МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЕСТНИК
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2018 № 11

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2018

Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, Химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ
Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет А.И. Лелоюр, Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.
Подписано в печать 28.06.2018 г. Формат 70x108$^{1}/_{16}$. Усл. печ. л. 7,7. Тираж 50 экз. Заказ № 3259.
Цена свободная. Дата выхода в свет 29.06.2018 г.
Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия
Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: http://publish.tsu.ru. E-mail: rio.tsu@mail.ru

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, ul. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:
Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)
Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy A.I. Leloyur, E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.
Passed for printing 28.06.2018. Format $70x108^{1}/_{16}$. Conventional printed sheets 7,7. Circulation – 50 copies. Order N 3259.
634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.
Tel. +7 (382-2)- 52-98-49. http://publish.tsu.ru. E-mail: rio.tsu@mail.ru

Вестник Томского государственного университета. Химия
2018 № 11

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

УДК 544.472.2; 547.458.8
DOI 10.17223/24135542/11/1

Т.Б. Медведева[1], Н.В. Громов[1, 2], Ю.А. Родикова[1], М.Н. Тимофеева[1, 2], Е.Г. Жижина[1], С. Амонье[3], О.П. Таран[1, 2]

[1] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)*
[2] *Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)*
[3] *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux-UMR 5026 (г. Пессак, Франция)*

Переработка ксилана в муравьиную кислоту и ксилит в присутствии катализаторов на основе гетерополикислот

Проведено исследование одностадийного гидролиз-окисления и гидролиз-восстановления ксилана в муравьиную кислоту и ксилит соответственно. Гидролиз-окисление ксилана проведено в растворе бифункционального катализатора Mo–V–P гетерополикислоты (ГПК) $Co_{0,6}H_{3,8}PMo_{10}V_2O_{40}$. Муравьиная кислота получена с выходом 42% при 120°C за 7 ч. Гидролиз-восстановление ксилана выполнено в присутствии твердого бифункционального катализатора 1%Ru/$Cs_3HSiW_{12}O_{40}$ Максимальный выход ксилита составил 32% и был достигнут при 190°C и 10 ч.

Ключевые слова*:* *гидролиз-окисление; гидролиз-восстановление; ксилан; муравьиная кислота; ксилит; бифункциональный катализатор; гетерополикислота; рутений.*

Введение

Неизбежное истощение запасов ископаемых источников углеводородов стимулирует поиск альтернативных источников сырья для промышленности и энергетики. Перспективным сырьем представляется растительная биомасса. Главным преимуществом растительных ресурсов перед ископаемыми является их возобновляемость, а также решение проблем парникового эффекта, вызванного эмиссией CO_2 при выращивании растений [1–3]. Среди перспективных источников альтернативного лигноцеллюлозного сырья отдельно следует выделить ксилан. Это гемицеллюлозный разветвленный полисахарид, состоящий из остатков моносахарида ксилозы, связанных β-(1–4)-гликозидными связями. Высокое содержание ксилана характерно для образующихся в больших количествах отходов сельского хозяйства (кукурузные початки, коробочки хлопчатника, подсолнечная шелуха и др.) [4–5].

В настоящее время одним из перспективных направлений развития жидкофазного катализа является разработка one-pot процессов для получения ценных химических соединений с высокой добавленной стоимостью в одном реакторе без извлечения промежуточных продуктов. Такое технологическое решение представляется экономически и экологически целесообразным. Эффективные one-pot процессы требуют создания бифункциональных катализаторов, содержащих несколько активных центров, так как это позволяет увеличить селективность процессов за счет ускорения массопереноса интермедиатов между каталитическими центрами.

Среди ценных химических веществ, которые могут быть получены из биомассы с применением one-pot процессов и бифункциональных катализаторов, можно выделить муравьиную кислоту [7, 8] и ксилитол (ксилит). Муравьиную кислоту можно использовать в качестве восстановителя или источника водорода при получении топлива из растительного сырья, также показана возможность ее применения в топливных элементах для получения электричества. Главным преимуществом применения муравьиной кислоты перед традиционным восстановителем – водородом – является безопасность ее хранения и транспортировки [8–10]. Ксилит широко используется в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки E967 как заменитель сахара, влагоудерживающий агент, стабилизатор, эмульгатор.

Получение муравьиной кислоты и ксилита из ксилана состоит из двух последовательных стадий: 1) катализируемая кислотами деполимеризация (гидролиз ксилана); 2) последующее окисление или восстановление моносахарида ксилозы в муравьиную кислоту или ксилит соответственно. Растворы Mo–V–P гетерополикислот (ГПК) представляются наиболее перспективными бифункциональными катализаторами [11], обладающими как кислотными, так и окислительными свойствами, для получения муравьиной кислоты из биомассы [12–16]. Напротив, для получения многоатомных спиртов одними из перспективных катализаторов гидролиза представляются твердые цезиевые соли гетерополикислот (CsГПК) [17], а наноразмерный металлический рутений является одним из наиболее перспективных катализаторов восстановительных процессов [18, 19]. Создание бифункционального катализатора, содержащего наночастицы Ru, на поверхности CsГПК, в котором металл будет играть роль катализатора восстановления, а носитель – катализировать гидролиз, является весьма многообещающим. При выборе ГПК в качестве бифукциональных катализаторов или кислотных носителей в числе их преимуществ отмечают высокую бренстедовскую кислотность, а также принадлежность к классу каталитических систем, отвечающих требованиям «зеленой химии» [20].

На сегодняшний день опубликовано небольшое количество работ, посвященных получению муравьиной кислоты из лигноцеллюлозы в присутствии бифункциональных катализаторов Mo–V–P ГПК, и большая часть из них нацелена на переработку целлюлозы [8, 12–16, 21, 22]. Исследования по превращению целлюлозы в муравьиную кислоту проводились и в нашей группе [23]. Работ, посвященных переработке ксилана, значительно меньше. Лишь группа P. Волфеля и Дж. Алберта и соавт. использовала ксилан как образец сравнения при превращениях целлюлозы, систематические исследования процесса гидролиз-окисления ксилана не проводились [12, 13]. Однако авторам удалось достичь выхода муравьиной кислоты 40% из ксилана [12, 13] при длительном времени реакции.

В литературе также представлено достаточное количество работ, посвященных получению сорбитола из целлюлозы путем гидролиз-восстановления в присутствии твердых бифункциональных катализаторов – наночастиц Ru, Pt, Pd, Ni, закрепленных на такие твердые кислотные носители, как цезиевые соли [24], углеродные материалы [25–27], цеолиты [28], оксиды [29]. Так, в работе [24] в качестве катализатора используют $1\%Ru/Cs_3PW_{12}O_{40}$ и получают сорбитол с выходом 40% при 160°С. Число работ, посвященных получению ксилита из ксилана с использованием однофазных водных систем и твердых кислотных катализаторов, незначительно, а разрабатываемые каталитические системы показывают умеренную активность. Например, в работах [30, 31] превращение ксилана проводили в гидротермальных условиях и в атмосфере водорода в присутствии катализатора Pt(2)Sn(0.25)/Al. Показан максимальный выход ксилита равный 30% за 16 ч реакции в атмосфере водорода при 190°С. Выходы ксилита могут быть значительно увеличены при использовании сокатализаторов на основе разбавленных растворов минеральных кислот, в первую очередь серной [32]. Однако использование таких сокатализаторов нежелательно из-за их высокой коррозионной активности. При отсутствии серной кислоты катализаторы демонстрируют низкие активности, а выходы ксилита не превышают 10%.

В заключение можно отметить, что поиск эффективных методов превращения ксилана в ценные химические вещества представляется перспективным направлением исследований. Выполнены отдельные работы, направленные на получение муравьиной кислоты и ксилита из ксилана. Вместе с тем в литературе недостаточно систематических данных о гидролиз-окислении и гидролиз-восстановлении этого полисахарида, а предложенные перспективные бифункциональные катализаторы демонстрируют умеренную активность.

Цель данной работы – систематическое исследование процессов гидролиз-окисления и гидролиз-восстановления ксилана для его переработки в ценные химические вещества (муравьиную кислоту и ксилит) в присутствии перспективных каталитических систем на основе гетерополикислот. К числу задач исследования относились поиск оптимальных условий процессов и выявление влияния условий на выходы целевых продуктов.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В данной работе без предварительной очистки в качестве стандартов ВЭЖХ анализа использовались следующие химические реактивы: фурфурол (Acros), ксилоза (Acros), левулиновая кислота (Acros Organics), муравьиная кислота (Panreac), уксусная кислота (Реахим), ксилит (Acros Organics). В качестве субстрата использовали ксилан (90%, Sigma). Аргон (99,998%, ГОСТ 10157–70, ОАО Сибтехгаз, Россия) применялся в качестве инертного газа в реакторе. Водород (99,999%, ГОСТ Р 51673–2000, ОАО Сибтехгаз, Россия) использовался для приготовления катализатора и в качестве восстановителя в реакции гидролиз-восстановления, смесь (искусственный воздух) 20% кислорода и 80% азота (ГОСТы 5583–78 и 9293–74) применялась в гидролиз-окислении ксилана. Вода, очищенная на установке Milli-Q (Millipore, Франция), использовалась для приготовления всех катализаторов и растворов. Для приготовления катализаторов использовали: $H_3SiW_{12}O_{40}\cdot 7,5H_2O$, Cs_2CO_3 (Acros Organic), $Ru(NO)(NO_3)_3$ (Alfa Aesar), V_2O_5 (х.ч., Вектон), MoO_3 (х.ч., Вектон), Na_2CO_3 (х.ч., Реахим), $Co(CO_3)_x(OH)_{2-2x}$ (45,6% Co, ч.) и H_3PO_4 (х.ч., Реахим).

Приготовление катализаторов. Водный раствор ГПК состава $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ получали из стехиометрических количеств V_2O_5, MoO_3, H_2O_2 и H_3PO_4 по методике, разработанной в Институте катализа СО РАН [33]. Раствор соли ГПК состава $Co_{0,6}H_{3,8}PMo_{10}V_2O_{40}$ (Co–MoV) получали растворением основного карбоната кобальта в горячем растворе ГПК-2 [34].

Синтез кислотного носителя $Cs_3HSiW_{12}O_{40}$ (Cs–SiW) проводили из водно-спиртовых растворов $H_4SiW_{12}O_{40}$ и Cs_2CO_3, смешанных в стехиометрических количествах. После старения в течение 24 часов образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили при комнатной температуре 12 ч [19].

Бифункциональный катализатор 1%$Ru/Cs_3HSiW_{12}O_{40}$ (1%Ru/Cs–SiW) был приготовлен методом пропитки по влагоемкости носителя Cs–SiW водным раствором предшественника металла нитрозилнитрата рутения $Ru(NO)(NO_3)_3$ с последующим восстановлением предшественника катализатора в токе водорода при 300 С (скорость нагрева 1 С/мин от комнатной температуры до 300°С) в течение 2 ч [35].

Физико-химические методы исследования катализаторов. Текстурные характеристики цезиевых солей исследовали методом низкотемпературой адсорбции N_2 при –204°С на установке ASAP-2400 (Micrometritics, США). Все образцы предварительно дегазировали в вакууме при 130–150°С. Структура цезиевых солей подтверждалась методом ИК-спектроскопии на приборе Shimadzu FTIR-8300 в области 400–1800 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ и рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения CuK_α (λ = 1,5418 Å). Исследование катализатора 1%Ru/Cs-SiW просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) проводили на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напря жением 200 кВ и разрешением 1.4 Å.

Раствор Mo–V–P ГПК состава $Co_{0,6}H_{3,8}PMo_{10}V_2O_{40}$ (Co–MoV) был исследован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{51}V и ^{31}P с использованием ЯМР-спектрометра высокого разрешения Bruker VANCE 400 при рабочих частотах 162,0 и 105,24 МГц с применением 85% H_3PO_4 и $VOCl_3$ в качестве внешних стандартов.

Испытание катализаторов проводили в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при интенсивном перемешивании (1 500 об./мин). Реакцию гидролиз-окисления ксилана проводили в диапазоне температур 100–120°С и давлении искусственного воздуха 20 атм, гидролиз-восстановления полисахарида – при 160–190°С атмосфере H_2 (50 атм).

Начальная концентрация ксилана и катализатора 1%Ru/Cs–SiW – 10 г/л, концентрация растворимого катализатора Co–MoV – 10 мМ (концентрация атомов ванадия в реакционной смеси 20 мМ). Субстрат и катализатор помещали в реактор, добавляли 45 мл воды, реактор закрывали, продували аргоном 6 раз, подавали в систему реакционную атмосферу (водород или воздух), доводили давление газа до рабочего значения и начинали нагрев автоклава. После достижения заданной температуры процесса (время нагревания составляло примерно 20–30 мин) отбирали нулевую пробу. В ходе реакции из автоклава периодически отбирали пробы реакционной смеси для анализа методом ВЭЖХ (в гидролиз-восстановлении через 1, 2, 3, 5 ч, в гидролиз-окислении через 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 5 ч).

ВЭЖХ анализ состава реакционной смеси проводили на хроматографе Shimadzu Prominence LC-20, оборудованном рефрактометрическим и диодноматричным детекторами. Анализ на сахара и многоатомные спирты проводили на колонке Rezex RPM-Monosaccharide Pb^{2+} (Phenomenex, 300 мм·5,0 мм), термостатированной при 70°C. Для анализа кислот использовали колонку Rezex ROA-Organic Acids (Phenomenex, 300 мм·5,0 мм), термостатированную при 40°C. В качестве элюентов использовали подаваемую со скоростью 0,6 мл/мин деионизированную воду или 1,25 мМ водный раствор серной кислоты соответственно.

Расчет выходов продуктов гидролиз-окисления и гидролиз-восстановления ксилана проводили в мольных процентах (%) аналогично работе [23] по формуле:

$$Y = \frac{C_{\text{продукт}} V}{N_{\text{C}} \left(m_{\text{ксилан}} / M_{\text{ост.ксилозы}} \right)} \cdot 100\,, \qquad (1)$$

где Y – выход продукта, $C_{\text{продукт}}$ – концентрация продукта (моль/л), V – объем реакционной смеси (л), N_{C} – коэффициент, учитывающий мольное соотношение углерода между продуктом и остатком ксилозы в структуре ксилана (для ксилита $N_{\text{C}} = 1$, для муравьиной кислоты $N_{\text{C}} = 5$), $m_{\text{ксилан}}$ – масса ксилана (г), $M_{\text{ост. ксилозы}}$ – молярная масса остатка ксилозы в структуре ксилана (132 г/моль).

Результаты и их обсуждение

Строение гетерополианиона растворимого катализатора Co–MoV подтверждена методом ЯМР-спектроскопии по методикам, описанным в предыдущих исследованиях [19, 33, 34]. Согласно результатам ЯМР на ядрах ^{51}V и ^{31}P раствор катализатора представляет собой сложную равновесную смесь, содержащую помимо гетерополианионов структуры Кеггина H^+-ионы, катионы VO_2^+, фосфорную кислоту и различные продукты их взаимодействий.

Текстурные характеристики катализатора 1%Ru/Cs–SiW и его носителя исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица). Анализ изотерм позволяет проследить за изменениями в структурных характеристиках образцов. $Cs_3HSiW_{12}O_{40}$ обладает достаточно развитой удельной площадью поверхности (S_{BET}), которая составляет 195 м^2/г. Величина S_{BET} и объем микропор после нанесения рутения на носитель Cs–SiW снижаются, что связано с образованием наночастиц металла и блокированием микропор носителя. Удельная поверхность катализатора оказалась равна 110 м^2/г.

Текстурные характеристики Cs–SiW и 1%Ru/Cs–SiW
и концентрация кислотных центров типа Бренстеда и Льюиса

Катализатор	Кислотные центры типа Бренстеда, мкмоль/г	Кислотные центры типа Льюиса, мкмоль/г	S_{BET} (м^2/г)	$S_{мезо}$ (м^2/г)	V_Σ (см^3/г)	V_μ (см^3/г)
Cs-SiW	101	23	195	9	0,094	0,074
1% Ru/Cs–SiW	65	82	110	11	0,091	0,041

Примечание. S_{BET} – удельная поверхность, рассчитанная методом БЭТ; $S_{мезо}$ – удельная поверхность мезопор, V_Σ – суммарный объем пор, V_μ – объем микропор.

Строение гетерополианиона кислотного носителя Cs–SiW изучено методами ИК-спектроскопии и РФА (рис. 1, 2).

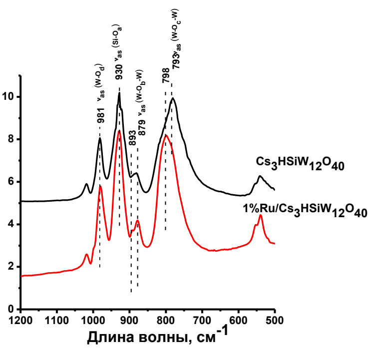


Рис. 1. ИК спектры кислотного носителя Cs–SiW и катализатора 1%Ru/Cs-SiW

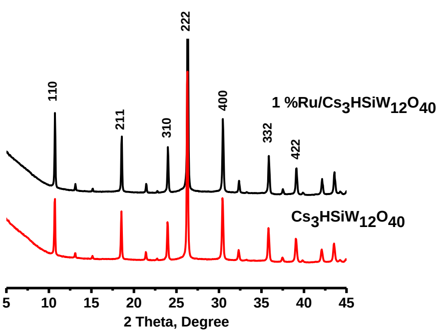


Рис. 2. Рентгенограммы кислотного носителя Cs–SiW и катализатора 1%Ru/Cs–SiW

Определение количества бренстедовских и льюисовских кислотных центров на поверхности 1%Ru/Cs-SiW проведено методом адсорбции пиридина, контролируемой по *in-situ* ИК-анализу. Носитель Cs–SiW характеризуется высокой концентрацией бренстедовских кислотных центров (см. таблицу), их количество составляет 101 мкмоль/г. Концентрация льюисовских кислотных центров для Cs–SiW значительно ниже (23 мкмоль/г). Однако после нанесения Ru количество бренстедовских центров уменьшается, а число центров Льюиса, наоборот, возрастает. Так, для 1% Ru/Cs–SiW количество кислотных центров Льюиса составило 82 мкмоль/г, а количество кислотных центров Бренстеда – 65 мкмоль/г.

На ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в области 500–1 100 см$^{-1}$, характерные для аниона кегинского типа $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. Положения максимумов полос поглощения соответствуют литературным данным [36–38]. Так, полоса в области 980–960 см$^{-1}$ обусловлена асимметричными валентными колебаниями концевых групп M=O, две полосы в области ~ 890 и ~ 797 см$^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям линейных и уголковых мостиковых групп M–O–M. Полоса с низкой интенсивностью при 1 020 см$^{-1}$ в спектре относится к симметричному валентному колебанию связи M=O. Полосу при 930 см$^{-1}$ относят к валентным колебаниям SiO_4. Полосы с низкой интенсивностью в области 400–600 см$^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям (полоса при 540 см$^{-1}$ характеризует колебания SiO_4 группы). Полоса 520–500 см$^{-1}$ обусловлена деформационными колебаниями связи M–O.

Согласно данным РФА, цезиевая соль Cs–SiW имеет кубическую структуру, преимущественное образование которой описано ранее [39]. Рефлексы рутения на дифактограммах не обнаруживаются вследствие малого размера сформированных наночастиц.

Методами ИК-спектроскопии и РФА также изучено влияние нанесения металла, а именно процедуры восстановления предшественника при высокой температуре в токе сильного восстановителя водорода, на структуру гетерополианиона (см. рис. 1 и 2). Идентичность спектров ИК и РФА Cs–SiW и 1%Ru/Cs–SiW указывает на сохранение кислотного носителя после нанесения наночастиц металла [40].

Исследование катализатора 1%Ru/Cs–SiW методом ПЭМ подтвердило высокодисперсное состояние благородного металла (рис. 3), средний размер наночастиц которого составил (1,1 ± 0,1) нм. Следует подчеркнуть, что частицы Ru характеризуются узким распределением частиц по размерам.

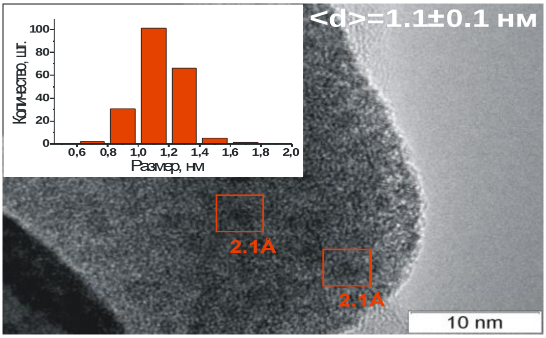


Рис. 3. Электронная микрофотография катализатора 1%Ru/Cs–SiW

Каталитические свойства раствора бифункционального катализатора гетеропликислоты Co–MoV в одностадийном гидролиз-окислении ксилана изучены в автоклаве высокого давления. Выбор катализатора и условий его использования (концентрация, давление воздуха 20 атм) был сделан с учетом результатов наших предыдущих исследований, посвященных гидролиз-окислению целлюлозы [23]. Однако для превращения гемицеллюлозы (ксилана) были выбраны более мягкие условия (100–120°С), так как ксилан растворим в воде и не имеет кристаллической структуры по сравнению с целлюлозой. Исследование реакционной смеси методом ВЭЖХ показало, что основным продуктом реакции является муравьиная кислота (рис. 4).

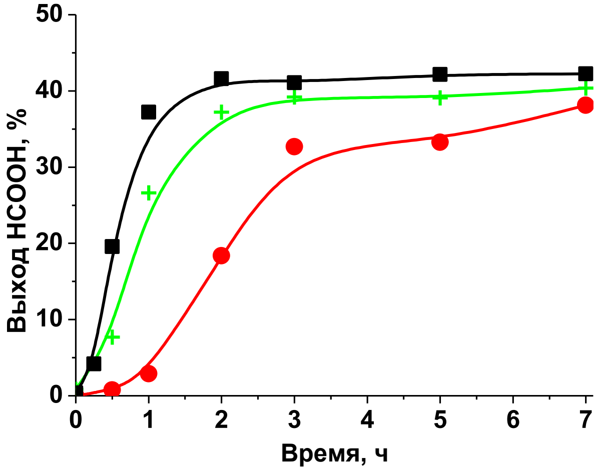


Рис. 4. Кинетические кривые накопления муравьиной кислоты в присутствии растворимого катализатора Co–MoV. Температуры реакции: ■ – 120°С, + – 110°С, ● – 100°С

Кроме того, обнаружены небольшие количества побочных продуктов – уксусной кислоты, формальдегида (не более 2% каждого) и ксилозы (до 6%), – выход которых с увеличением температуры быстро падает. По окончании реакции образуется достаточно чистый раствор целевого продукта, содержащий только незначительные примеси уксусной кислоты и формальдегида (< 1%). Максимальные выходы муравьиной кислоты достигаются через 7 ч реакции при всех выбранных температурах и находятся в диапазоне 38–42%. Наибольший выход муравьиной кислоты (42%) получен при 120°С. Кинетические данные, полученные при разных температурах, позволили определить величину наблюдаемой энергии активации гидролиз-окисления ксилана, которая составила 82 кДж/моль. Полученная энергия активации близка к энергии активации для процесса гидролиз-окисления целлюлозы (80 кДж/моль) [23].

В целом можно отметить, что достигнутые выходы муравьиной кислоты из ксилана хорошо согласуются с полученными в литературе данными. Так, Дж. Альберт и соавт. продемонстрировали возможность превращения ксилана в муравьиную кислоту с выходом до 40% [12, 13]. Других работ, посвященных получению муравьиной кислоты из ксилана в присутствии растворимого катализатора гетерополикислоты Co–MoV, в доступной нам литературе найти не удалось.

Каталитические свойства катализатора 1%Ru/Cs-SiW исследованы в процессе гидролиз-гидрирования ксилана в автоклаве при температурах 160, 180, 190°С в атмосфере водорода (рис. 5).

Анализ реакционных растворов методом ВЭЖХ показал, что при температуре 160°С реакция не происходит, так как какие-либо продукты превращения ксилана не наблюдались. Повышение температуры реакции до 180–190°С привело к образованию ксилита как основного продукта реакции. Кроме того, наблюдалось образование ксилозы с заметными выходами.

Линейная зависимость кинетических кривых образования ксилита из ксилана свидетельствует о нулевом наблюдаемом порядке реакции. Максимальные выходы ксилита и ксилозы составили 14 и 11% соответственно и были достигнуты через 7 ч реакции. Повышение температуры до 190°С приводит к увеличению выхода ксилита на 7% за 7 ч (т.е. в 1,5 раза), причем увеличение времени реакции до 10 ч позволяет получить ксилит с выходом 31%.

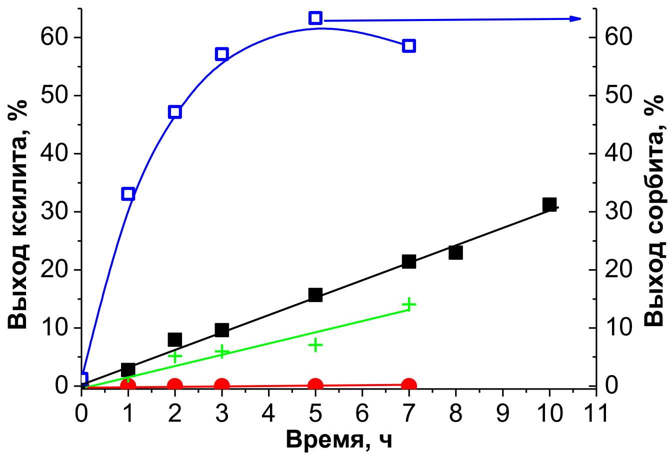


Рис. 5. Кривые накопления ксилита в реакции гидролиз-восстановления ксилана в присутствии 1%Ru/Cs–SiW. Температуры реакции: ■ – 190°С, + – 180°С, ● – 160°С. □ – кинетическая кривая накопления сорбита в гидролиз-восстановлении целлюлозы при 180°С в присутствии 1%Ru/Cs–SiW

В целом следует отметить, что умеренные выходы ксилита в гидролиз-восстановлении ксилана оказались неожиданным результатом, поскольку нам удалось переработать нерастворимый в воде и обладающий степенью кристалличности около 30% полисахарид целлюлозу в сорбит с выходом более 65% при температуре 180°С. Эксперимент с целлюлозой проводился в присутствии того же катализатора 1%Ru/Cs–SiW. Низкие скорости гидролиз-восстановления ксилана ранее наблюдались, например, авторами [31]. Авторам удалось достичь выходов ксилита около 30% в присутствии биметаллического катализатора Pt(2)Sn(0.25)/Al при температуре 190°С. Однако для достижения указанного выхода потребовалось 16 ч. Исследовательская группа под руководством М.Ф. Рибейру Перейру из Университета Порту (Португалия) также показала, что гидролиз-восстановление целлюлозы происходит при более низких температурах, чем ксилана. Для эффективной переработки гемицеллюлозы в присутствии высокодисперсного рутения, нанесенного на углеродные нанотрубки, авторы предложили использовать температуру 205°С, в то время как для деполимеризации целлюлозы оказалось достаточно 170°С [26, 27].

В данной ситуации для выявления лимитирующей стадии гидролиз-восстановления ксилана нами был проведен эксперимент по восстановлению ксилозы при 180°C в присутствии катализатора 1%Ru/Cs–SiW. Оказалось, что уже в нулевой точке эксперимента (проба отбиралась сразу по достижении автоклавом температуры реакции, т.е. через 20 мин после начала эксперимента) степень превращения ксилозы составила 80% при такой же величине выхода полиола. Данный результат свидетельствует о том, что реакция восстановления протекает с высокой селективностью, быстро и ее скорость определяется выбранным диапазоном температур. Сразу после достижения максимального значения концентрация ксилита уменьшилась и к 7 ч реакции составила только 44%. Эти результаты прямо свидетельствуют о нестабильности ксилита при высокой температуре. Таким образом, умеренные выходы ксилита, наблюдавшиеся в данной работе, могут быть обусловлены как лимитированием общего процесса гидролизом ксилана, скорость которого даже при незначительном понижении температуры реакции существенно падает практически до нулевой, так и близкими значениями скоростей деполимеризации полисахарида и деградации целевого продукта, не позволяющими накопить целевое соединение в достаточном количестве.

В целом можно отметить, что каталитические системы на основе наночастиц рутения, нанесенного на полиоксометаллатный носитель цезиевой соли Si–W гетерополикислоты, ранее никогда не применялись в гидролиз-восстановлении ксилана в ксилит. Полученные выходы ксилита около 30% и трудности, связанные с гидролизом, согласуются с литературными данными, полученными с использованием твердых катализаторов без добавления растворимых сокатализаторов, таких как минеральные кислоты [26, 27, 31].

Заключение

В работе проведено исследование процессов гидролиз-окисления и гидролиз-восстановления распространенной гемицеллюлозы ксилана в ценные продукты – муравьиную кислоту и ксилит соответственно. Процессы осуществлялись в гидротермальных средах в окислительной (20%O_2–80%N_2) или восстановительной (H_2) атмосферах в присутствии новых бифункциональных катализаторов на основе гетерополикислот. Для гидролиз-окисления ксилана в муравьиную кислоту использовался растворимый катализатор на основе Mo–V–P гетерополикислоты $Co_{0,6}H_{3,8}PMo_{10}V_2O_{40}$, имеющей как кислотные, так и связанные с ванадием окислительно-восстановительные центры. Процесс гидролиз-восстановления полисахарида в ксилит проводили в присутствии твердого нерастворимого в воде катализатора наночастиц рутения (ОВ-центры), нанесенных на цезиевую соль Si–W гетерополикислоты, 1%Ru/$Cs_3HSiW_{12}O_{40}$.

В результате проведенных исследований удалось определить экспериментальные условия (120°C за 7 ч) для получения муравьиной кислоты с выходом 42%. Полученные выходы сопоставимы с литературными данными [12, 13]. Гидролиз-восстановление ксилана впервые проведено с использованием катализатора на основе высокодисперсного рутения, нанесенного на цезиевую соль ГПК. Удалось достичь выходов ксилана 32% при 190°C и 10 ч. Обнаружено, что ксилан значительно труднее подвергается гидролиз-восстановлению, чем кристаллический полисахарид целлюлоза. Подобные затруднения ранее были описаны в литературе при использовании твердых катализаторов без добавок минеральных кислот [26, 27, 31]. Исследование промежуточных стадий подтвердило высокие скорости и селективность протекания реакции восстановления, а низкие выходы ксилита могут быть обусловлены низкой скоростью гидролиза и / или недостаточной стабильностью ксилита в гидротермальной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-53-16027).

Литература

1. Bhaumik P., Dhepe P.L. Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates // Catalysis Reviews. 2016. V. 58, № 1. P. 36–112.
2. Van Putten R.-J., van der Waal J.C., de Jong E. et al. Hydroxymethylfurfural, a Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources // Chemical Reviews. 2013. V. 113, №3. P. 1499–1597.
3. Besson M., Gallezot P., Pinel C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts // Chemical Reviews. 2014. V. 114, № 3. P. 1827–1870.
4. Spiridon I. Hemicelluloses: structure and properties // Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. 2nd ed. New York : Marcel Dekker, 2005. P. 475–487.
5. Deutschmann R., Dekker R.F.H. From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research // Biotechnology Advances. 2012. V, 3. № 6. P. 1627–1640.
6. Heinze T. Chemical Functionalization of Cellulose // Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. 2nd ed. New York : Marcel Dekker, 2005. P. 551.
7. Deng W., Zhang Q., Wang, Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids // Catalysis Today. 2014. V. 234. P. 31–41.
8. Li J., Ding D.-J., Deng L. et al. Catalytic Air Oxidation of Biomass-Derived Carbohydrates to Formic Acid // ChemSusChem. 2012. V. 5, № 7. P. 1313–1318.
9. Weber M., Wang J.T., Wasmus S. et al. Formic Acid Oxidation in a Polymer Electrolyte Fuel Cell: A Real-Time Mass-Spectrometry Study // Journal of The Electrochemical Society. 1996. V. 143, № 7. P. L158–L160.
10. Serrano-Ruiz J.C., Braden, D.J., West R.M. et al. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen // Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V. 100. P. 184–189.
11. Zhizhina E.G., Matveev K.I., Russkikh V.V. Catalytic Synthesis of 1,4-Naphtho- and 9,10-Anthraquinones According to the Diene Synthesis Reaction for Pulp and Paper Industry // Chemistry for Sustainable Development. 2004. V. 12, № 1. P. 47–51.
12. Wolfel R., Taccardi N., Bosmann A. et al. Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen // Green Chemistry. 2011. V. 13, № 10. P. 2759–2763.
13. Albert J., Wolfel R., Bosmann A. et al. Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators // Energy & Environmental Science. 2012. V. 5, № 7. P. 7956–7962.
14. Lu T., Hou Y., Wu W. et al. Formic acid and acetic acid production from corn cob by catalytic oxidation using O_2 // Fuel Processing Technology. 2018. V. 171. P. 133–139.

15. Zhang J., Sun M., Liu X. et al. Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields // Catalysis Today. 2014. V. 233. P. 77–82.
16. Reichert J., Albert J. Detailed Kinetic Investigations on the Selective Oxidation of Biomass to Formic Acid (OxFA Process) Using Model Substrates and Real Biomass // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2017. V. 5, № 8. P. 7383–7392.
17. Tian J. et al. Hydrolysis of Cellulose over $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (x = 1–3) Heteropoly Acid Catalysts // Chemical Engineering Technology. 2011. V. 34, № 3. P. 482–486.
18. Pank S. et.al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulse performance // Biotechnology for Biofuels. 2010. V. 46. P. 6935–6937.
19. Kozhevnikov I.V. Catalysis by polyoxometalates. Liverpool : Wiley, 2002. 201 p.
20. Grosh A.K., Moffat J.B. Acidity of heteropoly compounds // J. Catalysis. 1986. V. 101. P. 238–242.
21. Rafiee E., Jafari H. A practical and green approach towards synthesis of dihydropyrimidinones: Using heteropoly acids as efficient catalysts // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2006. V. 16, № 9. P. 2463–2466.
22. Evtuguin D.V., Pascoal Neto C., Pedrosa De Jesus J.D. Bleaching of kraft pulp by oxygen in the presence of polyoxometalates // Journal of Pulp and Paper Science. 1998. V. 24, № 4. P. 133–140.
23. Shatalov A.A., Evtuguin D.V., Pascoal Neto, C. Cellulose degradation in the reaction system O2/heteropolyanions of series $[PMo_{(12-n)}V_nO_{40}]_{(3+n)}^{-}$ // Carbohydrate Polymers. 2000. V. 43, № 1. P. 23–32.
24. Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V. et al. Hydrolytic Oxidation of Cellulose to Formic Acid in the Presence of Heteropoly Acid Catalysts for Efficient Processing of Lignocellulosic Biomass // Catalysis Today. 2016. V. 278, № 1. P. 74–81.
25. Liu M., Deng W., Zhang Q., Wang Y., Wang Ye. Polyoxometalate-supported ruthenium nanoparticles as bifunctional heterogeneous catalysts for the conversions of cellobiose and cellulose into sorbitol under mild conditions // Chemical Communication. 2011. V. 47. P. 9717–9719.
26. Reyes-Luyanda D., Flores-Cruz J., Morales-Pérez P.J. et al. Bifunctional Materials for the Catalytic Conversion of Cellulose into Soluble Renewable Biorefinery Feedstocks // Topics in Catalysis. 2012. V. 55, № 3. P. 148–161.
27. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Orfao J.J.M., Ribeiro Pereira M.F. Carbon supported Ru-Ni bimetallic catalysts for the enhanced one-pot conversion of cellulose to sorbitol // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 217. P. 265–274.
28. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Orfao J.J.M., Ribeiro Pereira M.F. A one-pot method for the enhanced production of xylitol directly from hemicellulose (corncob xylan) // RSC Advanced. 2016. V. 6. P. 95320–95327.
29. Ennaert T., Feys S., Hendrikx D., Jacobs P.A., Sels B.F. Reductive splitting of hemicellulose with stable ruthenium-loaded USY zeolites // Green Chemistry. 2016. V. 18, № 19. P. 5295–5304.
30. Kusema B.T., Faba L., Kumar N. et al. Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst // Catalysis Today. 2012. V. 196, № 1. P. 26–33.
31. Mikkola J.-P., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Väyrynen J. Deactivation kinetics of Mo-suppoted Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol // Applied Catalysis A: Generall. 1999. V. 196, is. 1. P. 177–185.
32. Tathod A.P., Dhepe P.L. Efficient method for the conversion of agricultural waste into sugar alcohols over supported bimetallic catalysts // Bioresource Technology. 2015. V. 178. P. 36–44.

33. Yi G., Zhang Y. One-Pot Selective Conversion of Hemicellulose (Xylan) to Xylitol under Mild Condition // ChemSuSChem Communications. 2012. V. 5. P. 1383–1387.
34. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. Новые методы синтеза молибдованадофосфорных гетерополикислот // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 5. С. 795–300.
35. Odyakov V.F., Zhizhina E.G. A novel method of the synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acid solution // Kinetics and Catalysis. 2008. V. 95, № 1. P. 21–28.
36. Ayusheev A., Taran O., Seryak I., Podyacheva O., Descorme C., Besson M., Kibisa L., Boronina A., Romanenko A., Ismagilova Z., Parmona V. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V. 146. P. 177–185.
37. Lee K.-Y., Misono M. Heteropoly compounds // Handbook of heterogeneous catalysis. 1997. V. 1. P 118–131.
38. Hill C.L. Chapter 4.11 Polyoxometalates: Reactivity // Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology / eds: J.A. McCleverty, T.J. Meyer. San Diego : Elsevier Ltd., 2003.679–759 p.
39. Казанский Л.П. Исследование полиоксометаллатов методом ИК спектроскопии // Известия АН СССР. Сер. хим. 1975. Т. 3. С. 499–520.
40. Gayraud P.-Y., Essayem N., Védrine J.C. $H_3PW_{12}O_{40}$ acid dispersed on its Cs salt: improvement of its catalytic properties by mechanical mixture and grinding // Catalysis Letters. 1998. V. 56. P. 35–41.
41. Bobleter O. Hydrothermal degradation and fractionation of saccharides // Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. 2nd ed. New York : Marcel Dekker, 2005. P. 893–913.

Информация об авторах:

Медведева Татьяна Борисовна, инженер лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru

Громов Николай Владимирович, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gromov@catalysis.ru

Родикова Юлия Анатольевна, канд. хим. наук, младший научный сотрудник группы катализаторов и процессов на основе гетерополикислот Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: rodikova@catalysis.ru

Тимофеева Мария Николаевна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

Жижина Елена Георгиевна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы катализаторов и процессов на основе гетерополикислот Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: zhizh@catalysis.ru

Амонье Сириль, доктор, ведущий научный сотрудник, руководитель группы сверхкритических флюидов Института химии конденсированной материи Бордо (г. Бордо, Франция).

Таран Оксана Павловна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: oxanap@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 11, 6-22. DOI: 10.17223/24135542/11/1

T.B. Medvedeva[1], N.V. Gromov[1,2], Yu.A. Rodikova[1], M.N. Timofeeva[1,2], E.G. Zhizhina[1], C. Aymonier[3], O.P. Taran[1,2]

[1] *Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia)*
[2] *Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)*
[3] *Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeau-UMR 5026 (Pessac, France)*

Xylan catalytic processing to produce formic acid and xylitol in the presence of heteropoly acids

Gradually decreasing high-quality stocks of nonrenewable fossil resources necessitate creating technologies based on the processing of an alternative, renewable, environmentally friendly raw material, plant biomass (lignocellulose). One of the promising research areas in biomass transformation is the development of one-pot processes for the direct production of valuable chemicals from plant raw materials over bifunctional catalysts. The plant polysaccharide xylan, which is contained in agricultural wastes such as corn cobs and sunflower husks, can be clearly identified as a promising raw material for its direct one-pot processing to chemicals. When a one-pot hydrolysis-oxidation process is used, xylan can be transformed into formic acid, which is a promising reducing agent and an alternative to molecular hydrogen. The transformation of the xylan via a one-pot hydrolysis-hydrogenation enables obtaining xylitol, known to be a sugar substitute in the food and pharmaceutical industries.

The aim of this work was a systematic study of one-pot hydrolysis-oxidation and hydrolysis-hydrogenation processes of xylan into formic acid and xylitol, respectively, in the presence of promising bifunctional catalysts based on heteropoly acids.

Hydrolysis-oxidation of xylan was studied in a solution of the bifunctional Mo-V-P heteropoly acid catalyst (HPA). The composition of the catalyst was $Co_{0.6}H_{3.8}PMo_{10}V_2O_{40}$*. The HPA was obtained from the stoichiometric mixture of* V_2O_5*,* MoO_3*,* H_2O_2*,* H_3PO_4*, and* $CoCO_3$ *precursors. The catalyst developed possessed both acidic and vanadium-bound oxidation catalytic centers. Transformations of the polysaccharide were carried out in an autoclave under hydrothermal conditions at temperatures of 100–120 °C and a 20 bar air mixture pressure. To obtain kinetic data, samples of the reaction mixture were collected from the autoclave for HPLC and total organic carbon analysis. An optimal process temperature of 120 °C was determined for the hydrolysis-oxidation reaction of xylan to formic acid. A 42% yield of formic acid was reached under the optimal conditions.*

The conversion of xylan to xylitol via the hydrolysis-hydrogenation process was studied in the presence of a solid bifunctional catalyst of ruthenium nanoparticles supported on an acidic support of cesium salt of Si-W heteropolyacid, 1% $Ru/Cs_3HSiW_{12}O_{40}$*. The transformation of xylan was carried out in a high-pressure autoclave under hydrogen atmosphere (50 atm) and at 160–190 °C temperatures. The catalyst testing enabled a 32% xylan yield under optimal conditions (190 °C and a reaction time of 10 h).*

Keywords: *hydrolysis-oxidation; hydrolysis-reduction; xylan; formic acid; xylitol; bifunctional catalyst; heteropolyacid; ruthenium.*

References

1. Bhaumik P., Dhepe P.L. Solid acid catalyzed synthesis of furans from carbohydrates. *Catalysis Reviews.* 2016;58(1):36–112.

2. Van Putten R.-J., van der Waal J.C., de Jong E. et al. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chemical Reviews.* 2013;113(3):1499–1597.
3. Besson M., Gallezot P., Pine C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical Reviews.* 2014;114(3):1827–1870.
4. Spiridon I. Hemicelluloses: structure and properties. *Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility.* Second ed. NY : Marcel Dekker, 2005. P. 475–487.
5. Deutschmann R., Dekker R.F.H. From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research. *Biotechnology Advances.* 2012;6:1627–1640.
6. Heinze T. Chemical Functionalization of Cellulose. *Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility.* Second ed. NY : Marcel Dekker, 2005. P. 551.
7. Deng W., Zhang Q., Wang Y. Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. *Catalysis Today.* 2014;234:31–41.
8. Li J., Ding D.-J., Deng L. et al. Catalytic Air Oxidation of Biomass-Derived Carbohydrates to Formic Acid. *ChemSusChem.* 2012; 5(7):1313–1318.
9. Weber M., Wang J.T., Wasmus S. et al. Formic Acid Oxidation in a Polymer Electrolyte Fuel Cell: A Real-Time Mass-Spectrometry Study. *Journal of The Electrochemical Society.* 1996;143(7):L158–L160.
10. Serrano-Ruiz J.C., Braden D.J., West R.M. et al. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2010;100:184–189.
11. Zhizhina E.G., Matveev K.I., Russkikh V.V. Catalytic Synthesis of 1,4-Naphtho- and 9,10-Anthraquinones According to the Diene Synthesis Reaction for Pulp and Paper Industry. *Chemistry for Sustainable Development.* 2004;12(1):47–51.
12. Wolfel R., Taccardi N., Bosmann A. et al. Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen. *Green Chemistry.* 2011;13(10):2759–2763.
13. Albert J., Wolfel R., Bosmann A. et al. Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators. *Energy & Environmental Science.* 2012;5(7):7956–7962.
14. Lu T., Hou Y., Wu W. et al. Formic acid and acetic acid production from corn cob by catalytic oxidation using O_2. *Fuel Processing Technology.* 2018;171:133–139.
15. Zhang J., Sun M., Liu X. et al. Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields. *Catalysis Today.* 2014;233:77–82.
16. Reichert J., Albert J. Detailed Kinetic Investigations on the Selective Oxidation of Biomass to Formic Acid (OxFA Process) Using Model Substrates and Real Biomass *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2017;5(8):7383–7392.
17. Tian J. et al. Hydrolysis of Cellulose over $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (X = 1–3) Heteropoly Acid Catalysts. *Chemical Engineering Technology.* 2011;34(3):482–486.
18. Pank S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulse performance. *Biotechnology for Biofuels.* 2010;46:6935–6937.
19. Kozhevnikov, I. V. Catalysis by polyoxometalates. Liverpool : Wiley, 2002. 201 p.
20. Grosh A.K., Moffat J. B. Acidity of heteropoly compounds. *J. Catalysis.* 1986;101:238–242.
21. Rafiee E., Jafari H. A practical and green approach towards synthesis of dihydropyrimidinones: Using heteropoly acids as efficient catalysts. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* 2006;16(9):2463–2466.
22. Evtuguin D.V., Pascoal N.C., Pedrosa De Jesus J.D. Bleaching of kraft pulp by oxygen in the presence of polyoxometalates. *Journal of Pulp and Paper Science.* 1998;24(4):133–140.
23. Shatalov A.A., Evtuguin D.V., Pascoal Neto C. Cellulose degradation in the reaction system O2/heteropolyanions of series $[PMo_{(12-n)}V_nO_{40}]_{(3+n)}^{-}$. *Carbohydrate Polymers.* 2000;43(1):23–32.

24. Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V. et al. Hydrolytic Oxidation of Cellulose to Formic Acid in the Presence of Heteropoly Acid Catalysts for Efficient Processing of Lignocellulosic Biomass. *Catalysis Today.* 2016;278(1):74–81.
25. Liu M., Deng W., Zhang Q., Wang Y., Wang Ye. Polyoxometalate-supported ruthenium nanoparticles as bifunctional heterogeneous catalysts for the conversions of cellobiose and cellulose into sorbitol under mild conditions. *Chemical Communication.* 2011;47:9717–9719.
26. Reyes-Luyanda D., Flores-Cruz J., Morales-Pérez P.J. et al. Bifunctional Materials for the Catalytic Conversion of Cellulose into Soluble Renewable Biorefinery Feedstocks. *Topics in Catalysis.* 2012;55(3):148–161.
27. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Orfao J.J.M., Ribeiro Pereira M.F. Carbon supported Ru-Ni bimetallic catalysts for the enhanced one-pot conversion of cellulose to sorbitol. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2017;217:265–274.
28. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Orfao J.J.M., Ribeiro Pereira M.F. A one-pot method for the enhanced production of xylitol directly from hemicellulose (corncob xylan). *RSC Advanced.* 2016;6:95320–95327.
29. Ennaert T., Feys S., Hendrikx D., Jacobs P.A., Sels B.F. Reductive splitting of hemicellulose with stable ruthenium-loaded USY zeolites. *Green Chemistry.* 2016;18(19):5295–5304.
30. Kusema B.T., Faba L., Kumar N. et al. Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst. *Catalysis Today.* 2012;196(1):26–33.
31. Mikkola J.-P., Vainio H., Salmi T., Sjöholm R., Ollonqvist T., Väyrynen J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol. *Applied Catalysis A: Generall.* 1999;1(196):177–185.
32. Tathod A.P., Dhepe P.L. Efficient method for the conversion of agricultural waste into sugar alcohols over supported bimetallic catalysts. *Bioresource Technology.* 2015;178:36–44.
33. Yi G., Zhang Y. One-Pot Selective Conversion of Hemicellulose (Xylan) to Xylitol under Mild Condition. *ChemSuSChem Communications.* 2012;5:1383–1387.
34. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I. New methods for the synthesis of molybdovanadophosphoric heteropolyacids. *Kinetics and catalysis.* 1995;5(36):795–300. (In Russian)
35. Odyakov V.F., Zhizhina E.G. A novel method of the synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acid solution. *Kinetics and Catalysis*. 2008;95(1):21–28.
36. Ayusheev A., Taran O., Seryak I., Podyacheva O., Descorme C., Besson M., Kibisa L., Boronina A., Romanenko A., Ismagilova Z., Parmona V. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2014. P. 177–185.
37. Lee K.-Y., Misono M. Heteropoly compounds. *Handbook of heterogeneous catalysis.* 1997;1:118–131.
38. Hill C.L. Chapter 4.11 Polyoxometalates: Reactivity. McCleverty J.A., Meyer T.J. (eds) *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*. San Diego: Elsevier Ltd., 2003:679-759.
39. Kazanskiy L.P. Investigation of polyoxometalates by IR spectroscopy. *Izv. of USSR AS. Ser. khim.* 1975;3:499–520. (In Russian)
40. Gayraud P.-Y., Essayem N., Védrine J.C. $H_3PW_{12}O_{40}$ acid dispersed on its Cs salt: improvement of its catalytic properties by mechanical mixture and grinding. *Catalysis Letters* 1998;56:35–41.
41. Bobleter O. Hydrothermal degradation and fractionation of saccharides. Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility. Second ed. NY : Marcel Dekker, 2005. P. 893–913.

Information about the authors:
Medvedeva Tatyana B., Engineer, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru
Gromov Nikolai V., PhD, Researcher, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation); associate professor, Department of Engineering Issues of Ecology, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: gromov@catalysis.ru
Rodikova Julia A., PhD, Junior researcher, Group of Catalysts and Processes Based on Heteropoly Acids, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: rodikova@catalysis.ru
Zhizhina Elena G., Doctor in Chemistry, Professor, lead scientist and head, Group of Catalysts and Processes Based on Heteropoly Acids, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: zhizh@catalysis.ru
Timofeeva Maria N., Doctor in Chemistry, Professor, lead scientist, Laboratory of Catalytic Processes for the Synthesis of Organoelement Compounds, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation); professor, Department of Engineering Issues of Ecology, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: timofeeva@catalysis.ru
Aymonier Cyril, PhD, Directeur de Recherche, Leader of the Group of Supercritical Fluids, Institut de Chimie de la Matiere Condensee de Bordeaux (Bordeaux, France).
Taran Oxana P., Doctor in Chemistry, Professor, lead scientist, Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation); professor, Department of Engineering Issues of Ecology, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: oxanap@catalysis.ru

УДК 543.423.1
DOI 10.17223/24135542/11/2

В.И. Отмахов, Е.С. Рабцевич, Д.А. Горст, Е.В Петрова, Д.Е. Бабенков

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Создание методики определения элементного состава клещей для оценки их восприимчивости к возбудителям клещевых инфекций

Создана методика атомно-эмиссионного спектрального анализа клещей, позволяющая по содержанию в них эссенциальных, условно эссенциальных, токсичных и потенциально токсичных химических элементов оценивать уровень природно-очаговых инфекций. На основании результатов анализа установлено, что повышенное содержание ряда металлов в клещах влияет на их биологию и морфологию, приводя к снижению их иммунитета и повышению восприимчивости к возбудителям природно-очаговых инфекций.

Ключевые слова: *тяжелые металлы; клещи; спектральный анализ; методика выполнения измерений; малый скрининг.*

Введение

В последние годы возросло внимание экологов и эпидемиологов к новому направлению исследований природно-очаговых инфекций – прогнозированию их распространения в условиях глобального потепления климата, ведущего к расширению ареала иксодовых клещей, и техногенного загрязнения окружающей среды [1]. К настоящему времени получено достаточно данных, свидетельствующих о том, что выбросы от автотранспорта, содержащие ионы токсичных металлов (ТМ) – Cd, Zn, Cu, Pb, Ni, Mn Fe, Co и др., – приводят к деградации экосистем в результате загрязнения атмосферного воздуха, воды и почвы, особенно вдоль автотрасс. Выбросы автотранспорта составляют до 79% от общего количества выбросов в окружающую среду. Установлено, что загрязнение почв токсичными металлами влияет на биологию и морфологию клещей (рис. 1), приводя к снижению иммунитета кровососущих и, как следствие, повышению восприимчивости клещей к патогенным агентам [2]. Наиболее пагубное влияние на флору и фауну оказывают ТМ. Согласно литературным данным [3], в организме самок иксодовых клещей, собранных вдоль автострад, обнаружено аномальное содержание ТМ, в 1,5–2 раза превышающее содержание ТМ в клещах, обитающих вдали от дорог. Высказывается предположение, что существует причинно-следственная связь между силой давления антропогенного пресса и ростом опасности активизации природных очагов клещевых инфекций. Ранее для оценки зараженности клещей определяли содержание токсичных металлов в образцах почв, взятых в местах их обитания [4].

Рис. 1. Внешний вид иксодовых клещей с разными формами патологии экзоскелета за счет превышенного содержания ТМ [4]

Актуальность работы заключается в том, что впервые создана методика спектрального анализа индивидуальных особей клещей для установления их элементного статуса, позволяющая оценить возможность снижения иммунитета кровососов к патогенным агентам.

Цель исследования – создание методики спектрального анализа для установления элементного статуса индивидуальных особей клещей с последующей оценкой влияния ТМ на экзоскелет и зараженность иксодовых клещей, собранных на загрязненных территориях.

Экспериментальная часть

Для изучения влияния ТМ на зараженность и состояние экзоскелета были собраны образцы клещей в разных районах г. Томска. Их элементный состав исследовали методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) с использованием спектроаналитического комплекса «Гранд» [5, 6]. Для оценки возможности метода ДАЭС в части чувствительности при анализе одной особи клеща был поставлен специальный эксперимент. В кратер угольного электрода вводили навеску угольного порошка массой 0,008 г, на которую помещали одну особь клеща. Далее по процедуре пробоподготовки проводили обугливание пробы одной каплей концентрированной серной кислоты с последующим введением второй навески угольного порошка массой 0,007 г, которая полностью накрывала исследуемый объект. Графитовый электрод с пробой прокаливали при температуре 450℃ в течение одного часа. Суммарная масса угольного порошка в электроде (коллектор контролируемых элементов) соответствовала массе каждого из стандартных образцов (СОГ-37) [7], используемых для построения градуировочных графиков. Приготовленную таким образом пробу испаряли из канала (анод) электрода (глубина, диаметр кратера – 0,004, 0,0045 м). Катодом служил электрод, заточенный в форме конуса (в работе использовали графитовые электроды для спектрального анализа ОСЧ-7–4). Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами – 0,003 м; ширина щели – $3{,}0\cdot 10^{-5}$ м; диафрагма – 0,005 м; накоплений − 160; длительность накоплений − 125 мс; полная экспозиция − 20 с. В табл. 1 приведены результаты определения элементов в одной особи клеща и в двух клещевых особях с учетом поправки контрольного опыта.

Для максимально полного соответствия анализируемых проб стандартным образцам на основе угольного порошка СОГ-37 по содержанию и химической форме макроэлементов проведено исследование анионного состава зольного остатка клещей. Исследование проводили методом ИК-спектрометрии с применением Фурье спектрометра «Nicolet 6700» (Termo Scientific, USA).

Метрологическую аттестацию предлагаемой методики анализа клещей на содержание макро- и микроэлементов проводили по алгоритму «метод оценки показателей качества методики анализа с применением метода варьирования навески» РМГ 61–2010 [8].

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}\left(x_l - \overline{x}\right)^2}{L-1}}\,, \tag{1}$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}\left(x_l^{'} - \overline{x}^{'}\right)^2}{L-1}}\,, \tag{2}$$

$$t = \frac{\left|\Theta\right|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L}}}\,, \tag{3}$$

$$\Theta = \overline{x} - \overline{x}^{'}\,, \tag{4}$$

$$\Delta_C = 1{,}96\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L}} = 1{,}96\sigma\left(\Delta_C\right) = 1{,}96\sigma_C\,, \tag{5}$$

$$\Delta_B = \left|\Delta_H\right| = \Delta = 1{,}96\sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_R^2} = 1{,}96\sigma\left(\Delta\right). \tag{6}$$

С целью оценки показателей качества измерений количество одновременно анализируемых особей клещей было увеличено до 10 штук. В соответствие с этим масса угольного порошка, являющегося коллектором их зольного остатка, была также увеличена в 10 раз (0,1500 г). Для набора статистических данных в чистую прокаленную до постоянной массы кварцевую чашку помещали 0,075 г угольного порошка, на поверхности которого равномерно размещали 10 особей клещей общей массой 0,0329 г. После их предварительного обугливания несколькими каплями концентрированной серной кислоты (ОСЧ) и высушивания под ИК-лампой при температуре (100 ± 5)°С добавляли еще 0,0750 г угольного порошка, так что общая его масса без учета массы клещей составляла 0,1500 г. Полученную смесь озоляли в муфельной печи при температуре (450 ± 10)°С до постоянной массы. После озоления масса полученного минерализата составила (145 ± 5) мг. Это указывало на то, что органическая составляющая клещей полностью минерализована, а неорганическая распределилась в графитовой матрице. Некоторое уменьшение массы минерализата обусловлено потерями, которые полностью устранить при осуществлении процедуры пробоподготовки невозможно, но они учтены при расчетах показателей качества измерений.

После тщательной гомогенизации полученной пробы 5 навесок по 0,0150 г помещали в графитовые электроды и проводили регистрацию спектров в условиях, указанных выше. Результаты параллельных определений, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, представлены в табл. 2. Из оставшейся пробы брали навеску массой 0,0500 г, добавляли к ней 0,0250 г угольного порошка, что соответствовало ее 1,5-кратному разбавлению, и снова гомогенизировали. Затем так же, как и в предыдущем опыте, пять навесок по 0,0150 г помещали в кратер графитовых электродов и осуществляли регистрацию спектров. Результаты параллельных определений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, представлены в табл. 3. Параллельно по всей процедуре пробоподготовки проводили контрольный опыт.

Результаты и их обсуждение

Из табл. 1 видно, что методом ДАЭС с МАЭС можно определять элементный состав отдельных особей клещей при их индивидуальном рассмотрении; чувствительность метода позволяет проводить аналитический контроль 17 элементов, 4 из которых являются макрокомпонентами (P, Na, Ca, K).

Таблица 1

Элементный состав отдельных особей клещей, установленный методом ДАЭС с МАЭС (малый скрининг)

№ п/п	Элемент	Содержание в клеще, мкг/г	
		1 клещевая особь	2 клещевые особи
1	Фосфор (P)	9 260	13 300
2	Натрий (Na)	4 210	6 350
3	Кальций (Ca)	3 160	5 110
4	Калий (K)	2 490	4 450
5	Магний (Mg)	730	810
6	Железо (Fe)	560	1 730
7	Кремний (Si)	340	1 180
8	Алюминий (Al)	150	680
9	Цинк (Zn)	105	435
10	Никель (Ni)	27	33
11	Медь (Cu)	16	26
12	Марганец (Mn)	6,4	27
13	Титан (Ti)	49	90
14	Барий (Ba)	2,0	6,3
15	Олово (Sn)	1,6	4,7
16	Кадмий (Cd)	1,1	2,6
17	Кобальт (Co)	0,9	1,2

На ИК-спектре поглощения зольного остатка клещей (рис. 2) видно, что основная полоса поглощения, лежащая в области 1 100–1 000 см$^{-1}$, принадлежит фосфат ионам – PO_4^{3-} (ν_1 – деформационные колебания). Полосы поглощения 1 500–1 400 см$^{-1}$ (ν_1 – валентные колебания) и 873 см$^{-1}$ принадлежат карбонат ионам – CO_3^{2-} [9]. На основании исследования катионного и анионного состава зольного остатка клещей следует предположить, что он представлен главным образом фосфатами и карбонатами калия, кальция и натрия, что необходимо учитывать при определении микропримесей на стадии пробоподготовки и аттестации методики.

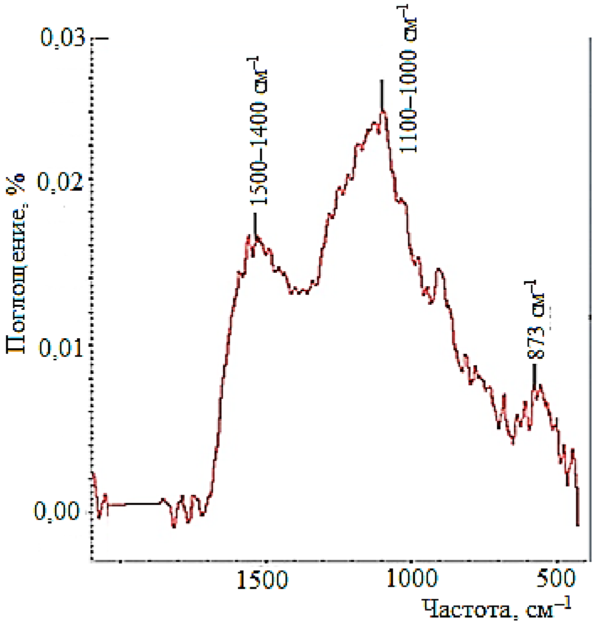


Рис.2. ИК-спектр поглощения зольного остатка клещей в области 2000–500 см$^{-1}$. По оси абсцисс – частота, см$^{-1}$, по оси ординат – поглощение, %

В табл. 2, 3 представлены данные для расчета внутрилабораторной прецизионности.

Таблица 2

Концентрации элементов в клещах, установленные методом ДАЭС с МАЭС неразбавленного минерального остатка в условиях внутрилабораторной прецизионности

Элемент	Концентрация в клещах, мкг/г					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$\overline{X}$
P	2 632	2 955	2 950	2 978	3 138	2 932
Ca	1 732	1 735	1 878	1 730	2 024	1 820
Mg	282	318	359	399	422	356
Fe	412	465	486	542	559	492
Si	278	314	318	338	387	321
Al	286	304	319	333	388	326

Окончание табл. 2

Элемент	Концентрация в клещах, мкг/г					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$\bar{x}$
Zn	246	269	287	313	347	292
Ni	19,7	20,1	20,7	21,2	22,7	20,9
Cu	16,4	14,6	16,5	15,5	16,4	15,9
Mn	9,8	10,9	11,4	12,8	13,2	11,6
Ti	156	163	184	207	225	187
Ba	4,4	4,7	4,7	5,1	6,6	5,1
Sn	0,77	0,78	0,82	0,85	0,86	0,80
Cd	0,93	0,98	1,02	1,17	1,30	1,10
Co	0,95	0,95	1,15	1,21	1,35	1,10

Таблица 3

Концентрации элементов в клещах, установленные методом ДАЭС с МАЭС разбавленного в 1,5 раза минерального остатка в условиях внутрилабораторной прецизионности

Элемент	Концентрация в клещах, мкг/г					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	$\bar{x}$
P	2 449	2 624	2 917	3 092	3 326	2 882
Ca	1 831	1 941	2 379	1 557	1 776	1 897
Mg	322	339	375	380	417	367
Fe	434	445	527	529	578	503
Si	273	280	327	355	375	322
Al	291	302	311	321	341	313
Zn	255	286	309	312	331	298
Ni	16,7	19,5	21,2	23,3	24,3	21,0
Cu	14,9	15,8	15,8	15,3	15,8	15,5
Mn	10,2	11,2	12,6	13,3	13,8	12,2
Ti	154	169	179	188	216	181
Ba	5,05	5,54	5,91	6,72	7,12	6,10
Sn	0,71	0,73	0,79	0,81	0,83	0,80
Cd	0,95	1,18	1,38	1,40	1,51	1,30
Co	0,99	1,09	1,28	1,35	1,48	1,20

Таблица 4

Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, правильности и внутрилабораторной прецизионности методики спектрального анализа клещей при доверительной вероятности P = 0,95

Элемент	Диапазон измерений, мкг/г	Δ, %	σ_R, %	σ_c, %	R, %
Эссенциальные жизненно важные химические элементы					
P	2 500–3 500	22	10	6	25
Ca	1 500–2 500	29	12	8	33
Al	300–400	22	9	6	26
Mg	300–500	31	13	8	35
Fe	400–600	28	11	8	32

Окончание табл. 4

Элемент	Диапазон измерений, мкг/г	Δ, %	σ_R, %	σ_c, %	R, %
Si	270–400	30	12	8	34
Zn	200–400	27	11	7	30
Ti	100–200	33	14	9	37
Токсичные, потенциально токсичные и условно эссенциальные химические элементы					
Ni	10–20	25	10	7	29
Cu	10–20	10	4	3	11
Ba	1–10	39	17	1	47
Mn	10–20	28	12	8	32
Cd	1–5	40	18	10	49
Co	0,5–2,0	37	16	10	43
Sn	0, 5–2,0	38	6	18	14

Расчет показателей качества измерений проводили по формулам (1–6) в соответствии с требованиями РМГ 61–2010 с применением программы MS Excel. Результаты представлены в табл. 4. На основании проведенных расчетов составлена объединенная таблица показателей качества измерений и установлены соответствующие диапазоны для проведения спектрального анализа.

Заключение

На основании проведенных исследований доказана чувствительность дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа при определении элементного состава индивидуальных особей клещей на основные эссенциальные элементы и тяжелые металлы. Создана методика, позволяющая получать дополнительную информацию для оценки снижения иммунитета кровососов к патогенным агентам.

Литература

1. Малеев В.В. Обзор Европейских рекомендаций по диагностике клещевых бактериальных инфекций в Европе // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2005. Т. 7, № 2. С. 130–143.
2. Мишаева Н.П. Зараженность иксодовых клещей белорусской популяции патогенными для человека микроорганизмами // Достижения медицины Беларуси. 2010. Вып. 15. С. 23.
3. Алексеев А.Н., Дубинина Е.В., Юшкова О.В. Функционирование паразитарной системы «клещ–взубдители» в условиях усиливающегося антропогенного пресса. СПб. : Сев.-Зап. гос. заоч. техн. ун-т, 2008. 146 с.
4. Мишаева Н.П. Влияние тяжелых металлов на биологию иксодовых клещей и их зараженность возбудителями природно-очаговых инфекций // Медико-биологические проблемы жизнедеятельности. 2013. № 1 (9). С. 83–87.
5. Отмахов В.И. Структурно-методическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 15–17.
6. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С. 245–249.

7. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-37). Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2003.
8. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Взамен РМГ 61–2003; введ. 01.09.2012. М. : Стандартинформ, 2012. 62 с.
9. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991. 536 с.

Информация об авторах:
Отмахов Владимир Ильич, д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru
Рабцевич Евгения Сергеевна, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: evgenia882-a@mail.ru
Горст Дарья Андреевна, студент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: darya.gorst.95@mail.ru
Петрова Елена Васильевна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com
Бабенков Денис Евгеньевич, ассистент, аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: denis_babenkov@list.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 11, 23-31. DOI: 10.17223/24135542/11/2

V.I. Otmakhov, E.S. Rabtsevich, D.A. Gorst, E.V Petrova, D.E. Babenkov

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

A technique for determining the elemental composition of ticks to assess their susceptibility to pathogens of tick infections

Soil pollution has been found to affect the biology and morphology of ticks and to lead to a decrease in the immunity of these bloodsuckers, which leads to an increase in the susceptibility of ticks to pathogenic agents. Heavy metals (HM) specifically affect ticks. Scientists have noted that increased content of HM and a number of other metals in the body of ticks leads to changes in the exoskeleton. A technique created for atomic emission spectroscopic analysis of ticks that determines the content of essential, conditionally essential, toxic, and potentially toxic chemical elements to estimate the level of tick infections is the topic of this work, which used tick individuals collected in different regions of the city of Tomsk (Russian Federation). The technique was developed using a Grand spectrometer with a multichannel emission spectrum analyzer. Quantitative analysis by arc atomic emission spectroscopy was conducted using the state standard samples (SOG-37). A unique method of sample preparation of an individual tick for spectral analysis was developed and carried out. The analysis modes for atomic-emission spectral analysis with a multichannel emission spectrum analyzer were optimized. To estimate the anionic composition of the sample, an IR spectroscopy analysis was performed using a Fourier spectrometer Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA). The technique was based on the possibility of determining more than 20 elements in one tick *individual. The sensitivity of the method was evaluated. The indicators of the quality of measurements were calculated, and the corresponding ranges for spectral analysis were determined. The technique passed preliminary metrological certification according to the algorithm «method of estimating the quality indicators of the analysis technique using the method of variation of the sample mass» in accordance with the requirement of the state standard RMG 61–2010. After an appropriate metrological examination and its introduction into the federal register, the technique can be recommended for use in accredited analytical laboratories for small screening. The analysis obtained by this method established that an increased content of a number of metals in the tick organism led to changes in the exoskeleton that affected the biology and morphology of the ticks, leading to a decrease in immunity and increasing their susceptibility to pathogens of tick infections.*

Keywords: *heavy metals; ticks; spectral analysis; measurement techniques; small screening.*

References

1. Maleev V.V. Obzor Evropeyskikh rekomendatsiy po diagnostike kleshchevikh bakterialnikh infektsiy v Evrope. *Klin. Microbial. i antimicrob. Khimioterapiya.* 2005;7(2):130–143. (In Russian)
2. Mishaeva N.P. Zarazhennost iksodovikh kleshchey belorusskoy populyatsii patogennymi dlya cheloveka microorganizmami. *Dostizheniya mediciny Belarusi*. 2010;15:23. (In Russian)
3. Alekseyev A.N., Dubinina E.V., Yushkova O.V. Funktsionirovaniye parazitarnoy sistemy «kleshch – vzubditeli» v usloviyakh usilivayushchegosya antropogennogo pressa. Saint-Petersburg : Severo-Zapadnyy gos. zaoch. tekhn. un-t. 2008. 146 p. (In Russian)
4. Mishaeva N.P. Vliyanie tyazhelykh metallov na biologiyu iksodovikh kleshchey i ikh zarazhennost vozbuditelyami prirodno-ochagovykh infektsiy. Med.-biol. problemy zhiznedeyatelnosti. 2013;1:83–87. (In Russian)
5. Otmakhov V.I. Strukturno-metodicheskaya skhema sozdaniya metodik analiza oksidnykh materialov s primeneniyem metoda atomno-emissionnoy spektroskpii. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov.* 2008;74(8):15–17. (In Russian)
6. Otmakhov V.I. Metodologicheskie osobennosti sozdaniya metodik atomno-emissionnogo analiza razlichnykh obektov. *Analitika i control.* 2005;9(3):245–249. (In Russian)
7. GSO 8487-2003. Standartnye obraztsy grafitovogo kollektora mikroprimesey. Komplekt SOG-37. Ekaterinburg: UGTU-UPI, 2003. (In Russian)
8. RMG 61–2010. Gosudarstvennaya Sistema obespecheniya edinstva izmereniy. Pokazateli tochnosti, pravilnosti, pretsisionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki. – Vzamen RMG 61–2003; vved. 2012–09–01. Moscow : Standartinform, 2012. 62 p. (In Russian)
9. Nakamoto K. IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy. Moscow : Mir, 1991. 536 p. (In Russian)

Information about the authors:
Otmakhov Vladimir I., PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemistry Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: otmahov2004@mail.ru
Rabtsevich Evgeniya S., postgraduate student, Analytical Chemistry Department, Chemistry Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: evgenia882-a@mail.ru
Gorst Darya A, student, Analytical Chemistry Department, Chemistry Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: darya.gorst.95@mail.ru
Babenkov Denis E., assistant, postgraduate student, Analytical Chemistry Department, Chemistry Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: denis_babenkov@list.ru
Petrova Elena V., PhD, assistant professor, Analytical Chemistry Department, Chemistry Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: elena1207@sibmail.com

УДК 544.526.5; 544.558
DOI 10.17223/24135542/11/3

М.Н. Люлюкин, Е.А. Гусаченко, Д.В. Козлов

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

Ускорение реакций фотокаталитического окисления паров летучих органических соединений на TiO_2 путем применения коронного разряда и коротковолнового УФ-излучения

Фотокаталитическое окисление паров летучих органических соединений на диоксиде титана рассмотрено на примере окисления паров ацетона. В работе рассматриваются подходы к ускорению окисления за счет предобработки смеси УФ-светом с длиной волны 254 нм и обработки среды плазмой коронного разряда. Установлены особенности каждого из подходов комбинирования, продемонстрирована необходимость применения катализаторов разложения озона для представленных комбинированных подходов.

Ключевые слова: *фотокатализ; окисление; летучие органические соединения; диоксид титана; оксид марганца; озон; разложение озона; коронный разряд; фотолиз.*

Стремительный рост индустриализации заставляет человечество в наши дни все больше обращать внимание на экологические проблемы. Много усилий направлено на минимизацию загрязнения воздуха и воды из-за индустриальных и бытовых отходов. Тем не менее количество выбросов велико, а значит, разработка эффективных технологий контроля выбросов до сих пор является актуальной задачей.

Гетерогенное фотокаталитическое окисление (ФКО) на диоксиде титана (TiO_2) является одним из экологически чистых методов удаления молекулярных микропримесей (в частности, летучих органических соединений) из воздуха. Такой метод позволяет проводить полную минерализацию загрязнителей при обычных условиях до безопасных продуктов (CO_2, H_2O, минеральные кислоты) при воздействии светового излучения [1, 2]. Это дает возможность использования неисчерпаемого источника энергии – солнечного света, поэтому фотокаталитическое окисление рассматривается как один из наиболее перспективных способов улучшения качества воздуха [3, 4].

Диоксид титана является полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны для анатазной модификации 3,2 эВ, а для рутильной – 3,0 эВ [5]. Для возбуждения электрона и его перевода из связанного состояния (валентная зона полупроводника) в свободное (зона проводимости), необходимо сообщить ему энергию, превышающую ширину запрещенной зоны данного полупроводника (E_g). При проведении фотокаталитических процессов происходит использование энергии света; в контексте фотопроцессов это означает поглощение световой волны с длиной 388 нм для анатазной модификации TiO_2, а для рутильной – 413 нм. Процессы, следующие после поглощения диоксидом титана кванта света, в настоящий момент хорошо изучены [6–9], а фотокаталитическое окисление в целом уже находится на уровне развития, позволяющем применять технологию на практике [4, 10].

Как и у остальных подходов, такой метод имеет свои ограничения. Фундаментальным ограничением скорости любых фотопроцессов является ограниченное количество инициирующих реакции квантов света. Для увеличения скорости фотопроцессов в современных исследованиях ведутся поиски воздействий, способных ускорить процессы окисления путем проведения отдельных стадий темновыми способами, т.е. без использования квантов света [11]. Увеличение скорости окисления может быть достигнуто добавлением в систему газообразных окислителей, например озона [12, 13]. В литературе также есть упоминания о возможных причинах и стадиях процесса образования реакционноспособных частиц, предположительно ответственных за ускорение фотокаталитического окисления в озонсодержащей атмосфере [13, 14].

Одним из альтернативных способов контроля загрязнения воздуха является использование нетермической плазмы, генерируемой в среде электрическими разрядами [15–17], однако применение такого способа имеет ограничение ввиду генерирования большого количества озона – побочного продукта горения разряда в кислородсодержащей атмосфере. Рассматриваются также подходы по комбинированию плазмы разрядов с фотокаталитическим окислением для повышения скорости последнего, поскольку производимый в плазме озон может положительно влиять на протекание фотокаталитического окисления в так называемой пост-плазма каталитической постановке [18–20].

Генерирование озона, помимо создания в среде плазмы, также возможно и за счет фотолиза. Так, при использовании коротковолнового УФ-света, лежащего в так называемой UVC-области (100–280 нм), кислород воздуха поглощает свет с последующим образованием молекул озона, являющегося аллотропной модификацией кислорода (цикл Чепмена). Этот процесс подобен природному и обусловливает наличие озонового слоя вокруг Земли, который поглощает бóльшую часть солнечного излучения УФ диапазона. Таким образом, комбинирование «жесткого» UVC-излучения до стадии фотокаталитического окисления на TiO_2 может привести к ускорению последнего за счет использования озона, находящегося в обрабатываемой газовой смеси.

Цель данной работы – сравнение двух методов создания озона перед стадией фотокаталитического окисления для выявления предпочтительного с практической точки зрения способа. Модельным загрязнителем был выбран ацетон как относительно стойкое соединение, не приводящее к дезактивации фотокатализатора и не имеющее газовых интермедиатов при фотокаталитическом окислении. Поскольку в процессе генерирования озона определенная его часть может быть не использована на стадии фотокаталитического окисления, а повышенная концентрация озона при его выходе из устройства в окружающее пространство опасна для человека, в части экспериментов в систему дополнительно помещался образец катализатора MnO_2/TiO_2, способного стимулировать разложение озона, а также дополнительно окислять газообразные органические примеси [21]. В работе проведено сравнение применения различных подходов: фотолиз, окисление в плазме коронного разряда, фотокаталитическое окисление как по отдельности, так и путем комбинирования на удаление микропримесей из воздуха в герметичной камере. Об эффективности судили как по начальным скоростям процессов окисления и скорости конверсии исходного субстрата до конечных продуктов, так и по накоплению побочных продуктов.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использовался ацетон (CH_3COCH_3, 99,5%) производства АО «Реахим», диоксид титана TiO_2 Hombifine N «Sachtleben Chemie GmbH» 100% анатаз, $S_{БЭТ} \sim 350$ м^2/г, шестиводный нитрат марганца $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ производства ЗАО «НПО ЭКРОС» (в качестве предшественника нанесенного оксида марганца).

Синтез катализаторов разложения озона проводили методом пропитки. Для этого исходный диоксид титана пропитывали раствором предшественника. В качестве предшественника использовали шестиводный нитрат марганца $Mn(NO_3)_2$. После пропитки полученную суспензию высушивали при 120°C в течение 12 ч, а затем прокаливали при 370°C в течение 3 ч. Температура выбрана согласно известным данным по ТГА нитрата марганца [22, 23] для гарантированного получения на поверхности диоксида титана оксида марганца (IV), известного своими свойствами каталитического разложения озона [24]. Расчетное значение содержания оксида марганца 15 вес. %. Полученное методом низкотемпературной адсорбции азота значение площади удельной поверхности по БЭТ составило ~ 100 м^2/г.

Эксперименты по окислению паров примесей проводили в постановке, приведенной на рис. 1. В камере из оргстекла (*1*) объемом 404 л с вентилятором (*2*) для прокачки воздушной смеси размещались: блок генерирования коронного разряда (*3*); две УФ-лампы UVC-диапазона Heraeus GPH212T5VH/4 (*5*) с максимумом излучения на длине волны 254 нм для генерирования озона; восемь УФ-ламп UVA-диапазона Phillips TL 6W/05 (*7*) с максимумом излучения на длине волны 365 нм для проведения фотоокисления. Также в потоке газовой смеси располагались стеклотканевые носители с нанесенным фотокаталитически активным TiO_2 (*6*) и носители с синтезированным MnO_2/TiO_2 (*8*). Питание блока коронного разряда осуществлялось от источника (*4*) через балластное сопротивление номиналом

400 кОм, что обеспечивало стабилизацию тока короны. Концентрация паров исследуемого вещества в камере контролировалась в реальном времени ИК-спектрометром Bruker Vector 22 (*11*) с многопроходной газовой ячейкой объемом 0,7 л с длиной оптического пути 3,2 м (*10*). Для управления ИК-спектрометром и сбора данных использовался компьютер (*12*). Воздушная смесь подавалась из реакционной камеры в газовую ячейку через воздушный фильтр 20 мкм под действием разрежения, создаваемого насосом (*9*), по пластиковым воздуховодам SMC диаметром 8 мм.

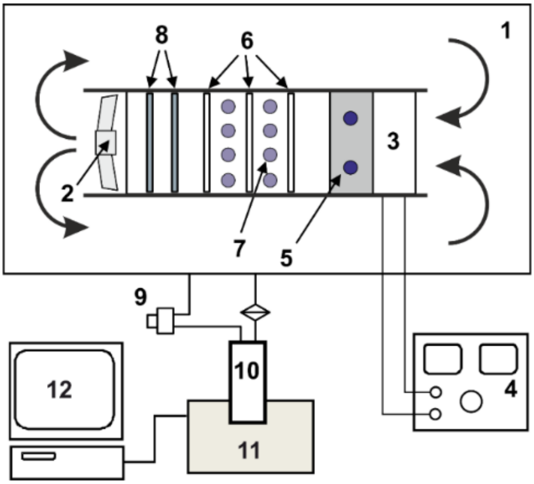


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – испытательная камера; *2* – вентилятор; *3* – блок коронного разряда; *4* – источник питания; *5* – УФ-лампы (UVC); *6* – носители с TiO_2; *7* – УФ-лампы (UVA); *8* – носители с MnO_2/TiO_2; *9* – мембранный насос; *10* – газовая кювета; *11* – ИК-Фурье спектрометр; *12* – ПК

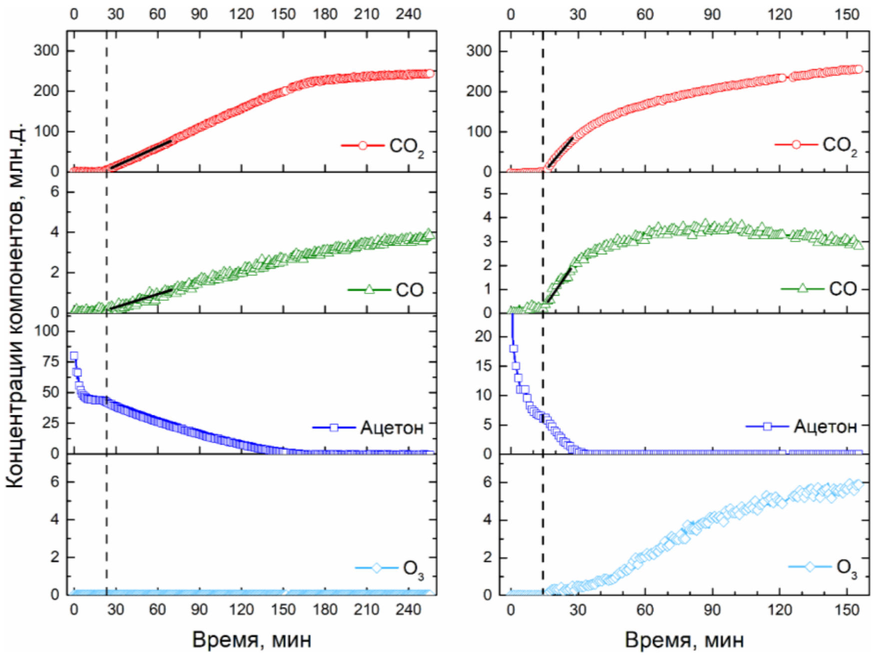
Последовательность проведения эксперимента:

– введение аликвоты ацетона (100 мкл, эквивалентно концентрации 81 млн д. в рассматриваемом окружении при нормальных условиях);

– установление сорбционно-десорбционного равновесия;

– задействование отдельного или нескольких блоков воздействия.

Обработку ИК-спектров воздушной смеси осуществляли с использованием специально разработанного ПО, реализующего метод минимизации длины разностного спектра [25]. С его помощью, после вычитания из ИК-спектра газовой фазы спектра воды, проводились расчеты концентраций всех газовых компонентов смеси (исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов): ацетона, озона, CO, CO_2 и др., согласно закону Бугера–Ламберта–Бера. Вычисление концентраций компонентов по площади полос поглощения каждого из веществ проводилось с учетом индивидуальных калибровочных зависимостей. Калибровочная зависимость для озона была получена с применением йодометрического титрования согласно стандартной методике при постоянном pH 6,86 в фосфатном буфере.



а *б*

Рис. 2. Типичные кинетические кривые концентраций газовых компонентов при проведении окисления паров ацетона. *а* – отдельно фотокаталитическое окисление, *б* – фотокаталитическое окисление, совмещенное с предобработкой коротковолновым УФ-светом (UVC). Пунктирная линия соответствует началу процесса окисления, а участки линейной аппроксимации помечены отрезками

На рис. 2 приведены результаты расчетов концентраций основных компонентов в виде кинетических кривых, где по характерным изломам виден момент начала процесса окисления.

Результаты и их обсуждение

Полученные кинетические кривые для всех компонентов, аналогичные представленным на рис. 2, были обработаны на начальном участке накопления оксидов углерода для получения начальной скорости окисления (первые два столбца таблиц). Также рассматривали концентрацию озона: типичное значение, наблюдавшееся в процессе окисления субстрата в период присутствия паров субстрата в камере, и максимальное значение концентрации озона (третий столбец). Для визуализации интегральных показателей скорости очистки воздуха от молекулярной примеси использованы показатели T_{90} и $T_{УД}$ (столбцы 4 и 5), демонстрирующие время конверсии исходного субстрата до конечных продуктов на 90% от теоретически возможного значения и время удаления паров субстрата из газовой фазы. В последнем случае за пороговое значение принималась концентрация ацетона 0,5 млн д. как предельно определяемое значение с используемым оборудованием.

В табл. 1–3 представлены результаты, полученные после обработки ИК-спектров газовой смеси, разделенные по способу комбинирования. В таблицах применяются обозначения:

1. ФКО – фотокаталитическое окисление на TiO_2 под действием УФ-света с длиной волны 365 нм. В скобках указывается количество носителей с фотокаталитическим слоем (1 или 3, количество фотокатализатора на одном носителе ~ 3,3 г). Поскольку в экспериментальной постановке используется 2 ряда УФ-ламп, то в постановке с тремя носителями у крайних носителей освещается только одна сторона, а значит, задействованная освещением площадь фотокатализатора увеличивается в 2 раза относительно одного носителя между лампами.
2. UVC – обработка газовой смеси УФ-светом ламп с длиной волны 254 нм.
3. КР – обработка среды коронным разрядом. Указанное значение в миллиамперах указывает на стабилизированное значение тока в конкретном эксперименте.
4. MnO_2/TiO_2 – указывает на использование в эксперименте носителя со слоем синтезированного катализатора разложения озона. Число рядом с обозначением указывает на количество носителей с каталитическим образцом (~ 12 грамм на одном носителе).

В табл. 1 представлены результаты с индивидуальными блоками воздействия. Результаты для фотокаталитического окисления представлены в двух вариантах: с одним носителем, покрытым диоксидом титана – ФКО (1) или с тремя носителями – ФКО (3). Видно, что наблюдается корреляция скорости накопления CO_2 в процессе фотокаталитического окисления с площадью освещаемой поверхности, покрытой фотоактивным слоем. Этот факт является общеизвестным и хорошо подтверждается на практике. Накопление монооксида углерода как побочного продукта при ФКО также является известным и побудило развитие отдельного направления в исследовании фотопроцессов [26, 27]. В целом селективность накопления монооксида углерода зависит от окисляемого субстрата и используемого фотокатализатора, поэтому полученные значения совпадают для постановок с различным количеством TiO_2.

Применение коротковолнового УФ более оправдано с точки зрения разрушения исходного субстрата и окисления до CO_2 как конечного продукта, по сравнению с обработкой коронным разрядом. Тем не менее накопление СО многократно превышает таковое для ФКО, что является потенциально небезопасным для практических целей, поскольку ПДК для монооксида углерода составляет всего 25 млн д. [28, 29]. Применение коронного разряда как отдельного метода в рассматриваемом диапазоне концентраций для указанного субстрата не подходит ввиду малых скоростей деструкции субстрата и накопления CO_2. Отдельно необходимо упомянуть, что достигаемые концентрации озона при обработке газовой смеси UVC-светом или коронным разрядом многократно превышают значение ПДК, составляющее 0,05 млн д. для рабочей зоны (описывающее возможность воздействия в течение 8-часового рабочего дня) [28] и 0,2 млн д. при краткосрочном воздействии [29]. Поэтому использование таких методов обработки кислородсодержащей среды сопряжено с необходимостью дополнительного контроля озона.

Таблица 1

Характеристики кинетических зависимостей при окислении паров ацетона отдельными способами

	CO_2, млн д./мин	CO, млн д./мин	Концентрация O_3 тип./макс., млн д.	T_{90}, мин	$T_{уд}$, мин
ФКО (1)	1,65	0,02	0	144	135
ФКО (3)	3,26	0,02	0	78	66
UVC	0,93	0,54	–/240	–	–
КР 0,75 мА	0,28	0,12	–/270	–	–

Результаты исследования комбинирования ФКО с воздействием UVC-света (табл. 2) подтверждают, что наличие в газовой смеси озона, генерируемого под действием коротковолнового УФ-света, значительно повышает начальную скорость фотокаталитического окисления. Так, в комбинированной постановке скорость накопления двуокиси углерода (3,98 млн д./мин) значительно выше суммы скоростей накопления под действием фотокаталитического окисления (1,65 млн д./мин) и фотолиза (0,93 млн д./мин). В этой ситуации газофазным окислением ацетона озоном можно пренебречь ввиду относительно низкого значения константы скорости реакции и, соответственно, вклада в общее значение скорости. Эта закономерность наблюдается как для ситуации с одним носителем с диоксидом титана, так и с использованием трех носителей. Косвенным подтверждением участия озона в фотокаталитических реакциях может служить также подавление его накопления за время проведения экспериментов и характерный «провал» на кинетической кривой, в то время как для постановки без ФКО график концентрации озона указывает на практически линейное его накопление. Кинетические кривые накопления озона в разных постановках продемонстрированы на рис. 3.

Таблица 2

Характеристики кинетических зависимостей при окислении паров ацетона в постановке комбинирования с фотолизом УФ-светом 254 нм

	CO_2, млн д./мин	CO, млн д./мин	Концентрация O_3 тип./макс., млн д.	T_{90}, мин	$T_{уд}$, мин
ФКО (1)	1,65	0,02	0	144	135
UVC + ФКО (1)	3,98	0,35	20–30/105	63	60
UVC + ФКО (3)	5,6	0,12	4–6/80	60	43
UVC + ФКО (1) + 1 MnO_2/TiO_2	3,35	0,19	3–4/15	80	47
UVC + ФКО (1) + 2 MnO_2/TiO_2	3,6	0,14	0,7–0,9/7,2	106	32
UVC + ФКО (3) + 2 MnO_2/TiO_2	6,78	0,12	0,4/5,5	84	18

Применение катализатора разложения озона влияет на протекание процесса по нескольким направлениям. С одной стороны, выступая в роли дополнительного адсорбента, он понижает начальную концентрацию паров ацетона в камере, тем самым понижая количество адсорбируемого ацетона на фотокатализаторе и снижая начальную скорость фотокаталитической реакции. С другой стороны, будучи катализатором, который активно преобразует озон в молекулярный (O_2) и активный атомарный (О), находящийся в связанном состоянии на поверхности [30, 31], позволяет проводить окисление ацетона и продуктов его разложения за счет взаимодействия с озоном без действия света [32, 33].

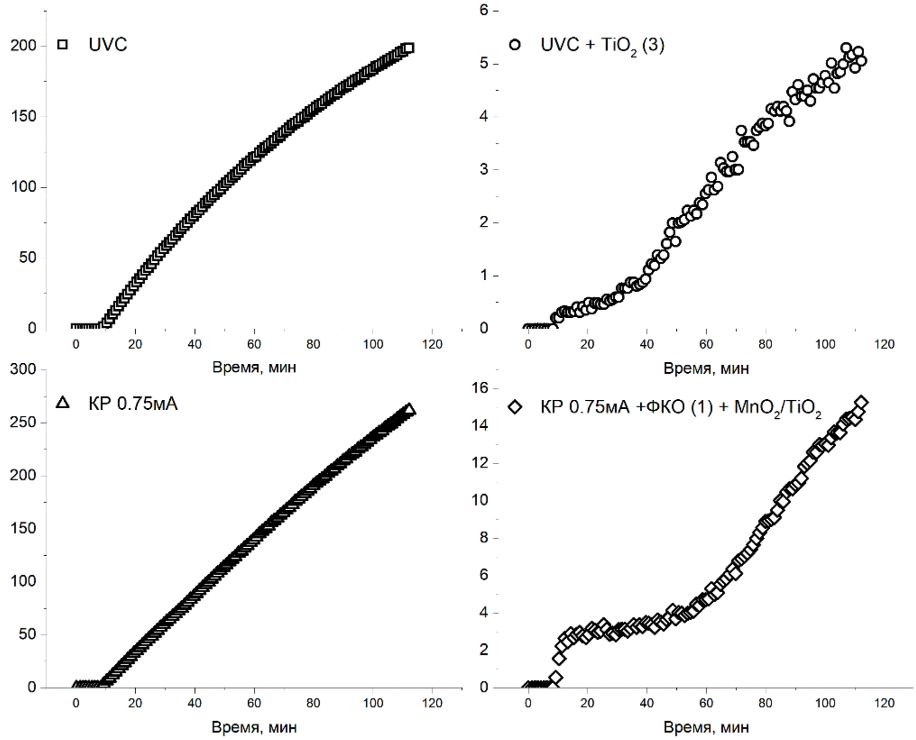


Рис. 3. Типичные кинетические кривые накопления озона
при разных воздействиях на газовую смесь

Можно сделать вывод, что в постановке по комбинированию фотокаталитического окисления с предобработкой UVC для практического применения как с точки зрения достижения максимальной скорости окисления, так и исходя из соображений наибольшей безопасности (меньшей концентрации озона, попадающей за пределы устройства), наиболее подходящей является реализация, в которой применяется большое количество задействованных поверхностей с диоксидом титана (три носителя с TiO_2) и с дополнительными катализаторами разложения озона, например MnO_2/TiO_2. Такой подход позволяет и ускорять фотокаталитическое окисление, и значительно понизить концентрацию озона в реакционном объеме.

Результаты исследования влияния предварительной обработки среды коронным разрядом на скорость ФКО представлены в табл. 3. Учитывая тот факт, что применение коронного разряда (как и фотолиза под действием UVC) приводит к накоплению большого количества озона, все эксперименты в приведенной постановке проводились в присутствии катализатора MnO_2/TiO_2, позволяющего снизить концентрацию озона. Прослеживая закономерности во влиянии тока разряда на скорость убыли концентрации ацетона и накопления CO_2, можно заметить, что повышение тока с 0,25 до 0,75 мА приводит к росту концентрации озона в 5 раз (типичное значение меняется с 0,6–0,8 до 3–4 млн д.), но при этом показатели скоростей удаления субстрата и накопления продуктов окисления меняются не столь значительно. Численно повышение тока разряда в указанных диапазонах приводит к изменению начальной скорости окисления с 1,94 до 2,8 млн д./мин., что составляет менее 45% от исходного значения. Можно заключить, что повышенные значения тока разряда неэффективны для практического применения, потому что не приводят к пропорциональному росту скоростей процессов очистки, но усиливают генерирование потенциально нежелательного озона. Этот результат коррелирует с полученными ранее зависимостями при окислении паров ацетона в плазме отрицательной короны [34].

Таблица 3

Характеристики кинетических зависимостей при окислении паров ацетона в постановке комбинирования с отрицательным коронным разрядом

	CO_2, млн д./мин	CO, млн д./мин	Концентрация O_3 тип./макс., млн д.	T_{90}, мин	$T_{уд}$, мин
КР 0,25 мА + ФКО (1) + 1 MnO_2/TiO_2	1,94	0,04	0,6–0,8/1,6	130	87
КР 0,5 мА + ФКО (1) + 1 MnO_2/TiO_2	2,6	0,07	1,4–1,6/5	110	61
КР 0,75 мА + ФКО (1) + 1 MnO_2/TiO_2	2,8	0,1	3–4/17	90	50
КР 0,75 мА + ФКО (1) + 2 MnO_2/TiO_2	3,14	0,06	0,9–1,3/7	83	39
КР 0,75 мА + ФКО (3) + 2 MnO_2/TiO_2	6,5	0,06	0,3–0,5/4	60	44
КР 0,5 мА + ФКО (3) + 2 MnO_2/TiO_2	5,6	0,05	0,15–0,2/1,2	67	40

Размещение двукратного количества катализатора разложения озона в токе газовой смеси закономерно приводит к снижению концентрации озона, росту скорости окисления ацетона и снижению времени удаления его паров из газовой фазы. Последнее происходит отчасти из-за сорбционных свойств используемого катализатора. Вместе с этим возрастающая скорость накопления конечного продукта окисления ацетона говорит об использовании озона для целевого процесса в реакции окисления на MnO_2/TiO_2.

Увеличение количества носителей с диоксидом титана, приводящее к двукратному росту скорости фотокаталитического окисления, в постановке с комбинированием коронного разряда и фотокаталитического окисления также приводит к двукратному (с 3,14 до 6,5 млн д./мин) ускорению процессов при прочих равных условиях. При этом характеристические концентрации озона снижаются в 2 раза, что говорит о более эффективном его использовании на ступени ФКО.

Суммируя оба подхода, увеличивая количество освещаемого фотокатализатора и используя удвоенное количество катализатора разложения озона, удалось добиться значительного прогресса относительно исходного процесса фотокаталитического окисления. При этом концентрация озона хоть и превысила в своем максимальном значении ПДК, но оставалась на уровне ПДК на протяжении всего времени присутствия паров ацетона в газовой фазе. Это позволяет заключить, что применение коронного разряда в представленной комбинированной постановке позволит эффективно ускорять процесс окисления, а снижения концентрации озона возможно добиваться за счет либо увеличения катализатора разложения озона, либо введения в систему отрицательной обратной связи, позволяющей понижать значение тока коронного разряда.

Заключение

Показано влияние условий комбинирования фотокаталитического окисления с предобработкой газовой смеси путем воздействия коротковолновым УФ-излучением, коронным разрядом и использованием катализатора разложения озона на основе MnO_2/TiO_2 на скорость окисления ацетона, удаление его паров из газовой смеси и накопление озона как побочного продукта процесса в кислородсодержащей атмосфере. Показано, что отдельно обработка коротковолновым УФ или коронным разрядом неприемлема на практике ввиду генерирования количества озона, превосходящего предельно допустимые значения, и малых значений скоростей целевых процессов окисления в рассматриваемом диапазоне концентраций. Предобработка газовой смеси перед фотокаталитическим блоком способствует ускорению процессов удаления паров и окисления до конечных продуктов. Установлено, что дополнительное использование каталитического слоя, проводящего разложение озона, помимо своей основной функции, позволяет ускорить и наблюдаемый процесс окисления. В итоге это дает возможность значительно ускорить процесс фотокаталитического окисления благодаря дополнительному генерированию в среде озона. Приведены примеры с разным значением тока коронного разряда, которые иллюстрируют отсутствие прямой пропорциональности в эффекте ускорения процесса окисления от тока разряда и указывают на необходимость ограничения величины тока на определенном уровне. При проведении исследований в статической постановке было обнаружено, что при расходовании окисляемого органического субстрата происходит накопление озона из-за ослабления канала его расходования. Этот факт свидетельствует о необходимости применения в системах с генерированием озона специального механизма, обеспечивающего отрицательную обратную связь и позволяющего ограничивать генерирование озона в ситуации, когда он не расходуется в целевом процессе.

Получены результаты, иллюстрирующие ускорение процесса фотокаталитического окисления паров ацетона на TiO_2 за счет предобработки среды плазмой коронного разряда и каталитической постобработки на слое MnO_2/TiO_2. Полученная скорость окисления из расчета по накоплению CO_2 на 70% выше исходной для отдельного фотокаталитического окисления, а концентрация озона в процессе окисления субстрата не выходила за рамки ПДК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям) в рамках программы УМНИК (договор № 11971ГУ2/2016 от 04.07.2017).

Литература

1. Peral J., Domènech X., Ollis D.F. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997. V. 70, № 2. P. 117–140.
2. Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants // Catal. Today. 1999. V. 53, № 1. P. 115–129.
3. Di Paola A. et al. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation // J. Hazard. Mater. 2012. V. 211–212. P. 3–29.
4. Paz Y. Application of TiO_2 photocatalysis for air treatment: Patents' overview // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 99, № 3–4. P. 448–460.
5. Kavan L. et al. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118, № 28. P. 6716–6723.
6. Mills A., Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1997. V. 108, № 1. P. 1–35.
7. Hoffmann M.R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis // Chem. Rev. 1995. V. 95, № 1. P. 69–96.
8. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chem. Rev. 1995. V. 95, № 3. P. 735–758.
9. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63, № 12. P. 515–582.
10. Ohtani B. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2010. V. 11, № 4. P. 157–178.
11. Augugliaro V. et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2006. V. 7, № 4. P. 127–144.
12. Zhang P., Liu J. Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: Kinetic study // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2004. V. 167, № 2–3. P. 87–94.
13. Yu K.P., Lee G.W.M. Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO_2/UV, TiO_2/UV/O_3, and UV/O_3) // Appl. Catal. B: Environ. 2007. V. 75, № 1–2. P. 29–38.

14. Pengyi Z. et al. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O_3/UV, TiO_2/UV and O_3/TiO_2/UV // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2003. V. 156, № 1–3. P. 189–194.
15. Van Durme J. et al. Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system // Appl. Catal. B Environ. 2007. V. 74, № 1–2. P. 161–169.
16. Urashima K., Chang J.S. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2000. V. 7, № 5. P. 602–614.
17. Xiao G. et al. Non-thermal plasmas for VOCs abatement // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2014. V. 34, № 5. 1033–1065 p.
18. Karuppiah J. et al. Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma reactor // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V. 2012. V. 237–238. P. 283–289.
19. Assadi A.A., Bouzaza A., Wolbert D. Study of synergetic effect by surface discharge plasma / TiO_2 combination for indoor air treatment: Sequential and continuous configurations at pilot scale // J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier B.V. 2015. V. 310. P. 148–154.
20. Vandenbroucke A.M. et al. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V. 2011. V. 195. P. 30–54.
21. Lyulyukin M.N., Besov A.S., Vorontsov A.V. Acetone and ethanol vapor oxidation via negative atmospheric corona discharge over titania-based catalysts // Appl. Catal. B: Environ. 2016. V. 183. P. 18–27.
22. Gallagher P.K., Schrey F., Prescott B. The thermal decomposition of aqueous manganese (II) nitrate solution // Thermochim. Acta. 1971. V. 2, № 5. P. 405–412.
23. Pelovski J., Shoumkov S. Thermal decomposition of aqueous solutions of manganese (II) nitrate // Reactions. 1992. V. 196. P. 503–509.
24. Dhandapani B., Oyama S.T. Gas phase ozone decomposition catalysts // Appl. Catal. B: Environ. Elsevier Science B.V. 1997. V. 11, № 2. P. 129–166.
25. Kozlov D., Besov A. Method of spectral subtraction of gas-phase fourier transform infrared (FT-IR) spectra by minimizing the spectrum length // Appl. Spectrosc. 2011. V. 65, № 8. P. 918–923.
26. Selishchev D.S. et al. TiO_2 mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Formation of CO as a harmful by-product // Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V. 2017. V. 200. P. 503–513.
27. Kolobov N.S. et al. UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over TiO_2 supported with noble metal nanoparticles // Chem. Eng. J. 2017. V. 314. P. 600–611.
28. ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением № 1). Государственный стандарт СССР, 1989.
29. EH40/2005 Workplace exposure limits. 2011. P. 1–74.
30. Li W., Gibbs G., Oyama S. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 1. In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120, № 35. P. 9041–9046.
31. Li W., Oyama S.T. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 2. Steady-state and transient kinetic studies // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 35. P. 9047–9052.
32. Xi Y. et al. Acetone oxidation using ozone on manganese oxide catalysts // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109, № 37. P. 17587–17596.
33. Reed C., Xi Y., Oyama S.T. Distinguishing between reaction intermediates and spectators: A kinetic study of acetone oxidation using ozone on a silica-supported manganese oxide catalyst // J. Catal. 2005. V. 235, № 2. P. 378–392.
34. Lyulyukin M.N., Besov A.S., Vorontsov A.V. The influence of corona electrodes thickness on the efficiency of plasmachemical oxidation of acetone // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31, № 1. P. 23–39.

Информация об авторах:
Люлюкин Михаил Николаевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник группы фотокатализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: lyulyukin@catalysis.ru
Гусаченко Егор Алексеевич, лаборант группы фотокатализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gusechenko@catalysis.ru
Козлов Денис Владимирович, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник группы фотокатализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: kdv@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 11, 32-46. DOI: 10.17223/24135542/11/3

M.N. Lyulyukin, E.A. Gusachenko, D.V. Kozlov

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Acceleration of VOC's vapor photocatalytic oxidation over TiO_2 by the implementation of corona discharge and UVC radiation

Heterogeneous photocatalytic oxidation (PCO) over titanium dioxide (TiO_2) is one of the environmentally friendly methods of removing molecular impurities from the air, e.g., volatile organic compounds (VOCs). This method provides the complete mineralization of pollutants under ambient conditions into safe products (CO_2, H_2O, mineral acids). Therefore, PCO is considered as one of the most promising methods of air purification.

However, this method has some limitations. A fundamental limitation of any photoinduced process is the limited number of light quanta. In order to increase the rate of such processes, researchers try to accelerate the oxidation processes by conducting a number of stages without the increase of light quanta number. Among others, a number of approaches are in saturation of the treated medium with high-reactivity particles, for example, ozone. This can be achieved by pretreating the gas mixture with a discharge plasma or treatment by UVC-light (100–280 nm). This work compares these two methods of ozone generation before the photocatalytic oxidation stage to identify the preferable method in practice. For controlling the ozone emission, an additional sample of the catalyst MnO_2/TiO_2 was placed into the combined purification system because it is capable of decomposing the ozone and further oxidizing organic impurities.

The paper describes the influence of the PCO combination conditions on the rate of acetone vapor oxidation, their removal rate, and the accumulation of ozone as a byproduct of the process in an oxygen-containing atmosphere. It is shown that pretreatment of the gas mixture before the photocatalytic stage contributes to the acceleration of the vapor oxidation processes. It is established that use of the ozone decomposition catalytic layer provides an additional acceleration of the observed oxidation process. Results obtained for the different values of the corona discharge current are given. They demonstrate the absence of direct proportionality in the effect of accelerating the oxidation process on the discharge current.

The results show the acceleration of photocatalytic oxidation of acetone vapor over TiO_2 due to the pretreatment of the gas medium by corona discharge plasma and catalytic aftertreatment on the MnO_2/TiO_2 layer. The obtained oxidation rate is 70% higher than the initial rates for a single photocatalytic oxidation, while the ozone concentration during the substrate oxidation process did not surpass the TLV level.

Key words: *photocatalysis; oxidation; volatile organic compounds; titanium dioxide; manganese oxide; ozone; ozone decomposition; corona discharge; photolysis.*

References

1. Peral J., Domènech X., Ollis D.F. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *J Chem Technol Biotechnol*. 1997;70(2):117–140.
2. Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today*. 1999;53(1):115–129.
3. Di Paola A., García-López E., Marcì G., Palmisano L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J Hazard Mater*. 2012;211–212:3–29.
4. Paz Y. Application of TiO_2 photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Appl Catal B Environ*. 2010;99(3–4):448–460.
5. Kavan L., Gratzel M., Gilbert S.E., Klemenz C., Scheel H.J. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *J Am Chem Soc*. 1996;118(28):6716–6723.
6. Mills A., Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem*. 1997;108(1):1–35.
7. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*. 1995;95(1):69–96.
8. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T.. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem Rev*. 1995;95(3):735–758.
9. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep*. 2008;63(12):515–582.
10. Ohtani B. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*. 2010;11(4):157–178.
11. Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*. 2006;7(4):127–144.
12. Zhang P., Liu J.. Photocatalytic degradation of trace hexane in the gas phase with and without ozone addition: Kinetic study. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2004;167(2–3): 87–94.
13. Yu K.P., Lee G.W.M. Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO_2/UV, TiO_2/UV/O_3, and UV/O_3). *Appl Catal B Environ*. 2007;75(1–2):29–38.
14. Pengyi Z., Fuyan L., Gang Y., Qing C., Wanpeng Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O_3/UV, TiO_2/UV and O_3/TiO_2/UV. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2003;156(1–3):189–194.
15. Van Durme J., Dewulf J., Sysmans W., Leys C., Van Langenhove H. Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system. *Appl Catal B Environ*. 2007;74(1–2):161–169.
16. Urashima K., Chang J.S. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*. 2000;7(5):602–614.
17. Xiao G., Xu W., Wu R. et al. *Non-Thermal Plasmas for VOCs Abatement*. 2014;34(5):1033–1065.
18. Karuppiah J., Reddy E.L., Reddy P.M., Ramaraju B., Karvembu R., Subrahmanyam Ch. Abatement of mixture of volatile organic compounds (VOCs) in a catalytic non-thermal plasma reactor. *J Hazard Mater*. 2012;237–238:283–289.
19. Assadi A.A, Bouzaza A., Wolbert D. Study of synergetic effect by surface discharge plasma/TiO_2 combination for indoor air treatment: Sequential and continuous configurations at pilot scale. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2015;310:148–154.

20. Vandenbroucke A.M., Morent R., De Geyter N., Leys C. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *J Hazard Mater*. 2011;195:30–54.
21. Lyulyukin M.N., Besov A.S., Vorontsov A.V. Acetone and ethanol vapor oxidation via negative atmospheric corona discharge over titania-based catalysts. *Appl Catal B Environ*. 2016;183:18–27.
22. Gallagher P.K., Schrey F., Prescott B. The thermal decomposition of aqueous manganese (II) nitrate solution. *Thermochim Acta*. 1971;2(5):405–412.
23. Pelovski J., Shoumkov S. Thermal decomposition of aqueous solutions of manganese (II) nitrate. *Reactions*. 1992;196:503–509.
24. Dhandapani B., Oyama S.T. Gas phase ozone decomposition catalysts. *Appl Catal B Environ*. 1997;11(2):129–166.
25. Kozlov D., Besov A. Method of spectral subtraction of gas-phase fourier transform infrared (FT-IR) spectra by minimizing the spectrum length. *Appl Spectrosc*. 2011;65(8):918–923.
26. Selishchev D.S., Kolobov N.S., Pershin A.A., Kozlov D.V. TiO_2 mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Formation of CO as a harmful by-product. *Appl Catal B Environ*. 2017;200:503–513.
27. Kolobov N.S., Svintsitskiy D.A., Kozlova E.A., Selishchev D.S., Kozlov D.V. UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over TiO_2 supported with noble metal nanoparticles. *Chem Eng J*. 2017;314:600–611.
28. GOST 12.1.005-88 Sistema standartov bezopasnosti truda (SSBT). Obshchiye sanitarno-gigiyenicheskiye trebovaniya k vozdukhu rabochey zony (s Izmeneniyem № 1). Gosudarstvennyy standart SSSR. 1989. (In Russian)
29. EH40/2005 Workplace exposure limits. 2011. P. 1–74.
30. Li W., Gibbs G., Oyama S. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 1. In situ Raman spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations. *J Am Chem Soc*. 1998;120(35):9041–9046.
31. Li W., Oyama S.T.. Mechanism of ozone decomposition on a manganese oxide catalyst. 2. Steady–state and transient kinetic studies. *J Am Chem Soc*. 1998;120(35):9047–9052.
32. Xi Y., Reed C., Lee Y.K., Oyama S.T. Acetone oxidation using ozone on manganese oxide catalysts. *J Phys Chem B*. 2005;109(37):17587–17596.
33. Reed C., Xi Y., Oyama S.T. Distinguishing between reaction intermediates and spectators: A kinetic study of acetone oxidation using ozone on a silica-supported manganese oxide catalyst. *J Catal*. 2005;235(2):378–392.
34. Lyulyukin M.N., Besov A.S., Vorontsov A.V. The influence of corona electrodes thickness on the efficiency of plasmachemical oxidation of acetone. *Plasma Chem Plasma Process*. 2011;31(1):23–39.

Information about authors:

Lyulyukin Mikhail N., Ph.D., Researcher, Group of Photocatalysis of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia). E-mail: lyulyukin@catalysis.ru

Gusachenko Egor A., Laboratorian, Group of Photocatalysis of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia). E-mail: gusechenko@catalysis.ru

Kozlov Denis V., D. Sc., Leading Researcher, Group of Photocatalysis of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia). E-mail: kdv@catalysis.ru

Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 11. С. 47–57

УДК 546.821; 621.793
DOI 10.17223/24135542/11/4

Л.П. Борило, Е.С. Лютова, Е.А. Изосимова

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Синтез и свойства материалов на основе системы SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO

Золь-гель методом получена кальций-фосфатная система из растворов на основе тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, нитратов кальция и магния. С помощью методов термического анализа и ИК-спектроскопии установлены стадии процесса формирования оксидных систем. Установлены оптимальные режимы термической обработки образцов. Методом рентгенофазового анализа изучено фазообразование в полученных образцах. Растровой электронной микроскопией исследована морфология поверхности образцов.

Ключевые слова: *золь-гель метод; кальций-фосфатные материалы; силикатная система; биоактивный материал; пленкообразующий раствор; дисперсные материалы.*

Введение

Многие виды биоактивных неорганических материалов были разработаны в течение последних десятилетий и в настоящее время находят применение для восстановления костей и регенерации тканей в организме [1–3]. Особо важную роль имеют кальций-фосфатные материалы. Это связано с тем, что биоактивное поведение этих материалов определяется способностью к костному срастанию. Оно, в свою очередь, обусловлено образованием апатитоподобного слоя, состав и структура которого эквивалентны минеральной фазе в кости. Также необходимо, чтобы материал был биохимически совместим с тканями организма, а в идеале он должен стимулировать процессы естественного восстановления.

Многими российскими и зарубежными учеными доказано, что высокой биоактивностью обладает стеклокерамика на основе системы SiO_2–P_2O_5–CaO [4–7]. Биологической активностью обладают материалы с соотношением Ca/P, равным 1,6, поскольку такое соотношение наблюдается в естественном гидроксиапатите. Биоматериалы, в которых сохраняется это соотношение, обладают высокой способностью к костеобразованию [8–11]. Повышение биоактивности данной системы может быть достигнуто введением в нее MgO [12]. Среди электролитов, присутствующих в организме человека, Mg занимает четвертое место после кальция, натрия и калия по содержанию в сыворотке крови, а по содержанию внутри клетки – второе место после калия. Кроме того, магний играет важную роль в развитии и восстановлении костной ткани человека за счет стимуляции пролиферации остеобластов.

Поскольку в настоящее время в отечественной и зарубежной литературе еще недостаточно изучены вопросы, касающиеся процессов формирования материалов из пленкообразующих растворов на основе спиртовых растворов тетраэтоксисилана, ортофосфорной кислоты, нитрата кальция, нитрата магния, то исследования в этом направлении являются актуальными.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов были использованы тетраэтоксисилан, нитрат кальция, нитрат магния, ортофосфорная кислота и этиловый спирт с общей концентрацией 0,4 моль/л.

Для приготовления растворов на основе системы SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO были выбраны 4 состава. Состав Mg5: 58–12–25–5; состав Mg10: 58–12–20–10; состав Mg15: 58–12–15–15; состав Mg20: 58–12–10–20 мас. % соответственно.

Способ приготовления раствора: в сухую мерную колбу на 10 мл наливали 9,5 мл спирта и добавляли навески нитрата кальция, нитрата магния, после полного растворения приливали рассчитанные объемы тетраэтоксисилана 0,46 мл и ортофосфорной кислоты 0,04 мл.

По истечении срока созревания растворы высушивали при 60°С в течение 30 мин. Полученные порошки отжигали при 600 и 800°С в течение 3 ч.

Кинематическая вязкость растворов определена в капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 по времени истечения определенного объема жидкости.

Термогравиметрический анализ выполнен на термическом анализаторе NETSCH Jupiter STA 449 F1 в диапазоне температур 25–1 000°С со скоростью нагрева 30°С/мин в воздушной атмосфере, контроль выделяющихся продуктов разложения в газовой фазе проводился при помощи масс-спектрометра NETSCH QMS 403 D Aëolos.

Для получения ИК-спектров был использован ИК-спектрометр Agilent Cary 630 FTIR.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Rigaku MiniFlex методом порошка в отфильтрованном от β-составляющей K_α-излучения от медного анода. Углы отражения определялись по положению максимумов пиков на рентгенограмме, записанной при скорости движения счетчика 2°С/мин.

Для изучения морфологии поверхности дисперсных материалов, полученных при разных температурах отжига, был использован растровый электронный микроскоп HITACHI TM-3000, снабженный приставкой для энергодисперсионного микроанализа Quantax 70.

Результаты и их обсуждение

В первые сутки для растворов Mg5, Mg10, Mg15 и Mg20 вязкость имеет значение в интервале от 1,72 до 1,82 мм^2/с в зависимости от состава раствора. На вторые сутки в растворах Mg5, Mg10, Mg15 наблюдалось значительное уменьшение вязкости, а на третьи сутки – выпадение белого мелкодисперсного осадка. На рис. 1 представлен график зависимости вязкости от времени для раствора Mg20. Раствор Mg20 устойчив в течение 13 суток. На 14-е сутки в растворе Mg20 выпадает осадок.

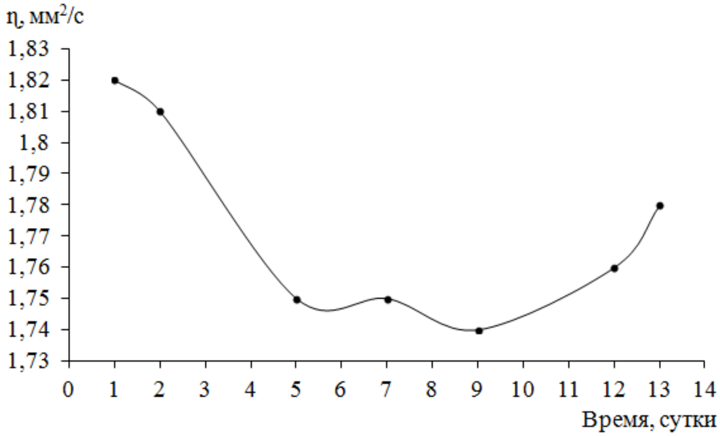


Рис. 1. График зависимости вязкости от времени для раствора Mg20

Полученные закономерности изменения вязкости от времени позволяют условно выделить три стадии процессов в растворе Mg20.

Первая стадия – созревание раствора – протекает от момента приготовления раствора до двух суток его хранения. Она обусловлена переходом истинного раствора в коллоидный в результате процессов гидролиза и поликонденсации:

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \rightarrow Si(OC_2H_5)_3OH + C_2H_5OH$$

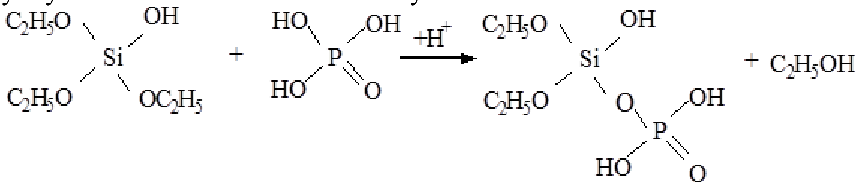
$$2Si(OC_2H_5)_3OH \rightarrow (H_5C_2O)_3Si - O - Si(OC_2H_5)_3 + H_2O$$

По истечении двух суток процессы в растворах замедляются, реакции гидролиза и поликонденсации продолжаются, но протекают с малой скоростью в связи с пространственными затруднениями. После накопления в растворе тетра- и петантасилоксанов с концевыми группами –OH вязкость увеличивается вследствие процессов циклизации силоксанов, обусловленных подвижностью связи Si–O. Кремниевая кислота имеет сильную склонность к полимеризации, поэтому в полимере образуются преимущественно силоксановые связи Si–O–Si и может присутствовать сравнительно меньшее число несконденсированных групп SiOH. Изменение вязкости на начальном этапе вызвано существованием на частицах кремнекислоты поверхностных слоев, обеспечивающих гидрофильные свойства поверхности.

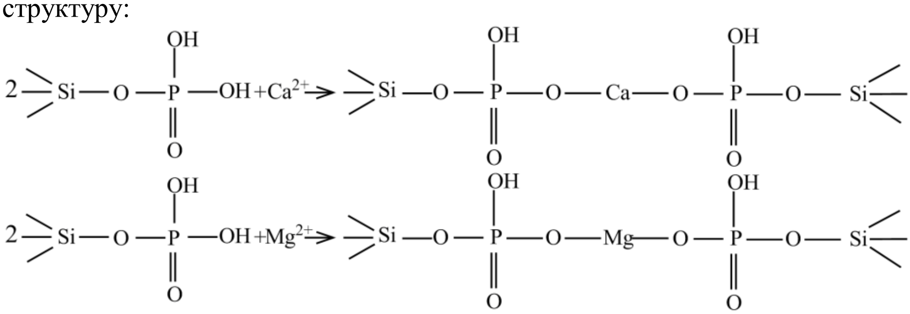
Увеличение гидрофильности поверхности (большее количество полярных групп на поверхности) может способствовать формированию силанольных групп.

Наличие в системе содержания H_3PO_4 приводит к ускорению процессов гидролиза и конденсации за счет увеличения кислотности среды.

Образующийся анион нуклеофильно замещает этокси- или гидроксо-группу силоксана по SN2–механизму:



Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} способствуют ускорению поликонденсации, в результате устойчивость коллоидной системы уменьшается, процесс перехода золя в гель ускоряется. Цепочки ≡Si–O–PO_2–O– сшиваются катионами кальция и магния, стабилизируя силикатный гель и формируя трехмерную структуру:



Вторая стадия ограничивается сроком, соответствующим достижению предельной величины вязкости, при которой еще возможно получение пленок. Предельное значение вязкости для раствора Mg20 составляет около 1,74 мм^2/с, что установлено экспериментально и обусловлено, по-видимому, однородной структурой раствора, находящегося в состоянии золя.

На третьей стадии созревания растворов рост частиц замедляется и начинаются их столкновения с образованием цепочек, а также заряженных кластеров. Рост частиц идет до момента, когда электростатическое взаимодействие достигает максимального значения, и в растворе образуется осадок.

Выпадение осадка в растворах с содержанием магния 5, 10 и 15 мас. % связано с тем, что в растворах, помимо процессов гидролиза и поликонденсации, присутствует электростатическое взаимодействие между растворенными ионами и молекулами растворителя, что может приводить как к повышению, так и к понижению значения вязкости. Так как вязкость растворов уменьшается, а реакции гидролиза и поликонденсации протекают практически мгновенно, то уменьшение вязкости происходит за счет электростатического взаимодействия растворенных ионов и молекул растворителя – этилового спирта.

ИК-спектроскопией были идентифицированы связи, образующиеся в растворах (табл. 1).

Таблица 1

Отнесение полос ИК-спектров растворов

Образец				Группы, связи
Mg5	Mg10	Mg15	Mg20	
3 324	3 317	3 326	3 322	Свободные группы –OH
2 974 2 879	2 970 2 873	2 970 2 877	2 974 2 875	Валентные колебания $–CH_3$
2 925	2 924	2 927	2 927	Валентные колебания $–CH_2–$
1 653	1 645	1 645	1 649	Деформационные колебания H_2O
1 442 1 408 1 380	1 444 1 420 1 373	1 449 1 420 1 375	1 453 1 418 1 373	Колебания NO_3– группы
1 317	1 321	1 328	1 328	Деформационные колебания $–CH_2–$
1 269	1 274	1 271	1 274	Деформационные колебания –OH в первичных спиртах
1 088 1 045	1 084 1 041	1 088 1 047	1 088 1 041	Валентные колебания P=O, $–PO_4^3$ группа
801	797	803	795	Валентные колебания Si–O–Si
879	881	877	877	Валентные колебания Si–O–H; колебания Mg–O–Mg
605	603	609	601	Деформационные Si–O– колебания
426	437	430	436	Деформационные Ca–O– колебания

По данным термического анализа, для исследуемых составов на кривой ДТА наблюдается три стадии процесса формирования оксидной системы.

Эндотермический эффект в области температур от 100 до 200°С обусловлен удалением физически и химически связанной воды.

В области от 200 до 600°С происходит сгорание продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, а также разложение нитратов. В этой области процессы характеризуются эндоэффектом [13, 14].

При температуре выше 600°С происходят переходы аморфных структур в кристаллические. Для этого участка с увеличением содержания магния наблюдается смещение энергетического минимума в область более низких температур.

В табл. 2 представлены кинетические параметры по данным термического анализа. Для первых стадий значения энергий активации от 35 до 53 кДж/моль позволяют предположить, что в это время происходит удаление физически адсорбированной воды и растворителя.

На второй стадии происходят разложение нитратов и сгорание продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, которые сопровождаются экзотермическим эффектом, поэтому энергии активации в этой области имеют низкие значения от 34 до 62,3 кДж/моль.

Методом ИК-спектроскопии были исследованы порошки, полученные из растворов при температурах 600 и 800°С.

Таблица 2

Кинетические параметры по данным термического анализа

Порядковый номер пика на кривой ДТА	Шифр состава											
	Mg5			Mg10			Mg15			Mg20		
	$t_{эффекта}$	$E_{акт}$, кДж/моль	Порядок реакции	$t_{эффекта}$	$E_{акт}$, кДж/моль	Порядок реакции	$t_{эффекта}$	$E_{акт}$, кДж/моль	Порядок реакции	$t_{эффекта}$	$E_{акт}$, кДж/моль	Порядок реакции
1	107,2	49,6	1,5	99,8	53,1	1,5	114,5	53,1	1,5	103,4	35,0	1,5
2	238,1	53,4	2	235,6	37,3	2	232,5	34,4	2	241,2	62,3	2

На рис. 2, 3 представлены данные ИК-спектроскопии дисперсных материалов, полученных при 600 и 800°С.

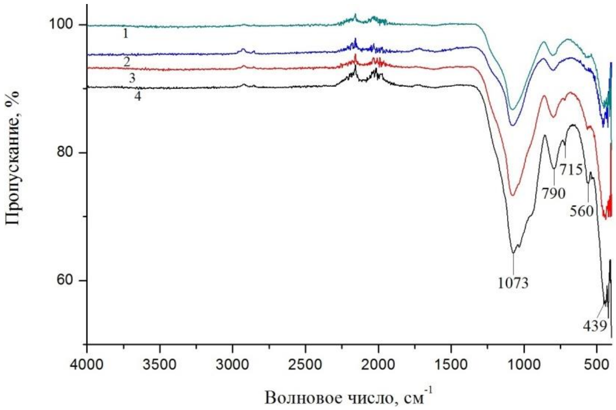


Рис. 2. ИК-спектры дисперсных материалов, полученных при 600°С:
1 – образец Mg20, *2* – Mg15, *3* – Mg10, *4* – Mg5

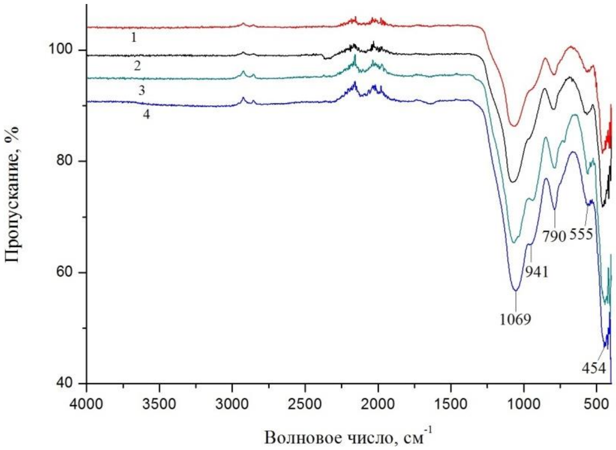


Рис. 3. ИК-спектры дисперсных материалов, полученных при 800°С:
1 – Mg10, *2* – Mg5, *3* – Mg20, *4* – Mg15

Во всех образцах идентифицируются валентные колебания P=O, $–PO_4^{3–}$ группы (1 073 $см^{–1}$), валентные колебания Si–O–Si (790, 715 $см^{–1}$), деформационные Si–O– колебания (560 $см^{–1}$), деформационные Ca–O– колебания (439 $см^{–1}$) [15].

Фиксируются валентные колебания P=O, $–PO_4^{3–}$ группы (1 069, 941 $см^{–1}$), валентные колебания Si–O–Si (790 $см^{–1}$), деформационные Si–O– колебания (555 $см^{–1}$), деформационные Ca–O– колебания (454 $см^{–1}$).

Идентификацию присутствующих в поликристаллическом образце фаз осуществляли с помощью качественного рентгенофазового анализа. Для системы SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO с различным содержанием исходных компонентов при температуре 600 и 800°C был проведен сравнительный анализ.

При температуре 600°C образцы являются аморфными независимо от исходного количества компонентов. На рис. 4 представлены рентгенограммы дисперсных материалов, полученных при 800°C.

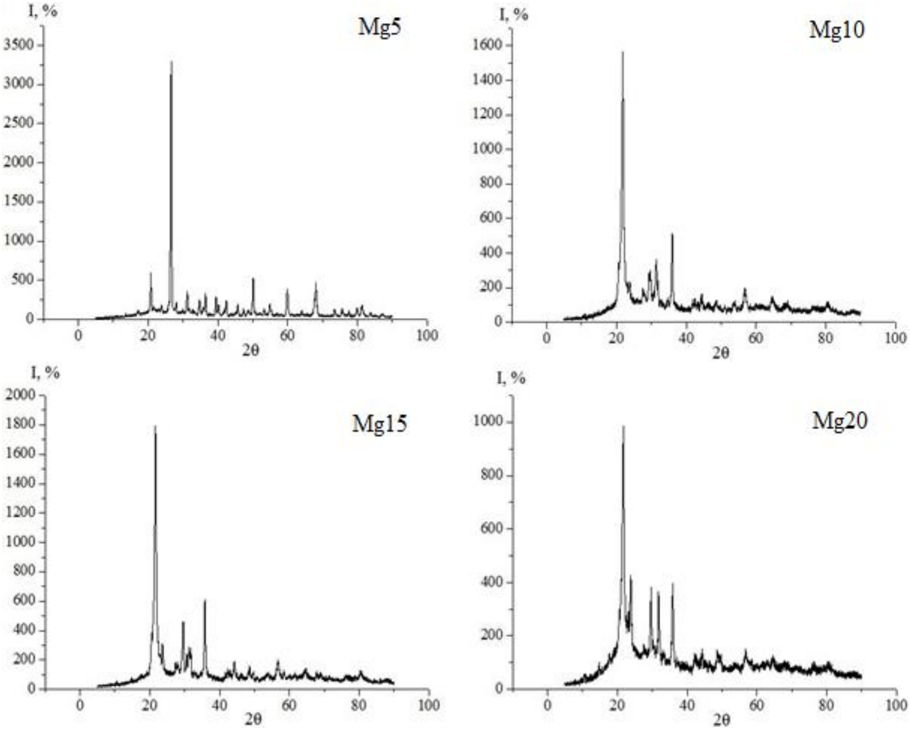


Рис. 4. Рентгенограммы дисперсных материалов, полученных при 800°C

В образце Mg5 идентифицированы витлокит $Ca_{2,589}Mg_{0,411}(PO_4)_2$ и кварц SiO_2. В образцах Mg10, Mg15, Mg20 обнаружены β-кристобалит SiO_2 и стенфилдит $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$.

Поверхность дисперсных материалов была исследована с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 5).

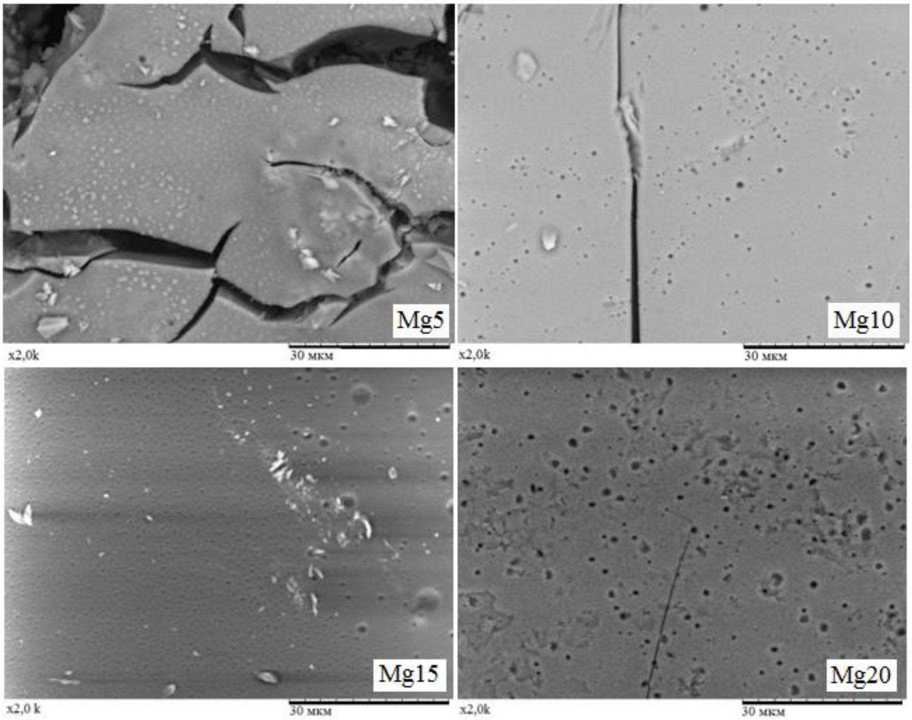


Рис. 5. Микрофотографии поверхности порошков, полученных при 800°C

Поверхность образцов имеет неоднородную структуру с наличием пор, образование которых связано с удалением растворителя.

Заключение

Золь-гель методом получена кальций-фосфатная система из растворов на основе тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, нитратов кальция и магния. В растворе Mg20 формируется коллоидная система. Растворы Mg5, Mg10, Mg15 устойчивы до двух суток.

По данным термического анализа и ИК-спектроскопии установлены три стадии процесса формирования оксидных систем: удаление физически и химически связанной воды, сгорание спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, разложение нитратов, переход аморфных модификаций соединений в кристаллические. Установлены оптимальные режимы термической обработки образцов: сушка при 60°C в течение 30 мин и отжиг при 600–800°C в течение 60 мин.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при 600°C образцы являются аморфными. При 800°C происходит кристаллизация образцов с образованием фаз SiO_2, $Ca_{2,589}Mg_{0,411}(PO_4)_2$, $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$.

По результатам РЭМ установлено, что поверхность порошков имеет неоднородную пористую структуру.

Литература

1. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – A review // Acta Biomaterialia. 2014. V. 10. P. 557–559.
2. Touri M., Moztarzadeh F., Osman N.A.A., Dehghan M.M., Mozafari M. 3D-printed biphasic calcium phosphate scaffolds coated with an oxygen generating system for enhancing engineered tissue survival // Materials Science and Engineering: C. 2018. V. 84. P. 236–242.
3. Popa A.C., Stan G.E., Husanu M.A. et al. Bioglass implant-coating interactions in synthetic physiological fluids with varying degrees of biomimicry // International Journal of Nanomedicine. 2017. V. 12. P. 683–707.
4. Jmal N., Bouaziz J. Synthesis, characterization and bioactivity of a calcium-phosphate glass-ceramics obtained by the sol-gel processing method // Materials Science and Engineering: C. 2017. V. 71. P. 279–288.
5. Tagaya M., Kobayashi K., Nishikawa M. Additive effect of phosphoric acid on phosphorus-containing mesoporous silica film formation // Materials Letters. 2016. V. 164. P. 651–654.
6. Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the SiO_2–P_2O_5–CaO system // Key Engineering Materials. 2016. V. 683. P. 427–432.
7. Borilo L.P., Lyutova E.S. Synthesis and properties of bioactive thin-film materials based on the SiO_2–P_2O_5–CaO and SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2 systems // Inorganic Materials. 2017. V. 53. P. 400−405.
8. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л. и др. Формирование и свойства биоактивных покрытий на титане // Журнал перспективные материалы. 2011. № 2. С. 49–57.
9. Земцова Е.Г., Орехов Е.В., Арбенин А.Ю., Валиев Р.З., Смирнов В.М. Создание нанопокрытий различной морфологии на основе диоксида титана на титановой матрице для костной имплантации // Materials and Mechanics. 2016. V. 29. P. 138−144.
10. Кукуева Е.В., Путляев В.И., Тихонов А.А., Сафронова Т.В. Октакальциевый фосфат как прекурсор для синтеза композитной биокерамики // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, № 2. С. 198−205.
11. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. № 4. С. 24−47.
12. Rabiee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashaee D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: a review // Ceramics International. 2015. V. 41, № 6. P. 7241–7251.
13. Борило Л.П, Петровская Т.С., Иванова Е.С., Спивакова Л.Н. Синтез и свойства кальций-силикофосфатных тонкопленочных и дисперсных материалов // Известия вузов. Физика. 2010. № 11/3. С. 29–33.
14. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С., Спивакова Л.Н. Синтез и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных функциональных силикофосфатных материалов // Известия Томского политехнического университета. Химия. 2011. Т. 319. № 3. С. 41–47.
15. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1966. 410 с.

Информация об авторах:
Борило Людмила Павловна, д-р техн. наук, профессор кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: borilo@mail.ru
Лютова Екатерина Сергеевна, канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lyutova.tsu@mail.ru
Изосимова Елена Анатольевна, студент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: eowacom@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 11, 47-57. DOI: 10.17223/24135542/11/4

L.P. Borilo, E.S. Lyutova, E.A. Izosimova

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Synthesis and properties of materials based on the system SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO

In this work, a calcium-phosphate system was obtained by sol-gel method from solutions based on ethyl alcohol, tetraethoxysilane, phosphoric acid, calcium nitrate, and magnesium nitrate (concentration of reagents was 0.4 M). To investigate the physico-chemical properties, four solutions with a varying content of calcium and magnesium were chosen. The composition of Mg5 was 58–12–25–5; of Mg10, 58–12–20–10; of Mg15, 58–12–15–15; and of Mg20, 58–12–10–20 mas. %. On the first day, for solutions Mg5, Mg10, Mg15, and Mg20, depending on the composition of the solution, the viscosity was 1.72 to 1.82 mm^2/s. On day 2, a significant decrease in viscosity value was observed in solutions of Mg5, Mg10, Mg15, and on day 3 a white finely dispersed precipitation was precipitated. The Mg20 solution was stable for 13 days. On day 14, a precipitate formed in the Mg20 solution. Thus, with increasing magnesium content in the system, the stability of solutions increased.

Precipitation in solutions with a magnesium content of 5, 10, and 15 mas. % was because in the solutions, in addition to the processes of hydrolysis and polycondensation, there was an electrostatic interaction between dissolved ions and solvent molecules, which can lead to both an increase and a decrease in the value of viscosity. Since the viscosity of solutions decreased and the hydrolysis and polycondensation reactions occurred almost instantaneously, the viscosity decreased due to the electrostatic interaction of dissolved ions and solvent molecules.

Using IR spectroscopy and thermal analysis, the stages of the formation of oxide systems were established. Removal of physically and chemically bound water occurred at up to 200°C. At 200–600°C, alcohol and the products of the thermooxidative destruction of ethoxy groups were burned, and the decomposition of nitrates occurred. At > 600°C, transitions of amorphous of compounds to crystalline ones were observed. Using X-ray powder diffraction analysis, quartz SiO_2 and vitlokite $Ca_{2.589}Mg_{0.411}(PO_4)_2$ were identified in the Mg5 sample. In the Mg10, Mg15, Mg20 samples, β-cristobalite SiO_2 and stentifieldite $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ were detected. Scanning electron microscopy showed that the surface of powders had an inhomogeneous porous structure.

Optimum modes of heat treatment of the samples were established: drying at 60°C for 30 min and annealing at 600–800°C for 60 min.

Key words: *sol-gel method; calcium phosphate materials; silicate system; bioactive material; film-forming solution; dispersed materials.*

References

1. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – A review. *Acta Biomaterialia*. 2014;10:557–559.
2. Touri M., Moztarzadeh F., Osman N.A.A., Dehghan M.M., Mozafari M. 3D-printed biphasic calcium phosphate scaffolds coated with an oxygen generating system for enhancing engineered tissue survival. *Materials Science and Engineering: C*. 2018;84:236–242.
3. Popa A.C., Stan G.E., Husanu M.A. et al. Bioglass implant-coating interactions in synthetic physiological fluids with varying degrees of biomimicry. *International Journal of Nanomedicine*. 2017;12:683–707.
4. Jmal N., Bouaziz J. Synthesis, characterization and bioactivity of a calcium-phosphate glass-ceramics obtained by the sol-gel processing method. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;71:279–288.
5. Tagaya M., Kobayashi K., Nishikawa M. Additive effect of phosphoric acid on phosphorus-containing mesoporous silica film formation. *Materials Letters*. 2016;164:651–654.
6. Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the SiO_2–P_2O_5–CaO system. *Key Engineering Materials*. 2016;683:427–432.
7. Borilo L.P., Lyutova E.S. Synthesis and properties of bioactive thin-film materials based on the SiO_2–P_2O_5–CaO and SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2 systems. *Inorganic Materials*. 2017;53:400−405.
8. Gnedkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L. et al. Formirovanie i svoystva bioaktivnyh pokrytiy na titane. *Zhurnal perspektivnye materialy*. 2011;2:49–57. (In Russian)
9. Zemtsova E.G., Orehov E.V., Arbenin A.Yu., Valiev R.Z., Smirnov V.M. Sozdanie nanopokrytiy razlichnoy morfologii na osnove dioksida titana na titanovoy matritse dlya kostnoy implantatsii. *Materials and Mechanics*. 2016;29:138–144. (In Russian)
10. Kukueva E.V., Putlyaev V.I., Tihonov A.A., Safronova T.V. Oktakaltsievyy fosfat kak prekursor dlya sinteza kompozitnoy biokeramiki. *Neorganicheskie materialy*. 2017;53(2):198–205. (In Russian)
11. Safronova T.V., Putlyaev V.I. Meditsinskoe neorganicheskoe materialovedenie v Rossii: kaltsiyfocfatnye materialy. *Nanosistemy: Fizika, Himiya, Matematika*. 2013;4:24−47. (In Russian)
12. Rabiee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashaee D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review. *Ceramics International*. 2015;41(6):7241–7251.
13. Borilo L.P., Petrovskaya T.S., Ivanova E.S., Spivakova L.N. Sintez i cvoystva kaltsiyfosfatnyh tonkoplenochnyh i dispersnyh materialov. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2010;11/3:29–33. (In Russian)
14. Borilo L.P., Petrovskaya T.S., Lyutova E.S., Spivakova L.N. Sintez i fiziko-himicheskie svoystva tonkoplenochnyh i dispersnyh funktsionalnyh materialov. *Izvestiya Tomskogo politehnicheskogo universiteta. Himiya*. 2011;319(3):41–47. (In Russian)
15. Nakamoto K. Infrakrasnye spektry neorganicheskih b koordinatsionnyh soedineniy. Moscow : Mir, 1966. 410 p. (In Russian)

Information about the authors:

Borilo Lyudmila P., PhD, Professor, Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: borilo@mail.ru

Lyutova Ekaterina S., PhD, Senior Lecturer, Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

Izosimova Elena A., student, Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: eowacom@gmail.com

УДК 678.743.22.011
DOI 10.17223/24135542/11/5

Д.Ф. Садыкова, Е.М. Готлиб, В.А. Плотникова, Е.С. Ямалеева

Казанский национальный исследовательский технологический университет (г. Казань, Россия)

Устойчивость в агрессивных средах поливинилхлоридных материалов, модифицированных активированным волластонитом

Изучение влияния агрессивных сред на поливинилхлоридные материалы важно для определения оптимальных областей их практического применения и прогнозирования долговечности в процессе эксплуатации.

Исследовано влияние природного волластонита и активации поверхности этого метилсиликата кальция катионактивными ПАВ-четвертичными аммонийными солями на водо- и химическую стойкость модифицированных им ПВХ пленок.

Ключевые слова: *волластонит; поливинилхлорид; ПАВ; модификация; четвертичные аммонийные соли; агрессивные среды; водо-химическая стойкость.*

Введение

Вследствие высокой стойкости к воздействию агрессивных сред изделия из ПВХ широко применяются в химической промышленности, строительстве и других отраслях [1].

Перечень агрессивных агентов, действующих на поливинилхлоридные материалы в процессе их эксплуатации, чрезвычайно широк: минеральные и органические кислоты, щелочи, окислители и их водные растворы, алифатические и ароматические растворители, а также нефтепродукты [2]. Воздействие агрессивной среды на полимер может сопровождаться его набуханием, диффузией среды в полимерный материал и химическим взаимодействием с его компонентами, приводящим к деструкции пластика [1]. Поэтому необходимо исследовать влияние различных агрессивных факторов для прогнозирования долговечности и работоспособности композиций на основе поливинилхлорида.

В связи с этим изучение влияния модификаторов на химическую стойкость ПВХ материалов является важным для определения оптимальных областей их применения.

Экспериментальная часть

Для обработки поверхности волластонита [3] использовались катионактивные ПАВ-четвертичные аммонийные соли: ЧАС (ТУ 2482-004-04706205-2005) производства ООО Научно-производственного объединения «НИИПАВ», г. Волгодонск; алкилтриметиламоний хлориды с различной длиной алкильного радикала (АЛКАПАВ 1214С.50, АЛКАПАВ 16С.50 и АЛКАПАВ 1618С.50 (ТУ 2482-004-04706205-2005); алкилбензилдиметиламмоний хлориды (КАТАПАВ 1214С.50 и КАТАПАВ 1618С.50 (ТУ 2482-003-04706205-2004); триалкилбензиламоний хлорид (ТАБАХ); а также неионогенный ПАВ алкилдиметиламинооксид (ОКСИПАВ 1214С.50 (ТУ 2482-007-04706205-2006) (табл. 1).

Таблица 1

Состав исследуемых ПВХ-композиций

Компонент (НТД)	Содержание, мас. ч.	
	Базовая	С волластонитом
ПВХ-6250Ж (ГОСТ 14039-78)	100	100
ЭДОС (ТУ 2493-003-13004749-93)	92	92
Мел (карбонат кальция) (ТУ5716-001-99242323-2007)	196	186
Волластонит Миволл 10-9 (ТУ 577-006-40705684-2003)	0	10

Химическая стойкость образцов ПВХ пленок оценивалась гравиметрическим методом (по изменению массы в зависимости от времени экспозиции) в дистиллированной воде, водных растворах минеральных кислот, щелочей, солей и дезинфицирующих средств: 0,5% водном растворе «Ника-Экстра М» (ТУ 9392-005-12910434-2003) и 0,015% водном растворе «Астера» (ТУ 9392-001-93056039-2009), а также в спирте.

Результаты и их обсуждение

Модифицированные природным волластонитом ПВХ композиционные материалы обладают высоким комплексом эксплуатационных характеристик [4], что делает актуальным изучение их устойчивости в агрессивных средах. При этом достаточно эффективной является модификация волластонита ПАВ, в частности четвертичными аммониевыми солями, для повышения его совместимости с поливинилхлоридной матрицей [5].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что водостойкость ПВХ пленок, модифицированных как природным, так и активированным ЧАС волластонитом, достаточно высокая (потери массы не более 10–11%) и незначительно зависит от природы четвертичных аммонийных оснований, используемых для активации его поверхности (табл. 2) Меньшие потери массы имеют место для образцов, модифицированных волластонитом, активированным АЛКАПАВ 161850.С и ТАБАХ. В 5%-ном водном растворе NaCl потери массы примерно такие же по величине, как и в воде (рис. 1).

Таблица 2

Устойчивость к агрессивным средам ПВХ-композиций, модифицированных активированным волластонитом (потери массы образцов за 7 суток, %)

Тип ЧАС	Вода	5%-ный раствор NaCl	Спирт	0,015%-ный раствор «Астера»	0,5%-ный раствор «Ника-Экстра М»
1. АЛКАПАВ 1214С.50	10,7	9,9	11,6	10,6	10,2
2. АЛКАПАВ 16С.50	11,2	10,4	13,6	12,8	10,6
3. ТАБАХ	9,5	9,3	13,9	9,6	9,4
4. АЛКАПАВ 1618С.50	9,1	8,9	13,2	9,7	9,4
5. КАТАПАВ 1214С.50	10,2	10,1	14,	11,2	9,9
6. КАТАПАВ 1618С.50	9,5	9,7	13,2	9,9	9,5
7. ОКСИПАВ	10,1	9,8	14,7	12,2	9,3
8. Стандартная рецептура	11	10,2	14	12,1	10,3

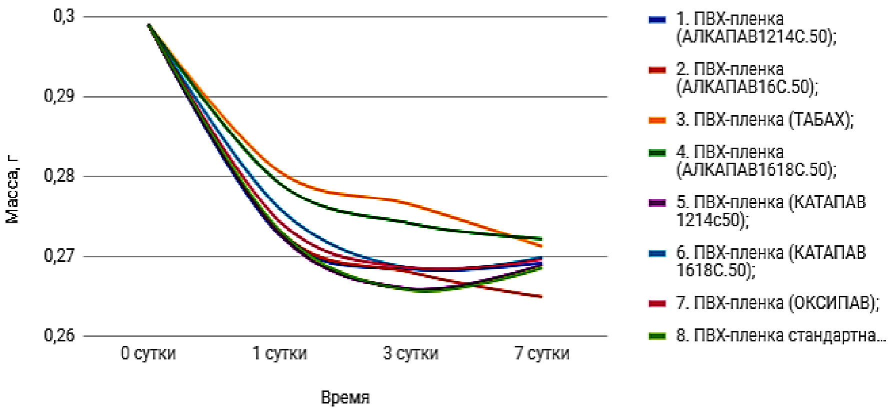


Рис. 1. Изменение массы образцов в зависимости от времени выдержки в 5%-ном водном растворе NaCl

Аналогичным образом ПВХ материалы, модифицированные активированным ЧАС волластонитом, ведут себя в дезинфицирующих растворах «Астера» (рис. 2) и «Ника-Экстра М» (рис. 3), которые применяются для уборки помещений в медицинских учреждениях. В первом из описанных дезинфицирующих средств, действующим веществом в котором является натриевая соль дихлоризоциануровой кислоты, потери массы ПВХ пленок несколько больше. Это связано, вероятно, с меньшей стойкостью самого волластонита в кислых средах [6].

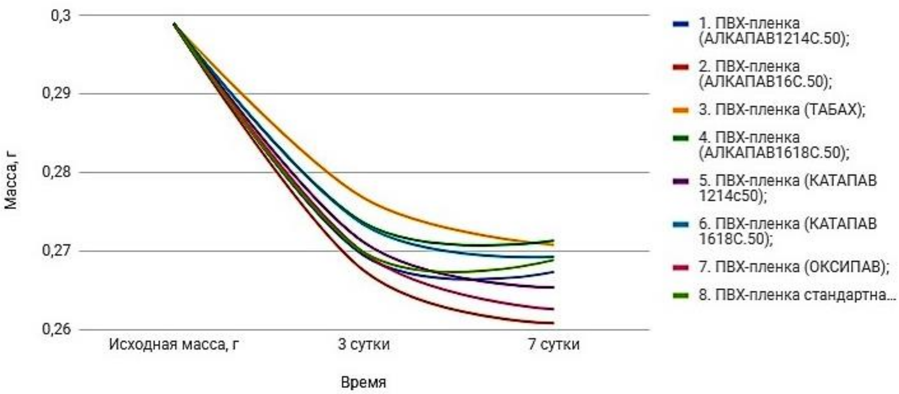


Рис. 2. Изменение массы образцов в зависимости от времени выдержки в растворе «Астера»

В растворе «Ника-Экстра М», действующим веществом в котором является алкилдиметилбензиламмоний хлорид, модифицированные волластонитом ПВХ-композиции более устойчивы. Наибольшие потери массы ПВХ пленок среди всех изученных сред наблюдаются в спирте. Однако и в этом случае они меньше 15%.

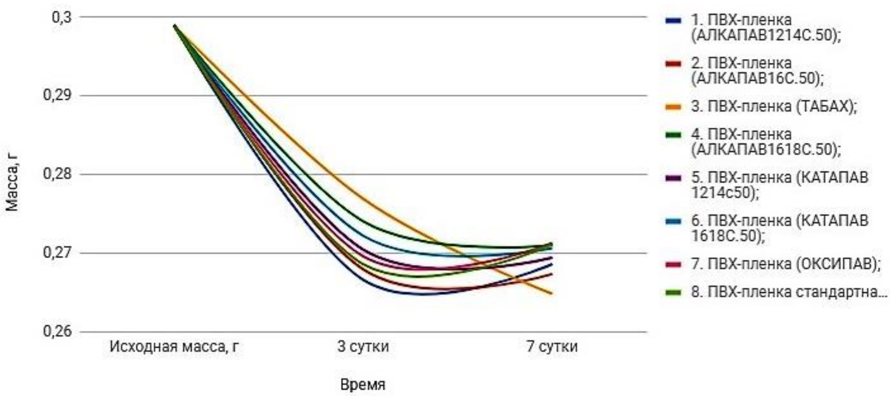


Рис. 3. Изменение массы образцов в зависимости от времени выдержки в растворе «Ника-Экстра М»

Во всех вышеописанных агрессивных средах несколько лучшую устойчивость ПВХ пленкам обеспечивает модификация волластонитом, активированным АЛКАПАВ 161850.С и ТАБАХ. Очевидно, определенную роль играет длина алкильного радикала ЧАС, влияющая на свойства граничного слоя поливинилхлоридная матрица–волластонит.

Таким образом, можно отметить, что с увеличением длины алкильного радикала четвертичных аммонийных солей химическая и водостойкость

ПВХ пленок, модифицированных активированным ими волластонитом, возрастают. Это может быть связано с увеличением массовой доли основного вещества в молекуле этих ПАВ.

Свой вклад, очевидно, вносит и большая полярность органомодифицированного волластонита, что увеличивает эффективность взаимодействия на межфазной границе [7].

Заключение

Суммируя полученные результаты, можно сделать заключение, что модифицированные природным и поверхностно активированным волластонитом ПВХ материалы могут использоваться для производства изделий, в частности медицинского назначения, работающих в контакте с изученными агрессивными средами.

Литература

1. Загородникова М.А. Влияние факторов старения на долговечность поливинилхлоридных материалов // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Сер. Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2015. № 2. С. 13–18.
2. Загородникова М.А., Ярцев В.П., Монастырев П.В. Оценка долговечности и химической стойкости ПВХ-мембран в конструкциях животноводческих комплексов // Вестник ТГТУ. 2016. Т. 22, № 4. С. 657–664.
3. Садыкова Д.Ф., Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Ямалеева Е.С. Поливинилхлорид медицинского назначения. Казань : КНИТУ, 2017. 94 с.
4. Готлиб Е.М. Волластонит как эффективный наполнитель композиционных материалов. М., 2013. 87 с.
5. Щукин Е.Д. Коллоидная химия. М. : Высшая школа, 2007. 444 с.
6. Тюльнин В.А. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М. : Руда и металлы, 2003. 144 с.
7. Ширяева Е.А. Роль поверхностно-активных веществ при получении композиционных материалов // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 4. С. 65–66.

Информация об авторах:

Садыкова Диляра Фанисовна, бакалавр кафедры инноватики в химической технологии Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) (г. Казань, Россия). E-mail: dilyras@mail.ru

Готлиб Елена Михайловна, д-р техн. наук, профессор кафедры технологий синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) (г. Казань, Россия). E-mail: egotlib@yandex.ru

Плотникова Валерия Александровна, бакалавр кафедры инноватики в химической технологии Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) (г. Казань, Россия). E-mail: lera2017.99@mail.ru

Ямалеева Екатерина Сергеевна, канд. техн. наук, доцент кафедры технологического оборудования медицинской и легкой промышленности Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) (г. Казань, Россия). E-mail: curls888@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 11, 58-64. DOI: 10.17223/24135542/11/5

D.F. Sadykova, E.M. Gotlib, V.A. Plotnikova, E.S. Yamaleeva

Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia)

The stability of polyvinyl chloride materials modified with activated wollastonite in aggressive substances

Understanding the influence of aggressive substances on polyvinylchloride (PVC) materials is important for determining the optimal areas for the practical application of PVCs and predicting their durability.

The influence of natural wollastonite and activation of the surface of this methyl silicate of calcium by cation-active surfactant-quaternary ammonium salts on the water and chemical resistance of PVC films was studied. The water resistance of PVC films modified with both natural and activated wollastonite was quite high, and slightly depended on the nature of the quaternary ammonium bases used to activate its surface.

Modified materials were also sufficiently resistant to salt solutions and disinfectants. The largest weight loss of PVC films with wollastonite occurred when they were exposed to alcohol. The smallest change in the mass of the samples was observed for film materials with wollastonite activated by alkyl trimethylammonium chloride (ALKAPAV 161850.C) and trialkylbenzylammonium chloride (TABAC). The length of the alkyl radical of QAS influencing the properties of the boundary layer of the polyvinylchloride matrix-wollastonite played a role.

The activation of the surface of wollastonite by all the types of QASs that were studied, on the average, slightly increased the stability of the PVC films they had modified in all the aggressive liquids studied. Its contribution, in this case, introduced a greater polarity of organomodified wollastonite, which increases the efficiency of interaction at the interphase boundary.

Key words: *wollastonite; polyvinyl chloride; surfactant; modification; quaternary ammonium salts; aggressive substances; water-chemical resistance.*

References

1. Zagorodnikova M.A. Vliyanie faktorov stareniya na dolgovechnost polivinilhloridnykh materialov. *Nauch. vestn. Voronezh. gos. arkhitekturno-stroit. universiteta.* Ser.: Fizikohim. problemy i vysokie tekhnologii stroit. мaterialovedeniya. 2015;2:13–18.
2. Zagorodnikova M.A., Yartsev V.P., Monastyrev P.V. Otsenka dolgovechnosti i himicheskoy stoykosti PVH-membran v konstrukciyah zhivotnovodcheskih kompleksov. *Vestnik TGTU*. 2016;22(4):657–664.
3. Sadykova D.F., Gotlib E.M., Kozhevnikov R.V., Yamaleeva E.S. Polivinilhlorid meditsinskogo naznacheniya. Kazan : KNRTU, 2017. 94 p.
4. Gotlib E.M. Vollastonit kak ehffektivnyy napolnitel kompozitsionnykh materialov. Moscow, 2013. 87 p.
5. Shchukin E.D. Kolloidnaya khimiya. Moscow : Vysshaya Shkola, 2007. 444 p.
6. Tyulnin V.A. Vollastonit – unikalnoe mineralnoe syre mnogotselevogo naznacheniya. M. : Ruda i metally, 2003. 144 p.
7. Shiryaeva E.A. Rol poverkhnostno-aktivnykh veshchestv pri poluchenii kompozicionnykh materialov // Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2005;4:65–66.

Information about the authors:
Sadykova Dilyara F., Bachelor of the Department of «Innovation in Chemical Technology», Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: dilyras@mail.ru
Gotlib Elena M., Professor of Department of «Technology of Synthetic Rubber», Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: egotlib@yandex.ru
Plotnikova Valeria A., Bachelor of the Department of «Innovation in Chemical Technology», Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: lera2017.99@mail.ru
Yamaleeva Ekaterina S., associate professor of the Department of «Technological equipment of medical and light industry», Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: curls888@yandex.ru

УДК 544.472.2; 547.458.8
DOI 10.17223/24135542/11/6

А.Н. Субоч[1, 2], Н.В. Громов[1, 3], Т.Б. Медведева[1], Л.С. Кибис[1, 2], Е.Ю. Герасимов[1], А.Б. Аюшеев[4], О.Ю. Подъячева[1, 2], О.П. Таран[1, 3]

[1] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)*
[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет (г. Новосибирск, Россия)*
[3] *Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)*
[4] *ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия)*

Каталитическое жидкофазное окисление фенола кислородом воздуха в присутствии катализаторов высокодисперсного рутения, нанесенного на углеродные нанотрубки

Работа нацелена на создание катализаторов глубокого окисления органического загрязнителя фенола. Катализаторы – наночастицы рутения (1,4–1,9 нм, 3 вес. %), нанесенные на модифицированные азотом (0, 2, 3 и 6 вес. %) бамбукоподобные углеродные нанотрубки. Катализаторы и их носители исследованы рядом физико-химических методов анализа (ПЭМ, адсорбция азота, РФЭС, АЭС-ИСП) и испытаны в превращении фенола при 160°С. Удалось добиться 100% конверсии фенола за два часа реакции.

Ключевые слова: *органический загрязнитель; фенол; жидкофазное окисление; кислород; воздух; рутений; углеродные нанотрубки.*

Введение

Многолетний экологический мониторинг, осуществляемый Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации и находящейся в его ведении Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), свидетельствует о достаточно напряженной экологической ситуации на водных объектах России. Такие данные приводятся в публикуемых в открытом доступе Росгидрометом ежегодных обзорах состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации [1]. Из-за негативного антропогенного воздействия десятки водных объектов России характеризуются крайне напряженной экологической обстановкой. Вода в этих объектах десятилетиями оценивается как «грязная», «очень грязная», а в отдельных районах как «экстремально грязная».

Среди экологически опасных веществ, попадающих в водоемы в результате хозяйственной деятельности человека, особое место занимают фенол и его производные – трудноокисляемые органические вещества, широко применяемые в химической, фармацевтической, кожевенной и других отраслях промышленности. Они попадают в окружающую среду преимущественно в составе промышленных сточных вод и могут оказывать сильное токсикологическое действие на микроорганизмы, животных и человека [2, 3]. Фенол, а также его производные могут составлять до 25% загрязняющих веществ, попадающих в окружающую среду со сточными водами. Являясь простейшим представителем органических загрязнителей фенолового ряда, сам фенол часто используется как модельный компонент для исследований в области органической химии, катализа и экологии, направленных на создание новых или усовершенствование существующих технологий очистки сточных вод от фенольных загрязнителей.

Фенол и его производные не могут быть обезврежены традиционными биологическими методами очистки, применяемыми на муниципальных очистных сооружениях, ввиду их высокой токсичности для биоценозов микроорганизмов, используемых для извлечения органических веществ из стоков [4]. Альтернативный способ обезвреживания стоков от трудноокисляемых органических соединений, в том числе фенола, – жидкофазное окисление кислородом воздуха (Wet air oxidation). Такой метод нашел достаточно широкое применение в странах Западной Европы и США. Впервые жидкофазное окисление кислородом воздуха было запатентовано Ф. Зиммерманном примерно 60 лет назад [5] и апробировано в промышленности в конце 1950-х гг. Начиная с 1960-х гг. активно реализуются установки некаталитического высокотемпературного окисления фенолов и других органических соединений в сточных водах (температура от 240 до 280°С и давление воздуха 8,5–12 МПа) [6]. При этом предлагаемая технология предполагает протекание глубокого окисления фенолов с образованием экологически более безопасных продуктов – диоксида углерода и воды. Применение высоких температур и давлений требует существенных капитальных и текущих затрат при эксплуатации очистных установок. Повышение эффективности (в первую очередь за счет снижения температуры процесса и давления кислорода) жидкофазного окисления кислородом воздуха возможно путем разработки и применения катализаторов [7–10].

На сегодняшний день предложены как растворимые, так и твердые каталитические системы для удаления фенола и его производных путем их жидкофазного окисления кислородом воздуха. Гомогенные катализаторы, представленные солями и комплексами переходных металлов (например, Fe, Cu, Mn), достаточно эффективны в процессах окисления органических субстратов [11]. Вместе с тем растворимые каталитические системы обладают рядом недостатков, среди которых можно выделить попадание ионов металлов в сточные воды, трудности в регенерации катализаторов, а также их дезактивация за счет образования устойчивых комплексных соединений. Твердые катализаторы на основе высокодисперсных благородных металлов, например Ru, Pt, Pd, нанесенных на углеродные носители, представляются более перспективными системами для жидкофазного окисления органических загрязнителей. В отличие от растворимых катализаторов, твердые системы обладают рядом преимуществ, а именно высокой химической и механической стабильностью, низкой степенью вымывания активного компонента с углеродных носителей, легкостью отделения катализатора от реакционной среды и относительно простой регенерацией [12]. Причем именно Ru-содержащие катализаторы представляются наиболее перспективными в процессе окисления органических загрязнителей, в том числе фенола, по сравнению с другими катализаторами на основе металлов платиновой группы. Высокая активность систем Ru/C в жидкофазном окислении фенола была продемонстрирована авторами данной работы наших предыдущих исследованиях [13–15]. При создании эффективных катализаторов Ru/C большое внимание уделяется путям их модификации с целью повышения активности. Среди таких методов отдельно можно выделить внедрение азота в структуру углеродного носителя [16]. Допирование углеродных материалов азотом позволяет управлять электронными свойствами поверхности ряда углеродных материалов (в первую очередь углеродных нанотрубок, нановолокон) [16], а использование модифицированных азотом углеродных материалов дает возможность увеличить активность каталитических систем в реакциях окисления [17].

В заключение можно отметить, что в России не существует широко применяемых технологий для обезвреживания сточных вод от трудноокисляемых органических загрязнителей с помощью методов каталитического жидкофазного окисления кислородом воздуха. Необходимость создания таких методов делает перспективными исследования, направленные на разработку фундаментальных основ указанных технологий. Ранее нами был исследован процесс жидкофазного окисления стойких органических загрязнителей на примере фенола в присутствии катализаторов на основе наночастиц рутения, нанесенных на модифицированные азотом углеродные нановолокна [18].

Целью настоящей работы стало продолжение систематических исследований по созданию эффективных катализаторов окисления фенола, а именно приготовление, физико-химические исследования и испытания в исследуемом процессе катализаторов высокодисперсного рутения, нанесенного на модифицированные азотом углеродные нанотрубки (Ru/N-МУНТ).

Экспериментальная часть

Приготовление носителей МУНТ. Углеродные нанотрубки, допированные азотом, были синтезированы разложением этилен-аммиачной смеси на катализаторе 62Fe-8Ni-Al_2O_3 в проточном реакторе с виброожижением при 600–700°C [19]. Концентрацию аммиака в исходной смеси варьировали от 25 до 75 об. %. Для удаления адсорбированного кислорода с поверхности катализаторы подвергались предварительной восстановительной *in situ* обработке в течение 15 мин при температуре синтеза. Состав газовой смеси на выходе из реактора измеряли с помощью хроматографического анализа. Реакцию проводили до дезактивации катализатора. По окончании процесса реактор остужали в токе аргона. Объемную долю аммиака в этилен-аммиачной смеси и температуру синтеза варьировали для приготовления азотсодержащих МУНТов с заданным содержанием азота в структуре. Углеродные нанотрубки готовили по аналогичной методике без добавления аммиака [19].

Катализатор для приготовления МУНТов, содержащий 62 вес. % железа и 8 вес. % никеля (суммарное содержание металлов 70 вес. %) и 30 вес. % оксида алюминия, приготовлен методом соосаждения из водных растворов азотнокислых солей согласно [20, 21]. В качестве исходных реактивов были использованы 1,5 М растворы нитратов Ni(II), Fe(III) и Al(III), а в качестве осадителя – водные растворы NaOH, NH_4HCO_3 или NH_4OH. Полученные осадки подвергали старению в маточном растворе при комнатной температуре в течение 1,5 ч, затем тщательно промывали, сушили на воздухе при комнатной температуре и затем при 110°С. Высушенные осадки прокаливали в токе воздуха при 450°С в течение 3 ч, а затем образцы восстанавливали в токе водорода при давлении 1 атм в проточном реакторе с виброожиженным слоем катализатора. После восстановления катализатор охлаждали в токе водорода, проводили пассивацию этанолом *in situ* и сушили на воздухе при комнатной температуре до сухого состояния образца. Время окончательной сушки катализатора достигало 48 ч.

Приготовление катализаторов окисления фенола. Высокодисперсные катализаторы окисления фенола на основе 3 вес. % Ru, нанесенного на МУНТ, готовили методом пропитки носителей по влагоемкости водным раствором предшественника металла нитрозилнитрата рутения $Ru(NO)(NO_3)_3$ с последующим восстановлением предшественника катализатора в токе водорода при 300 С (скорость нагрева 1 С/мин от комнатной температуры до 300°С) в течение 2 ч [18].

Физико-химические методы исследования катализаторов. Текстурные характеристики МУНТов и катализаторов Ru/МУНТ исследовали методом низкотемпературной адсорбции N_2 при –204°С на установке ASAP-2400 (Micromeritics, США). Все образцы предварительно дегазировали в вакууме при 130–150°С.

РФЭС спектры МУНТ и Ru/МУНТ были записаны на фотоэлектронном спектрометре ES-300 (KRATOS Analytical) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов, который оснащен системой автоматизации на основе IBM PC. Для съемки использовался источник рентгеновского излучения без монохроматора. Энергия излучения AlKα составляла 1 486,6 эВ. Калибровка энергетической шкалы проводилась по энергии связи золота $Au4f_{7/2}$, равной 84,0 эВ. Качественный контроль химического состава поверхности осуществлялся по обзорным спектрам в диапазоне 0 ÷ 1 200 эВ с энергетическим разрешением, соответствующим максимуму чувствительности: энергия пропускания энергоанализатора (HV) – 50 эВ и шаг развертки – 1эВ. Для анализа количественного состава и химического состояния элементов проводилась съемка регионов внутренних уровней элементов (Cl2p, C1s, O1s, N1s, $Fe2p_{3/2}$) и использовался режим: энергия пропускания энергоанализатора (HV) – 25 эВ, шаг развертки – 0,1эВ.

Элементный состав (содержание Ru и Fe) МУНТ и Ru/МУНТ исследовался методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Исследование размера высокодисперсных частиц рутения катализаторов Ru/МУНТ просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) проводили на приборе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1,4 Å.

Испытание катализаторов проводили в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при интенсивном перемешивании (1500 об./мин) [8], температуре и в окислительной атмосфере воздушной смеси, содержащей 20% O_2 и 80% N_2 [18]. Для выполнения экспериментов в реактор загружали 75 мл раствора фенола с начальной концентрацией субстрата 21 ммоль/л. Затем прибавляли 125 мг катализатора. Автоклав закрывали, продували аргоном 3 раза и искусственной воздушной смесью 3 раза. После промывки газами в реакторе устанавливали давление искусственной воздушной смеси 50 атм (парциальное давление кислорода 10 атм). Автоклав нагревали до температуры реакции 160°C. После достижения заданной температуры процесса (время нагревания составляло примерно 20–30 мин) отбирали нулевую пробу. В ходе реакции из автоклава периодически (0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 и 6 ч) отбирали пробы реакционной смеси для анализа общего органического углерода (ООУ) и методом ВЭЖХ.

Аналитические методики. ВЭЖХ анализ содержания фенола в реакционной смеси проводили на хроматографе Милихром А-02 (ООО «ЭкоНОВА», г. Новосибирск, Россия), оборудованном спектрофотометрическим детектором. Анализ проводили на колонке Nucleosil C-18, термостатированной при 35°C. Элюент 20% ацетонитрила (0 сорт для ВЭЖХ хроматографии) и 80% 0,05 М ацетата аммония прокачивали через колонку со скоростью 150 мкл/мин. Время анализа составляло 11 мин. Анализ ООУ проводили на анализаторе углерода Analytik Jena Multi N/C 2100 S (Германия).

Глубина превращения фенола (конверсия субстрата) определялась как выраженное в процентах отношение разницы исходной и действительной концентраций фенола, отнесенной к начальному содержанию субстрата в реакционном растворе, согласно формуле:

$$X_{\mathrm{PhOH}}(\%) = \frac{C^0_{\mathrm{PhOH}} - C_{\mathrm{PhOH}}}{C^0_{\mathrm{PhOH}}} \cdot 100\,, \qquad (1)$$

где X_{PhOH} – конверсия субстрата, %, C^0_{PhOH} и C_{PhOH} – начальная и действительная концентрации фенола, моль/л.

Изменения баланса общего органического углерода в реакционной смеси определялись в процентном выражении как отношение ООУ исследуемой пробы к исходной величине ООУ до реакции. Ниже приведена формула расчета баланса ООУ:

$$\text{ООУ}(\%) = \frac{C^0_{\text{ООУ}} - C_{\text{ООУ}}}{C^0_{\text{ООУ}}} \cdot 100\,, \qquad (2)$$

где ООУ – баланс общего органического углерода, %, $C^0_{\text{ООУ}}$ и $C_{\text{ООУ}}$ – начальная и действительная концентрации фенола, мг/л.

Результаты и их обсуждение

Для проведения исследований по жидкофазному окислению кислородом воздуха модельного органического загрязнителя фенола приготовлены четыре углеродных носителя, представляющих собой модифицированные азотом нанотрубки. Содержание азота в образцах составляло 0, 2, 3 и 6 вес. % (табл. 1).

Таблица 1

Текстурные характеристики, размер наночастиц Ru и содержание элементов на поверхности носителей N-МУНТ и катализаторов Ru/N-МУНТ

Катализатор	Текстурные характеристики катализаторов[1]				Размер Ru[2]	Содержание элементов[3]		
	A_Σ	V_Σ	$D_{пор}$	V_μ	$<d_{Ru}>$	C	N	Fe
	м^2/г	см^3/г	нм	см^3/г	нм	вес. %	вес. %	вес. %
МУНТ	166	0,704	169	0	–	95	0	< 1
2%N-МУНТ	169	0,462	110	0	–	90	2	< 1
3%N-МУНТ	160	0,509	127	0	–	86	3	1
6%N-МУНТ	150	0,472	126	0	–	83	6	2
3%Ru/МУНТ	158	0,69	174	0	1,9	–	–	–
3%Ru/2%N-МУНТ	172	0,723	169	0	1,6	–	–	–
3%Ru/3%N-МУНТ	158	0,567	144	0	1,5	–	–	–
3%Ru/6%N-МУНТ	158	0,617	156	0	1,4	–	–	–

Примечания. 1. A_Σ – удельная поверхность; V_Σ – суммарный объем пор; V_μ – объем микропор; $D_{пор}$ – диаметр пор.

2. Данные величины среднего размера наночастиц рутения приведены согласно результатам исследования поверхности методом ПЭМ.

3. Весовое содержание элементов на поверхности МУНТов приведено согласно результатам РФЭС до нанесения Ru.

На поверхность носителей наносился высокодисперсный металлический рутений в количестве 3 вес. %. Приготовленные носители N-МУНТ и катализаторы Ru/N-МУНТ были исследованы с помощью ряда физико-химических методов анализа (низкотемпературная адсорбция N_2, ПЭМ, РФЭС, АЭС-ИСП). Текстурные характеристики всех образцов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (см. табл. 1). На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для исследованных носителей и катализаторов.

Все изотермы относятся к IV типу, присутствует петля гистерезиса в области p/p_0 0,7–1,0. Анализ изотерм позволяет проследить динамику характеристических параметров текстуры (величины удельной поверхности, объема макро- и микропор, диаметр пор) в зависимости от условий и способа приготовления катализаторов (см. табл. 1). В целом можно отметить, что приготовленные в данной работе углеродные нанотрубки и катализаторы на их основе характеризуются достаточно развитой удельной поверхностью, величина которой находилась в диапазоне 138–169 м^2/г.

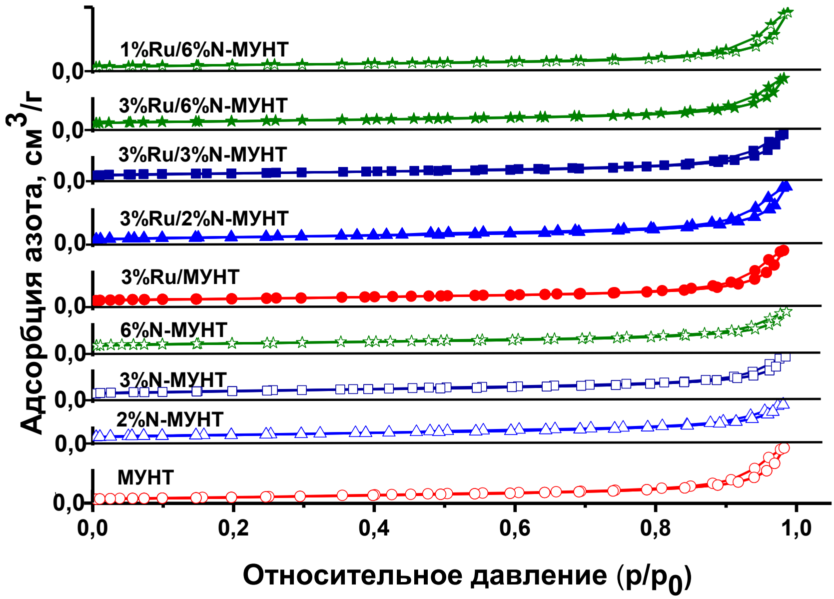
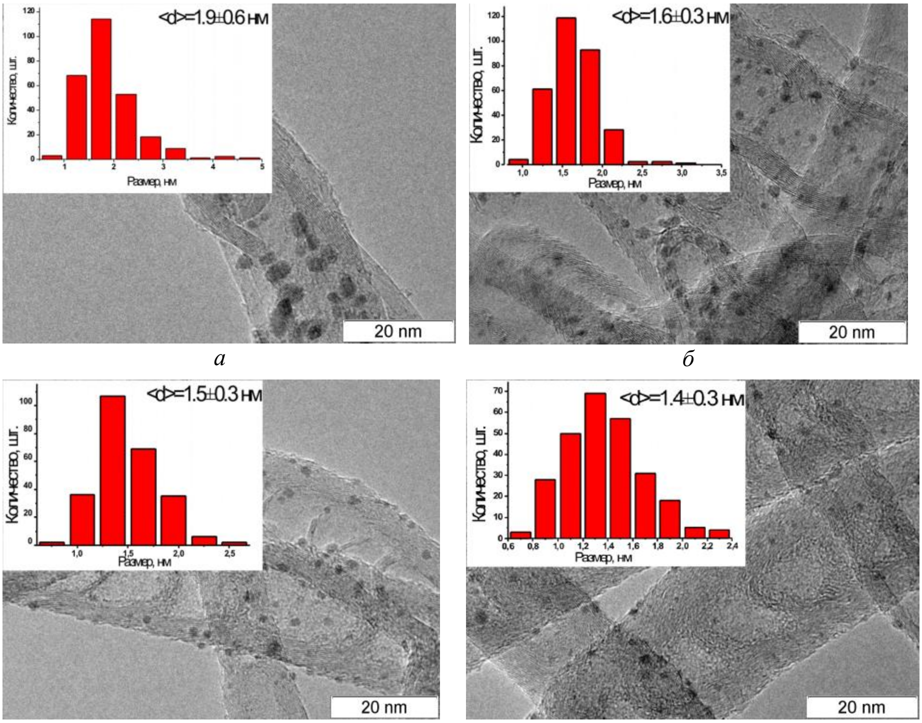


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов N-МУНТ и катализаторов Ru/N-МУНТ

Суммарный объем пор каталитических систем составляет 0,5–0,7 см^3/г, средний диаметр пор колеблется в диапазоне 110–200 нм. Микропоры отсутствуют. Введение азота в структуру углеродных нанотрубок приводит к уменьшению как величины удельной поверхности, так и объема и диаметра пор по сравнению с нанотрубками, немодифицированными азотом. Наблюдается обратная пропорциональность между содержанием азота в структуре носителя и величинами текстурных параметров. Нанесение наночастиц рутения на N-МУНТы не приводит к существенным изменениям удельной поверхности, в то время как величины среднего диаметра и объема пор меняется разнонаправлено.

Исследование N-МУНТов методом ПЭМ показало, что синтезированные носители представляют собой однородные по структуре бамбукоподобные трубки с диаметром 13–16 нм и длиной до 1–2 мм, в отличие от образца нанотрубок, немодифицированных азотом, средний диаметр которых составляет 8 нм (рис. 2).

Сегменты углеродных нанотрубок состоят в среднем из 5–10 графеновых слоев, причем толщина перегородок практически не отличается от толщины стенок трубок. Исследование Ru/МУНТ методом ПЭМ показало, что рутений находится в катализаторах в высокодисперсном состоянии в виде наночастиц с достаточно узким распределением частиц по размерам (1,4–1,9 нм) (см. табл. 1, рис. 2). Средний размер частиц Ru уменьшается с увеличением содержания азота в N-МУНТ. Наименьший средний размер наночастиц Ru, равный 1,4 нм, получен для катализатора 3%Ru/6%N-МУНТ.



а *б*

в *г*

Рис. 2. Микрофотографии катализаторов Ru/МУНТ (*а*) и Ru/N-МУНТ
(*б* – 3%Ru/2%N-МУНТ, *в* – 3%Ru/3%N-МУНТ, *г* – 3%Ru/6%N-МУНТ)

Исследование носителей методом РФЭС показало, что спектры C1s полученных МУНТ и N-МУНТ имеют структуру, характерную для углеродных нанотрубок. Положение максимума пика в районе 284,4–284,9 эВ и наличие плотности в области 290–292 эВ указывают на sp2-гибридную структуру углерода (рис. 3).

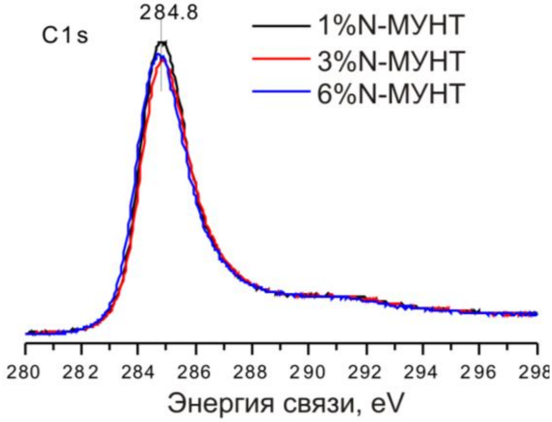


Рис. 3. Спектры углерода C1s носителей N-МУНТ

Небольшой сдвиг максимума спектра C1s в сторону больших энергий связи и уширение пика, наблюдаемые для азотсодержащих образцов N-УНТ, говорят о внедрении азота в структуру нанотрубок [22]. По данным РФЭС, количество азота в N-МУНТ варьирует от 2 до 6 вес. %. Азот в N-МУНТ находится в пиридиноподобном (~ 398,5 эВ), пиррольном (~ 399,5 эВ), графитоподобном (~ 401,0 эВ), окисленном (~ 402,5 эВ) и молекулярном (~ 405 эВ) состояниях [22, 23]. На рис. 4 приведен спектр азота N1s для образца МУНТ с разложением на индивидуальные компоненты.

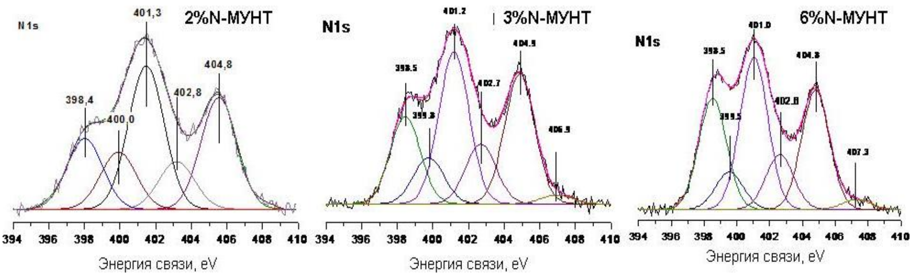


Рис. 4. Спектры азота N1s с разложением для носителей N-МУНТ

Соотношение форм азота меняется с увеличением азота N-УНТ: доля пиридинового азота увеличивается, в то время как доля пиррольного азота уменьшается, доля капсулированного и графитоподобного N_2 остается без изменений (табл. 2).

Таблица 2

Вклад пиков азота (в %) в общую интенсивность спектра N1s*

Образец	N-пиридин.	N-пиррол.	N-графит.	N-Ox	N_2 (капсул.)	NO_x
2%N-МУНТ	16,4	13,3	33,3	11,1	25,9	–
3%N-МУНТ	18,0	9,5	31,4	12,4	26,9	1,8
6%N-МУНТ	23,0	7,7	31,4	11,3	24,6	2,0
6%N-МУНТ[1]	23,8	12,0	29,2	10,6	24,4	–

*Данные приведены для катализатора после испытаний в жидкофазном окислении фенола.

Анализ состояния рутения для Ru/МУНТ и Ru/N-МУНТ осложняется частичным наложением линии Ru3d на интенсивный спектр углерода C1s в области 280–287 эВ. Поэтому для более достоверной интерпретации состояния рутения был проведен анализ линии рутения $Ru3p_{3/2}$. На рис. 5 приведены соответствующие спектры для Ru-содержащих образцов катализаторов.

Анализ данных РФЭС показал, что для Ru/МУНТ и Ru/N-МУНТ основным является состояние рутения с энергии связи порядка 462,6–462,9 эВ. Согласно литературным данным, это значение $E_{св}$ является промежуточным между состоянием рутения Ru^0 (461–462 эВ) [24, 25] и Ru^{4+} (~ 463–464 эВ) [24–26]. Возможно, происходит образование мелких частиц рутения, которые являются частично заряженными. Для образца Ru/МУНТ значение $E_{св}(Ru3p_{3/2})$ более близко к энергии связи металлического рутения, что может быть связано с большим размером частиц.

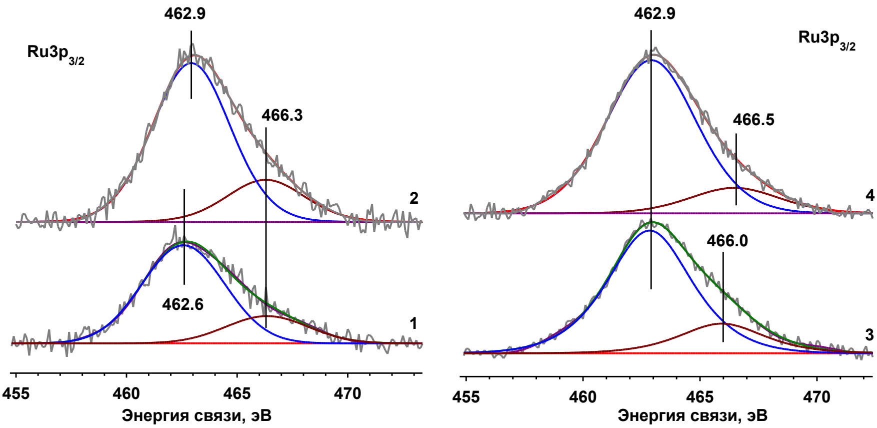
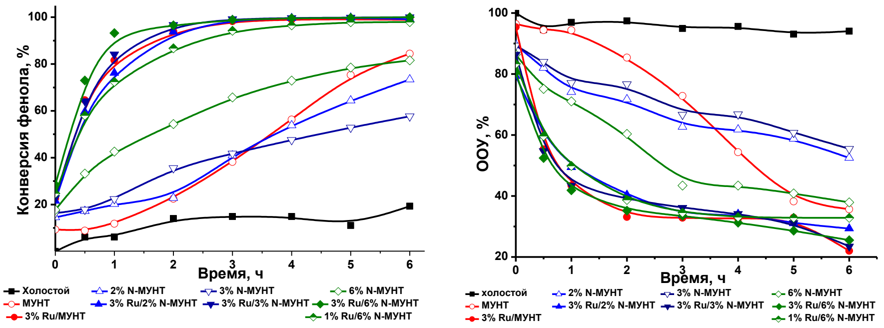


Рис. 5. Спектры Ru3p для Ru-содержащих катализаторов (*1* – 3%Ru/МУНТ, *2* – 3%Ru/2%N-МУНТ, *3* – 3%Ru/3%N-МУНТ, *4* – 3%Ru/6%N-МУНТ)

Методом РФЭС также подтверждено наличие в структуре МУНТов железа (см. табл. 1). Присутствие этого металла в составе углеродного материала объясняется тем, что синтез МУНТов проводился на катализаторе, в состав которого входит большое количество железа. Несмотря на то, что синтезированные МУНТ и N-МУНТ тщательно отмывались соляной кислотой на стадии подготовки к испытаниям, полностью удалить Fe из МУНТ не удалось. Содержание железа в МУНТах растет с увеличением количества азота. Согласно результатам РФЭС и АЭС-ИСП, в образцах МУНТ и 2%N-МУНТ содержание железа составляет менее одного процента (< 1 вес. %), а в 3%N-МУНТ и 6%N-МУНТ около 1 и 2 вес. % соответственно. По данным ПЭМ, остаточные частицы железа частично закапсулированы и находятся в углеродной оболочке.

Разработанные катализаторы и их носители испытаны в процессе жидкофазного окисления фенола кислородом воздуха. Реакции проведены в оптимальных условиях, определенных в ходе выполнения исследований превращения органического субстрата в присутствии катализаторов на основе Ru, нанесенного на модифицированные азотом углеродные нановолокна [18]. Испытания проводили в автоклаве при 160°С и в атмосфере воздуха (давление 50 атм). Кинетические кривые расходования фенола и данные изменения баланса ООУ в течение времени приведены на рис. 6.

В холостом эксперименте наблюдается очень медленное окисление фенола. За 6 часов реакции израсходовано ~ 15% субстрата (см. рис. 6, *а*). Глубина окисления фенола также оказалась невысокой (согласно балансу ООУ, см. рис. 6, *б*). Жидкофазное окисление фенола также изучено в присутствии чистых носителей МУНТ без наночастиц Ru. В присутствии углеродных нанотрубок конверсия фенола составила 60–80%. Однако выявить влияние азота на каталитическую активность носителей и, как следствие, на активность Ru-содержащих катализаторов не представляется возможным из-за содержания в каталитической системе заметного количества примесей железа.



а *б*

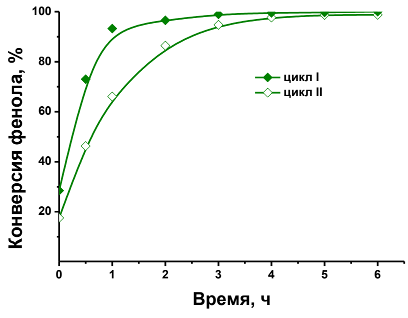
Рис. 6. Кинетические кривые окисления фенола кислородом воздуха в присутствии углеродных катализаторов (*а* – конверсия фенола, *б* – баланс ООУ). Условия реакции: 0,021 М PhOH, 1,67 г/л катализатора, 160ºC, $P_{возд}$ = 50 атм

Ранее нами было показано, что железо даже в незначительных количествах способно окислять органические субстраты [27]. В данной работе в составе МУНТов содержание железа достигает 2 вес. % и оказывает намного более сильное влияние на их активность по сравнению с азотом. В пользу сильного влияния железа на активность катализаторов свидетельствуют и кинетические кривые конверсии фенола. В присутствии МУНТ и 2%N-МУНТ, в которых содержание железа составляет менее 1%, кинетические кривые расходования фенола имеют индукционный период, связанный с замедленным вымыванием в раствор небольших количеств сильно капсулированного в структуре нанотрубок железа. В присутствии 3%N-МУНТ и 6%N-МУНТ, в которых содержание Fe достигает 1 и 2 вес. % соответственно, индукционный период не наблюдается, причем катализатор с большим содержанием железа проявляет заметно большую каталитическую активность. Вымывание железа в реакционную среду подтверждено анализом АЭС-ИСП. Таким образом, для выявления влияния азота на активность катализаторов наночастиц рутения, нанесенного на модифицированные азотом углеродные нанотрубки, необходимо проведение дополнительных исследований, направленных в том числе на удаление примесей железа из состава катализатора. Однако результаты исследований катализаторов ПЭМ позволяют отметить положительную роль азота, встроенного в структуру нанотрубок, на стабилизацию высокодисперсного состояния металла и заметное уменьшение среднего размера наночастиц Ru (с 1,9 нм для образца, немодифицированного азотом, до 1,4 нм на поверхности 6%N-МУНТ).

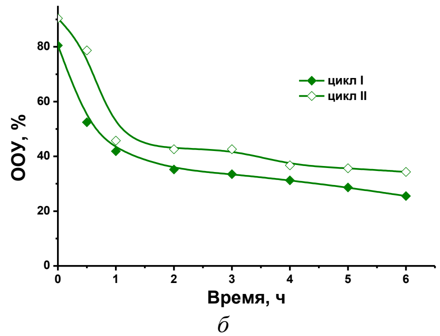
Анализ методом ВЭЖХ реакционных смесей, полученных в присутствии как Ru/МУНТ, так и Ru/N-МУНТ катализаторов, выявил уменьшение концентрации фенола уже в нулевой точке (70–80%), а в течение 30 мин концентрация фенола снижалась до 27–48%. Через 3 ч конверсия фенола составляет уже более 95% и достигает практически 100% по окончании экспериментов. Вместе с тем баланс ООУ после 6 ч составляет 25–30%, свидетельствуя о неполном протекании глубокого окисления органического субстрата и интермедиатов реакции в диоксид углерода и воду.

В целом следует отметить, что активности 3%Ru-содержащих катализаторов довольно близки друг другу, а каталитическая система 3%Ru/6%N-МУНТ оказалась несколько активнее других Ru-содержащих образцов. Проведено исследование катализаторов 3%Ru/N-МУНТ и носителей N-МУНТ после реакции окисления фенола кислородом воздуха методами ПЭМ. Согласно результатам ПЭМ, изменений среднего размера наночастиц рутения не происходит. Изменение состояния рутения в ходе окисления фенола изучено методом РФЭС на примере пары наиболее активного катализатора 3%Ru/6%N-МУНТ и его носителя без благородного металла 6%N-МУНТ. Установлено, что зарядовое состояние рутения в ходе реакции для всех образцов также практически не изменяется. Исследование состояния азота в 3%Ru/6%N-МУНТ и 6%N-МУНТ после реакции показало небольшое увеличение доли пиррольного азота (см. табл. 2), а также уменьшение количества азота в катализаторе 3%Ru/6%N-МУНТ. Стоит отметить, что снижается и количество железа в катализаторе, вымывание которого дополнительно подтверждено исследованиями реакционных растворов методом анализа АЭС-ИСП.

При разработке новой каталитической системы очень важным параметром является стабильность катализатора (сохранение каталитической активности) в реакционных условиях в нескольких циклах процесса. Цикловые испытания в данной работе были проведены в присутствии наиболее активного катализатора 3%Ru/6%N-МУНТ. После первого цикла реакции катализатор был отделен от реакционной смеси фильтрацией, отмыт несколько раз деионизованной водой для удаления компонентов реакционной смеси и высушен. Этот образец был повторно испытан в реакции окисления фенола (рис. 7).



а



б

Рис. 7. Испытания катализатора 3%Ru/6%N-МУНТ в жидкофазном окислении фенола в двух циклах (*а* – конверсия фенола, *б* – баланс ООУ). Условия реакции: 0,021 М PhOH, 1,67 г/л катализатора, 160°C, $P_{возд}$ = 50 атм

Оказалось, что активность 3%Ru/6%N-МУНТ снижается при повторном испытании. Так, через 1 ч концентрация фенола во цикле II в пять раз выше по сравнению с циклом I. Конверсия ООУ во цикле II ниже на 10–20%, чем в цикле I.

Выводы

В работе проведено исследование процесса каталитического жидкофазного окисления органических загрязнителей кислородом воздуха на примере загрязнителя фенола. В качестве катализаторов исследовались системы наночастиц благородного металла рутения, нанесенные на поверхность модифицированных азотом углеродных нанотрубок (Ru/N-МУНТ). Также изучена каталитическая активность носителей без наночастиц металла. Изучено 4 образца катализаторов, содержащих по 3 вес. % Ru и отличающихся содержанием азота в структуре нанотрубок (0, 2, 3 и 6 вес. %). Испытания катализаторов проведены в гидротермальных условиях при 160°C и давлении воздушной смеси 50 атм. В результате проведенных исследований удалось установить, что катализаторы 3%Ru/N-МУНТ высокоэффективны в окислении фенола. Удалось достичь 100%-ной конверсии субстрата и снижения баланса ООУ до 25–30%. Не содержащие Ru носители также проявили умеренную активность в исследуемом процессе. Однако из-за примесей в образцах нанотрубок железа (до 2 вес. %), оставшегося после отмывки носителя кислотами от Fe-содержащего катализатора синтеза углеродных трубок, выявить явным образом влияние азота на активность катализаторов не представлялось возможным. Вместе с тем зафиксировано уменьшение среднего размера наночастиц Ru на поверхности носителей с ростом содержания азота в структуре катализатора.

В целом можно отметить, что среди созданных катализаторов наибольшую активность в реакции жидкофазного глубокого окисления фенола продемонстрировал катализатор 3%Ru/6%N-МУНТ, содержащий 6 вес. % азота. В присутствии каталитической системы наиболее перспективного состава концентрация фенола снижается до 1% уже через 3 часа реакции. Однако катализатор 3%Ru/6%N-МУНТ, испытанный в двух циклах превращений фенола, продемонстрировал снижение активности при переходе ко второму циклу испытаний. Необходимо проведение дополнительных исследований в данной области, направленных на улучшение состава катализатора (удаление примесей железа) и повышение стабильности каталитических систем при их многоцикловых испытаниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00631).

Литература

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2016 год / Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет) ; под ред. Г.М. Черногаевой и др. М., 2017. URL: http://www.meteorf.ru/product/infomaterials/90/
2. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ / ред. Ю.В. Поконова; В.И.Стархова. СПб. : Мир и Семья, Профессионал, 2005. Ч. I, II.

3. Филатов В.А., Иван Б.А., Мусийчук Ю.И. Кислородсодержащие органические соединения. Ч. I // Вредные вещества в окружающей среде. СПб. : Профессионал, 2007. С. 107–113.
4. Autenrieth R.L., Bonner J.S., Akgerman A., Okaygun M. Biodegradation of phenolic wastes // J. Hazard. Mater. 1991. V. 28, № 1–2. P. 29–53.
5. Пат. 2665249 США, МПК CI 210–2. Waste Disposal / F.J. Zimmermann, W.Wis; заявитель и патентообладатель Sterling Drug Inc. Опубл. 5 янв. 1954.
6. Siemens : [официальный сайт компании]. URL: https://www.siemens.com/global/en/home/markets/water/waste-water-treatment.html#
7. Cao Y., Li B., Zhong G. et al. Catalytic wet air oxidation of phenol over carbon nanotubes: Synergistic effect of carboxyl groups and edge carbons // Carbon. 2018. V. 133. P. 464–473.
8. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A. et al. Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts // Journal of Catalysis. 1997. V. 168. № 1. P. 104–109.
9. Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B. Wet air oxidation // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34, № 1. P. 2–48.
10. Zhao X., Ma J., Jiang J. et al. Phenols and anilines degradation by permanganate in the absence / presence of carbon nanotubes: Oxidation and dehalogenation // Separation and Purification Technology. 2016. V. 170. P. 344–352.
11. Luck F. Wet air oxidation: past, present and future // Catalysis Today. 1999. V. 53, № 1. P. 81–91.
12. Stüber F., Font J., Fortuny A. et al. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater // Topics in Catalysis. 2005. V. 33, № 1–4. P. 3–50.
13. Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M. et al. Sibunit Based Catalytic Materials for the Deep Oxidation of Organic Ecotoxicants in Aqueous Solutions. III: Wet Air Oxidation of Phenol over Oxidized Carbon and Ru/C Catalysts // Catalysis in Industry. 2013. V. 5, № 2. P. 164–174.
14. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solutions. II: Wet peroxide oxidation over oxidized carbon catalysts // Catalysis in Industry. 2011. V. 3, № 2. P. 161–169.
15. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized sibunit samples // Catalysis in Industry. 2011. V. 2, № 4. P. 381–386.
16. Ismagilov Z., Shalagina A., Podyacheva O. et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers // Carbon. V. 47, № 8. P. 1922–1929.
17. Podyacheva O., Ismagilov Z., Boronin A. et al. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-containing carbon nanofibers // Catalysis Today. 2012. V. 186, № 1. P. 42–47.
18. Ayusheev A., Taran O., Seryak I. et al. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V. 146. P. 177–185.
19. Субоч А.Н., Кибис Л.С., Стонкус О.А. и др. Синтез и исследование многостенных углеродных нанотрубок, допированных азотом // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. № 1. С. 85–91.
20. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Khassin A.A. et al. Coprecipitated iron-containing catalysts ($Fe–Al_2O_3$, $Fe–Co–Al_2O_3$, $Fe–Ni–Al_2O_3$) for methane decomposition at moderate temperatures. I. Genesis of calcined and reduced catalysts // Applied Catalysis A. 2004. V. 268. P. 127–138.
21. Avdeeva L.B., Kochubey D.I., Shaikhutdinov S.K. Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon // Applied Catalysis A. 1999. V. 177. P. 43–51.

22. Susi T., Pichler T., Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms // J. Nanotechnol. 2015. V. 6, № 1. P. 177–192.
23. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Y.V. et al. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17, № 37. С. 23741–23747.
24. Zhang X., Chan K.-Y. Water-in-Oil Microemulsion Synthesis of Platinum−Ruthenium Nanoparticles, Their Characterization and Electrocatalytic Properties // Chem. Mater. 2003. V. 15, № 2. С. 451–459.
25. Cattaneo C., Sanchez de Pinto M.I., Mishima H. et al. Characterization of platinum-rutheniun electrodeposits using XRD, AES and XPS analysis // J. Elecroanal. Chem. 1999. V. 461. № 1–2. P. 32–39.
26. Hsieh T.-F., Chuang C.-C., Chen W.-J. et al. Hydrous ruthenium dioxide / multi-walled carbon-nanotube / titanium electrodes for supercapacitors // Carbon. 2012. V. 50, № 5. P. 1740–1747.
27. Полянская Е.М. Исследование катализаторов на основе наноразмерных углеродных материалов в реакциях глубокого жидкофазного окисления органических субстратов кислородом и пероксидом водорода : дис. … канд. хим. наук : 02.00.15. Новосибирск, 2011. 161 с.

Информация об авторах:

Субоч Арина Николаевна, младший научный сотрудник лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: arina@catalysis.ru

Громов Николай Владимирович, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gromov@catalysis.ru

Медведева Татьяна Борисовна, инженер лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru

Кибис Лидия Сергеевна, канд. хим. наук, научный сотрудник группы исследования нанесенных металл-оксидных катализаторов Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); научный сотрудник лаборатории синтеза и физико-химических исследований новых композитных катализаторов Новосибирского национального исследовательского государственного университета. E-mail: kibis@catalysis.ru

Герасимов Евгений Юрьевич, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: gerasimov@catalysis.ru

Аюшеев Артемий Буладович, канд. хим. наук, главный эксперт отдела управления проектами дирекции по новым продуктам и технологиям ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия). E-mail: a.ayusheev@gmail.com

Подъячева Ольга Юрьевна, д-р хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории экологического катализа Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); старший научный сотрудник лаборатории синтеза и физико-химических исследований новых композитных катализаторов Новосибирского национального исследовательского государственного университета. E-mail: pod@catalysis.ru

Таран Оксана Павловна, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия); профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: oxanap@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2018, 11, 65-82. DOI: 10.17223/24135542/11/6

A.N. Suboch[1, 2], N.V. Gromov[1, 3], T.B. Medvedeva[1], L.S. Kibis[1, 2], E.Yu. Gerasimov[1], A.B. Ayusheev[4], O.Yu. Podyacheva[1, 2], O.P. Taran[1, 3]

[1] *Boreskov Institute of Catalysis Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia)*
[2] *Novosibirsk National Research State University (Novosibirsk, Russia)*
[3] *Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)*
[4] *NIOST Ltd. (Tomsk, Russia)*

Catalytic wet air oxidation of phenol in the presence of catalysts based on highly dispersed Ru supported on carbon nanotubes

The large volumes of organic pollutants formed by various industrial plants are very dangerous for the environment and human health. Phenol and its derivatives are particularly harmful substances. An important problem in the field of phenol utilization is the impossibility of PhOH conversion by traditional biotechnologies due to phenol's high toxicity with respect to microorganisms. This makes necessary to develop a new, efficient technology for processing of phenol pollutants. Catalytic wet air oxidation is proposed as a method of utilization of phenols. Both soluble (based on salts and complexes of transition metals) and solid (for example, highly dispersed platinum group metals supported on inert carbon substrates) catalysts are proposed for wet air oxidation of organic substrates, but solid catalytic systems are more promising than soluble ones due to easy regeneration and separation from the reaction medium.

The purpose of this work was the preparation of catalysts based on ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes modified by nitrogen and testing of the catalysts prepared in the wet air oxidation of organic pollutants. The work is a logical development of our research aimed at creating methods for the environmentally friendly disposal of organic pollutants in the presence of highly dispersed ruthenium catalysts deposited on various types of carbon carriers (graphite-like material, sibunite, and carbon nanofibers).

Bamboo-like carbon nanotubes doped with nitrogen (N-MCNT) with a modifying additive content of 0, 2, 3 and 6 wt. % were synthesized. N-MCNT supports were prepared by catalytic decomposition of the ethylene-ammonia mixture in the presence of the 62Fe-8Ni-30Al$_2$O$_3$ catalyst, and 3 wt. % of Ru nanoparticles were precipitated onto the prepared supports. The catalysts of 3%Ru/N-MCNT and their supports were investigated by a number of physico-chemical methods, namely TEM, nitrogen adsorption, XPS, and ACP-ICP. The composition of the catalysts was confirmed, the size of the Ru nanoparticles was found to be 1.4–1.9 nm, and no change in the structure of N-MCNTs occurred during the metal deposition. Precipitation of Ru did not lead to a significant change in the textural characteristics of the supports. The size of the metal nanoparticles was inversely proportional to the nitrogen content, i.e., nitrogen promoted the stabilization of small nanoparticles. An XPS study showed that 3% of Ru/N-MCNTs also contains atoms of Fe (up to 2 wt. %), which are the remains of the 62Fe-8Ni-30Al$_2$O$_3$ catalyst that was not removed during washing. Developed 3%Ru /N-MCNT catalysts and their N-MCNT supports were tested in the wet air oxydation of phenol used as an example organic pollutant at 160°C. Three percent Ru/N-MCNT catalysts was found to be highly effective in the utilization of phenol. In the presence of the catalytic systems created, 100% conversion of phenol was achieved, with a residual balance of total organic carbon of 25–30% of the initial value. At the same time, the presence of iron impurities made it impossible to clearly show the impact of nitrogen modification of nanotubes on the catalytic activity of N-MCNT supports and, *consequently, on the activity of 3% Ru/N-MCNT catalysts. Further efforts in this field of research will be concentrated, among other things, on improving the quality of the catalyst composition.*

Key words: *organic waste; phenol; wet air oxidation; ruthenium; carbon nanotube.*

References

1. Review of Condition and Pollution of the Environment of the Russian Federation in 2016. Moscow, 2017. URL: http://www.meteorf.ru/product/infomaterials/90/. (In Russian)
2. New Hand-book for chemist and technologist. Raw materials and products of organic and inorganic synthesis Industries. Part I, II. Ed. Yu.V. Pokonova; V.I. Starhova. Saint-Petersburg : World and Family, Professional, 2005. (In Russian)
3. Filatov V.A., Ivin B.A., Musiychuk Yu.I. Oxygen-containing organic compounds. Part I. *Harmful substances in the environment.* Saint-Petersburg: Professional, 2007. P. 107–113. (In Russian)
4. Autenrieth R.L., Bonner J.S., Akgerman A., Okaygun M. Biodegradation of phenolic wastes. *J. Hazard. Mater.* 1991;28(1–2):29–53.
5. Pat. 2665249 SShA. MPK CI 210–2. Waste Disposal / F.J. Zimmermann. W. Wis; zayavitel i patentoobladatel Sterling Drug Inc. Opubl. 5 yanv. 1954.
6. Siemens. URL: https://www.siemens.com/global/en/home/markets/water/waste-water-treatment.html#.
7. Cao Y., Li B., Zhong G. et al. Catalytic wet air oxidation of phenol over carbon nanotubes: Synergistic effect of carboxyl groups and edge carbons. *Carbon.* 2018;133:464–473.
8. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A. et al. Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts. *Journal of Catalysis.* 1997;168(1):104–109.
9. Mishra V.S., Mahajani V.V., Joshi J.B. Wet air oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995;34(1):2–48.
10. Zhao X., Ma J., Jiang J. et al. Phenols and anilines degradation by permanganate in the absence / presence of carbon nanotubes: Oxidation and dehalogenation. *Separation and Purification Technology.* 2016;170:344–352.
11. Luck F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today.* 1999;53(1):81–91.
12. Stüber F., Font J., Fortuny A. et al. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis.* 2005;33(1–4):3–50.
13. Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M. et al. Sibunit Based Catalytic Materials for the Deep Oxidation of Organic Ecotoxicants in Aqueous Solutions. III: Wet Air Oxidation of Phenol over Oxidized Carbon and Ru/C Catalysts. *Catalysis in Industry.* 2013;5(2):164–174.
14. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solutions. II: Wet peroxide oxidation over oxidized carbon catalysts. *Catalysis in Industry.* 2011;3(2):161–169.
15. Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L. et al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized sibunit samples. *Catalysis in Industry.* 2011;2(4):381–386.
16. Ismagilov Z., Shalagina A., Podyacheva O. et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon.* 2009;47(8):1922–1929.
17. Podyacheva O., Ismagilov Z., Boronin A. et al. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-containing carbon nanofibers. *Catalysis Today.* 2012;186(1):42–47.
18. Ayusheev A., Taran O., Seryak I. et al. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2014;146:177–185.

19. Suboch A.N., Kibis L.S., Stonkus O.A. et al. Synthesis and investigation of multi-wall nitrogen-added carbon nanotubes. *Khimia v interesah ustoichivogo razvitiya.* 2017;1:85–91. (In Russian)
20. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Khassin A.A. et al. Coprecipitated iron-containing catalysts ($Fe\text{-}Al_2O_3$, $Fe\text{-}Co\text{-}Al_2O_3$, $Fe\text{-}Ni\text{-}Al_2O_3$) for methane decomposition at moderate temperatures. I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Applied Catalysis A.* 2004;268:127–138.
21. Avdeeva L.B., Kochubey, D.I., Shaikhutdinov S.K. Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon. *Applied Catalysis A.* 1999;177:43–51.
22. Susi T., Pichler T., Ayala P. X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *J. Nanotechnol*. 2015;6(1):177–192.
23. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Y.V. et al. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015;17(37):23741–23747.
24. Zhang X., Chan K.-Y. Water-in-Oil Microemulsion Synthesis of Platinum−Ruthenium Nanoparticles, Their Characterization and Electrocatalytic Properties. *Chem. Mater*. 2003;15(2):451–459.
25. Cattaneo C., Sanchez de Pinto M.I., Mishima H. et al. Characterization of platinum-ruthenium electrodeposits using XRD, AES and XPS analysis. *J. Elecroanal. Chem*. 1999;461(1–2):32–39.
26. Hsieh T.-F., Chuang C.-C., Chen W.-J. et al. Hydrous ruthenium dioxide / multi-walled carbon-nanotube / titanium electrodes for supercapacitors. *Carbon*. 2012;50(5):1740–1747.
27. Polyanskaya E.M. Issledovaniye katalizatorov na osnove nanorazmernykh uglerodnykh materialov v reaktsiyakh glubokogo zhidkofaznogo okisleniya organicheskikh substratov kislorodom i peroksidom vodoroda : dis. … kand. khim. nauk : 02.00.15. Novosibirsk, 2011. 161 p. (In Russian)

Information about the authors:

Suboch Arina N., PhD student, Junior researcher in the Laboratory of Ecological Catalysis of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: arina@catalysis.ru

Gromov Nikolai V., PhD, researcher at the Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), associate professor, Department of Engineering Issues of Ecology, Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: gromov@catalysis.ru

Medvedeva Tatyana B., engineer of the Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru

Kibis Lidia S., PhD, researcher at the Group of Investigations of supported metal-oxide catalysts of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), researcher in the Laboratory of Synthesis and Physic-Chemical Investigations of New Composite Materials in the Novosibirsk National Research State University. E-mail: kibis@catalysis.ru

Gerasimov Evgeniy Yu., PhD, researcher at the Laboratory of Structural Research Methods of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: gerasimov@catalysis.ru

Ayusheev Artemiy B., PhD, the leading expert of the Department of projects' management at the Board of new products and technologies, «NIOST» Ltd. E-mail: a.ayusheev@gmail.com

Podyacheva Olga Yu., Dr, senior researcher in the Laboratory of Ecological Catalysis of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), senior researcher in the Laboratory of Synthesis and Physic-Chemical Investigations of New Composite Materials in the Novosibirsk National Research State University. E-mail: pod@catalysis.ru

Taran Oxana P., Professor, leading scientist in the Laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), professor of Department of Engineering Issues of Ecology of Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: oxanap@catalysis.ru