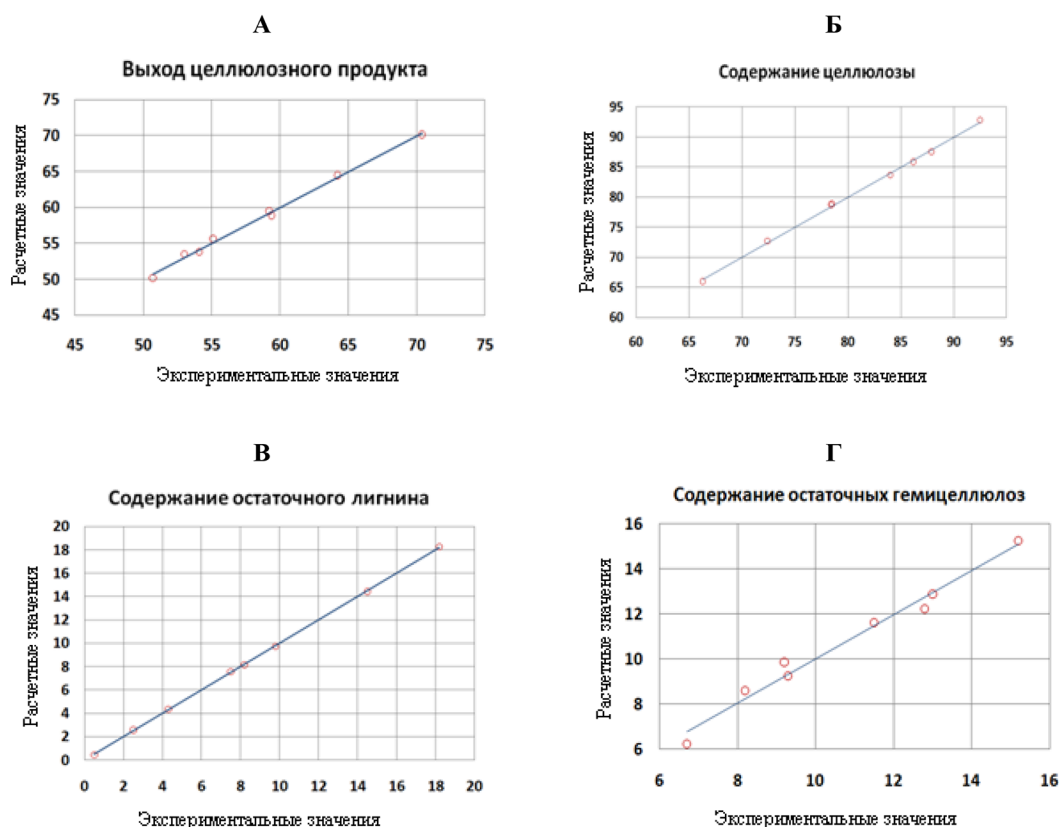


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений выхода целлюлозного продукта (А), содержание целлюлозы в целлюлозном продукте (Б), содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте (В), содержание остаточных гемицеллюлоз в целлюлозном продукте (Г) в процессе пероксидной делигнификации древесины березы

Fig. 2. Comparison of experimental and calculated values of the cellulose product yield (А), cellulose content in a cellulose product (Б), residual lignin content in a cellulose product (В), content of residual hemicelluloses in a cellulose product (Г) in the process of peroxide delignification of birch wood

глядно это представлено на рис. 2, где приведены графики сравнения значений выходных параметров Y_1 , Y_2 , Y_3 и Y_4 , полученных в эксперименте, со значениями, прогнозируемыми по моделям. Прямые линии соответствуют расчетным (прогнозируемым) значениям Y_1 , Y_2 , Y_3 и Y_4 , точки – экспериментальным данным.

Уравнения регрессии в натуральных переменных следующие:

$$Y_1 = 97,2375 - 5,2041 \cdot X_1 - 1,7837 \cdot X_2 - 0,4775 \cdot X_3 + 0,175 \cdot X_1 X_2 + 0,039 \cdot X_1 X_3,$$

$$Y_2 = 38,50 + 5,3666 \cdot X_1 + 1,6625 \cdot X_2 - 0,442 \cdot X_3 - 0,1333 \cdot X_1 X_2,$$

$$Y_3 = 37,45 - 3,7458 \cdot X_1 - 1,3112 \cdot X_2 - 0,275 \cdot X_3 + 0,0983 \cdot X_1 X_2 + 0,0275 \cdot X_1 X_3,$$

$$Y_4 = 23,75 - 1,6208 \cdot X_1 - 0,3512 \cdot X_2 - 0,145 \cdot X_3.$$

С помощью данных уравнений можно рассчитать значения исследуемых величин (выход целлюлозного продукта, содержание целлюлозы, остаточного лигнина и гемицеллюлоз в цел-

люлозном продукте), придавая факторам значения, которые должны лежать между нижним и верхним уровнями.

На рис. 3 представлены поверхности отклика, демонстрирующие влияние наиболее значимых переменных факторов процесса (концентрации пероксида водорода и гидромодуля) на выходные параметры.

Согласно полученным данным (рис. 3А), факторные координаты точки, в которой выход целлюлозного продукта достигает максимальной величины 70,4 мас.% (без ограничений по другим выходным параметрам): концентрация H_2O_2 3 %, гидромодуль 5. Однако без учета ограничения на степень делигнификации эта информация ценности не несет. Приемлемая величина выхода целлюлозного продукта находится в пределах 53–49 мас.% и соответствует условиям процесса: 5–6 мас.% H_2O_2 и гидромодуль 15–16. Максималь-

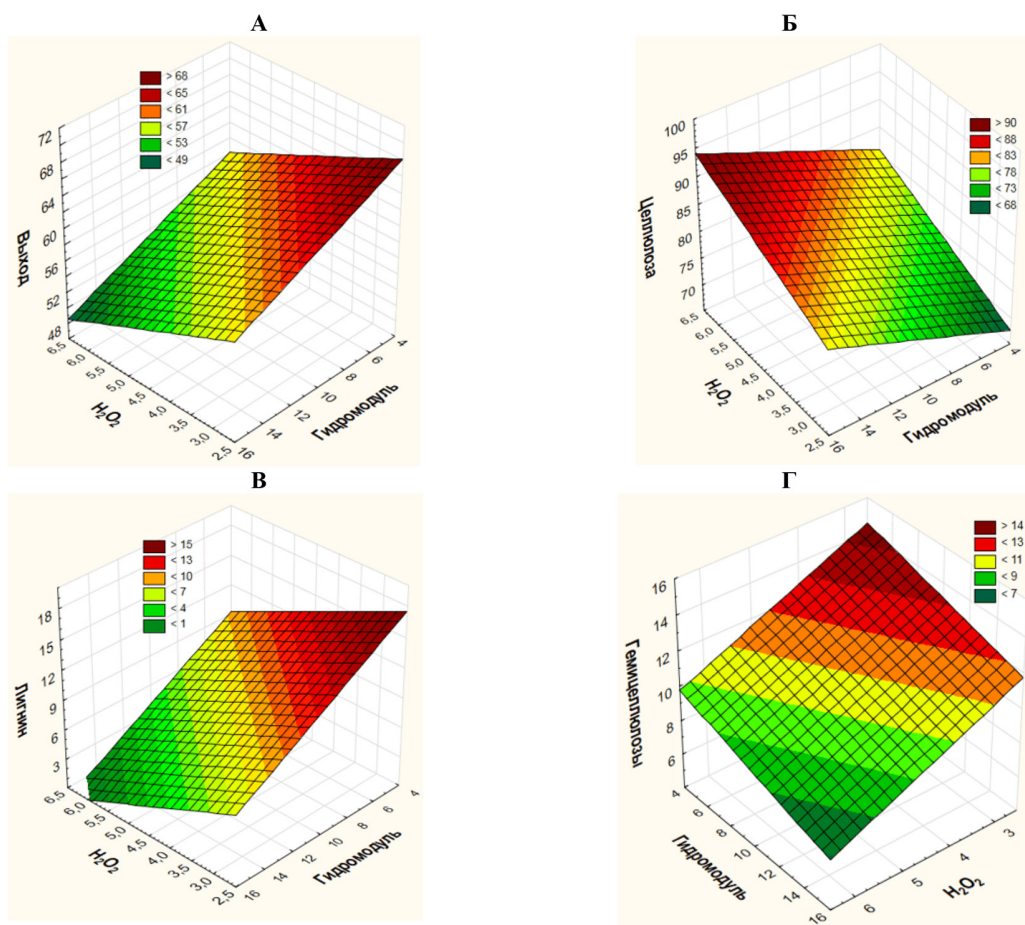


Рис. 3. Поверхности отклика выходных параметров Y_1 (выхода целлюлозного продукта (А), Y_2 (содержания целлюлозы (Б), Y_3 (лигнина (В) и Y_4 (гемицеллюлоз (Г) в целлюлозном продукте)) от концентрации пероксида водорода (X_1 , мас.%) и гидромодуля (X_2) процесса делигнификации древесины березы в присутствии катализатора TiO_2

Fig. 3. Response surfaces of output parameters Y_1 (yield of cellulose product (А), Y_2 (content of cellulose (Б), Y_3 (lignin (В) and Y_4 (hemicelluloses (Г) in a cellulose product)) on the concentration of hydrogen peroxide (X_1 , wt.%) and LWR (X_2) of birch wood delignification process in the presence of TiO_2 catalyst

ное значение содержания целлюлозы в целлюлозном продукте – 92,5 мас.% – достигается при следующих значениях переменных факторов: концентрация пероксида водорода: 5,5–6 мас.%, гидромодуль 14–16 (рис. 3Б). Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте менее 1 мас.% достигается в интервале варьирования переменных факторов процесса: H_2O_2 5–6 мас.%, гидромодуль 15–16 (рис. 3В). Минимальному содержанию гемицеллюлоз в целлюлозном продукте (< 7 мас.%) соответствуют условия: H_2O_2 4,7–5,7 мас.%, гидромодуль 8–13 (рис. 3Г).

Рисунки 4, 5 и 6 отображают зависимость Y_2 , Y_3 и Y_4 от выхода целлюлозного продукта Y_1 . Видно, что между содержанием остаточного лигнина, содержанием остаточных гемицеллюлоз и выходом целлюлозного продукта существует прямая зависимость. Целлюлозный продукт, полученный с высоким выходом, будет содержать значительное количество остаточного лигнина и гемицеллюлоз. Максимальное содержание целлюлозы наблюдается при минимальном значении выхода целлюлозного продукта.

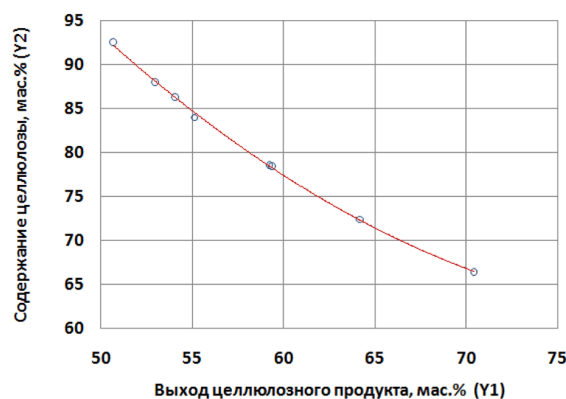


Рис. 4. Зависимость Y_2 (содержание целлюлозы в целлюлозном продукте) от Y_1 (выход целлюлозного продукта)

Fig. 4. Dependence of Y_2 (cellulose content in cellulose product) on Y_1 (yield of cellulose product)

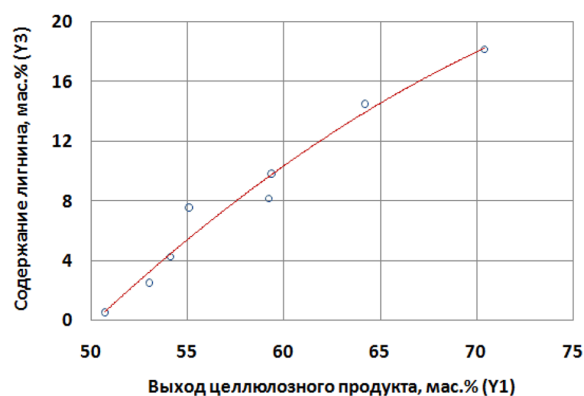


Рис. 5. Зависимость Y_3 (содержание остаточного лигнина) от Y_1 (выход целлюлозного продукта)

Fig. 5. Dependence of Y_3 (residual lignin content) on Y_1 (cellulose product yield)

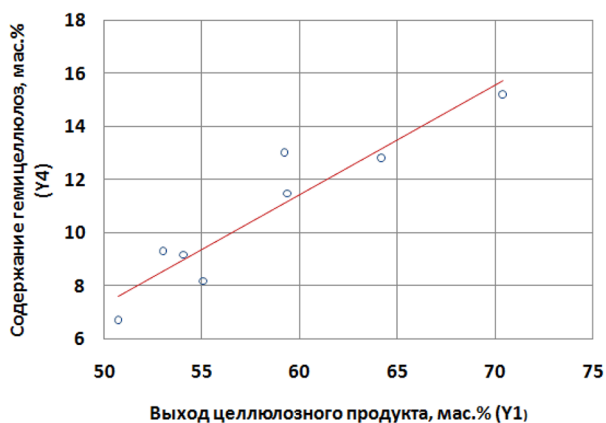


Рис. 6. Зависимость Y_4 (содержание остаточных гемицеллюлоз) от Y_1 (выход целлюлозного продукта)

Fig. 6. Dependence of Y_4 (content of residual hemicelluloses) on Y_1 (yield of cellulose product)

Таблица 3. Характеристики целлюлозы, полученной из древесины березы в оптимальных условиях процесса пероксидной делигнификации

Table 3. Characteristics of cellulose obtained from birch wood under optimal conditions of the peroxide delignification process

Образец	Выход, мас.%	Химический состав, мас. %			СП	ИК
		целлюлоза	лигнин	гемицеллюлозы		
Целлюлоза из древесины березы	49,9	92,5	0,5	6,7	456	0,78

Наличие взаимосвязи между всеми выходными параметрами позволяет использовать наглядный графический метод для определения оптимального соотношения между выходом и составом целлюлозного продукта.

Задача оптимизации процесса пероксидной делигнификации древесины березы имеет следующие ограничения области поиска в факторном пространстве: $3,0 \leq X_1 \leq 6,0$; $5 \leq X_2 \leq 15$; $15 \leq X_3 \leq 35$ целевая функция $Y_1 \rightarrow \max$; ограничение другого выходного параметра: $Y_3 \leq 1,0$.

Задача решена средствами программы Excel. Рассчитанные значения факторов и прогнозируемых величин выходных параметров при оптимальных условиях процесса таковы:

$$X_1 = 4,9 \text{ \%}; X_2 = 14,9; X_3 = 23,8; Y_1 = 50,2 \text{ \%}; Y_2 = 91,0 \text{ \%}; Y_3 = 1 \text{ \%}; Y_4 = 7,2 \text{ \%}.$$

Химический состав и некоторые характеристики (степени полимеризации (СП), индекс кристалличности (ИК)) целлюлозного продукта, полученного в оптимальных условиях, представлены в табл. 3.

Заключение

Установлено влияние параметров процесса пероксидной делигнификации древесины березы в среде уксусная кислота – вода в присутствии катализатора TiO_2 на выход и состав цел-

люлозных продуктов. Найдено, что наибольшее влияние на состав целлюлозных продуктов оказывает гидромодуль процесса и концентрация пероксида водорода.

В результате экспериментально-статистического анализа получены математические модели, описывающие влияние условий получения целлюлозы на ее выход и химический состав (содержание остаточного лигнина и гемицеллюлоз).

Установлена линейная зависимость между выходными параметрами: выходом целлюлозного продукта (Y_1), содержанием целлюлозы в целлюлозном продукте (Y_2), содержанием остаточного лигнина (Y_3) и содержанием остаточных гемицеллюлоз (Y_4). Получены графические зависимости между всеми выходными параметрами, которые позволяют определять оптимальные соотношения между выходом и свойствами целлюлозного продукта.

В найденных оптимальных условиях процесса пероксидной делигнификации древесины березы (концентрация H_2O_2 4,9 мас.%, гидромодуль 14,9, концентрация CH_3COOH 23,8 мас.%) был получен с выходом 49,9 мас.% качественный целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина ($\leq 1,0$ мас.%), высоким содержанием целлюлозы (92,5 мас.%) и высоким индексом кристалличности (0,78).

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (Проект 121031500180-8) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

This work was conducted within the framework of the budget project 121031500180-8 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

Список литературы / References

1. Handbook of Finnish plywood. Finnish Forest Industries Federation, 2002, ISBN952–9506–63–5.
2. Угрюмов С. А. Исследование прочностных свойств фанеры с внутренним заполнением на основе отходов от форматной обрезки. *Лесной вестник* 2017. Т. 21(4), С. 42–46. [Ugryumov S. A. Investigation of the strength properties of plywood with internal filling based on waste from format cutting. *Lesnoy Vestnik* 2017. Vol. 21(4), P. 42–46. (In Russ.)]
3. Millán G. G., Hellsten S., King A. W. T., Pokki J. P., Llorca J., Sixta H. A comparative study of water-immiscible organic solvents in the production of furfural from xylose and birch hydrolysate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2019. Vol. 72, P. 354–363.
4. Borrega M., Larsson P. T., Ahvenainen P., Ceccherini S., Maloney T., Rautkari L., Sixta H. Birch wood pre-hydrolysis vs pulp post-hydrolysis for the production of xylan-based compounds and cellulose for viscose application. *Carbohydrate Polymers* 2018. Vol. 190, P. 212–221.
5. Koropachinskaya N. V., Tarabanko V. E., Chernyak M. Y., Catalytic oxidation of birch wood (*Betula Pendula* Roth.) with oxygen in syringaldehyde and vanillin. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2003. Vol. 2, P. 9–14.
6. Sixta H. Handbook of pulp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim. 2006.
7. Jiménez L., Pérez A., Rodríguez A., de la Torre M. J. New raw materials and pulping processes for production of pulp and paper. *Afinidad* 2006. Vol. 63(525), P. 362–369.

8. Rodríguez A., Jiménez L. Pulping with organic solvents other than alcohols. *Afinidad* 2008. Vol. 65(535), P. 188–196.
9. Villaverde J. J., Ligeró P., Vega A. Fractionation of *Miscanthus x Giganteus* via modification of the Formacell process. *Industrial Crops and Products* 2015. Vol. 77, P. 275–281.
10. Ligeró J., Vega A., Villaverde J. J. Delignification of *Miscanthus x Giganteus* by the Milox process. *Bioresource Technology* 2010. Vol. 101, P. 3188–3193.
11. Villaverde J. J., Li J., Ligeró P., Ek M., Vega A. Mild peroxyformic acid fractionation of *Miscanthus x giganteus* bark. Behaviour and structural characterization of lignin. *Industrial Crops and Products* 2012. Vol. 35(1), P. 261–268.
12. Song Y., Wi S. G., Kim H. M., Bae H. J. Cellulosic bioethanol production from Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) using hydrogen peroxide-acetic acid (HPAC) pretreatment. *Bioresource Technology* 2016. Vol. 214, P. 30–36.
13. Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Яценкова О. В., Данилов В. Г. Получение целлюлозы каталитической делигнификацией древесины пероксидом водорода. Монография. Красноярск: СФУ, 2014. 146 с. [Kuznetsov B. N., Kuznetsova S. A., Yatsenkova O. V., Danilov V. G. Receiving cellulose by catalytic delignification of wood with hydrogen peroxide. Monograph. Krasnoyarsk: Siberian Federal University, 2014. 146 p. (In Russ.)]
14. Ferrer A., Vega A., Rodríguez A., Ligeró P., Jimenez L. Milox fractionation of empty fruit bunches from *Elaeis guineensis*. *Bioresource Technology* 2011. Vol. 102, P. 9755–9762.
15. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic study of aspen-wood sawdust delignification by H₂O₂ with sulfuric acid catalyst under the mild conditions. *Reaction Kinetic Mechanisms and Catalysis* 2013. Vol. 110, P. 271–280.
16. Kuznetsov B. N., Levdansky V. A., Kuznetsova S. A., Garyntseva N. V., Sudakova I. G., Levdansky A. V. Integration of peroxide delignification and sulfamic acid sulfation methods for obtaining cellulose sulfates from aspen wood. *European Journal of Wood and Wood Products* 2018. Vol. 76, P. 999–1007.
17. Пен Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion. Красноярск, 2014. 292 с. [Pen R. Z. Planning an experiment in Statgraphics Centurion. Krasnoyarsk, 2014. 292 p. (In Russ.)]