



ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

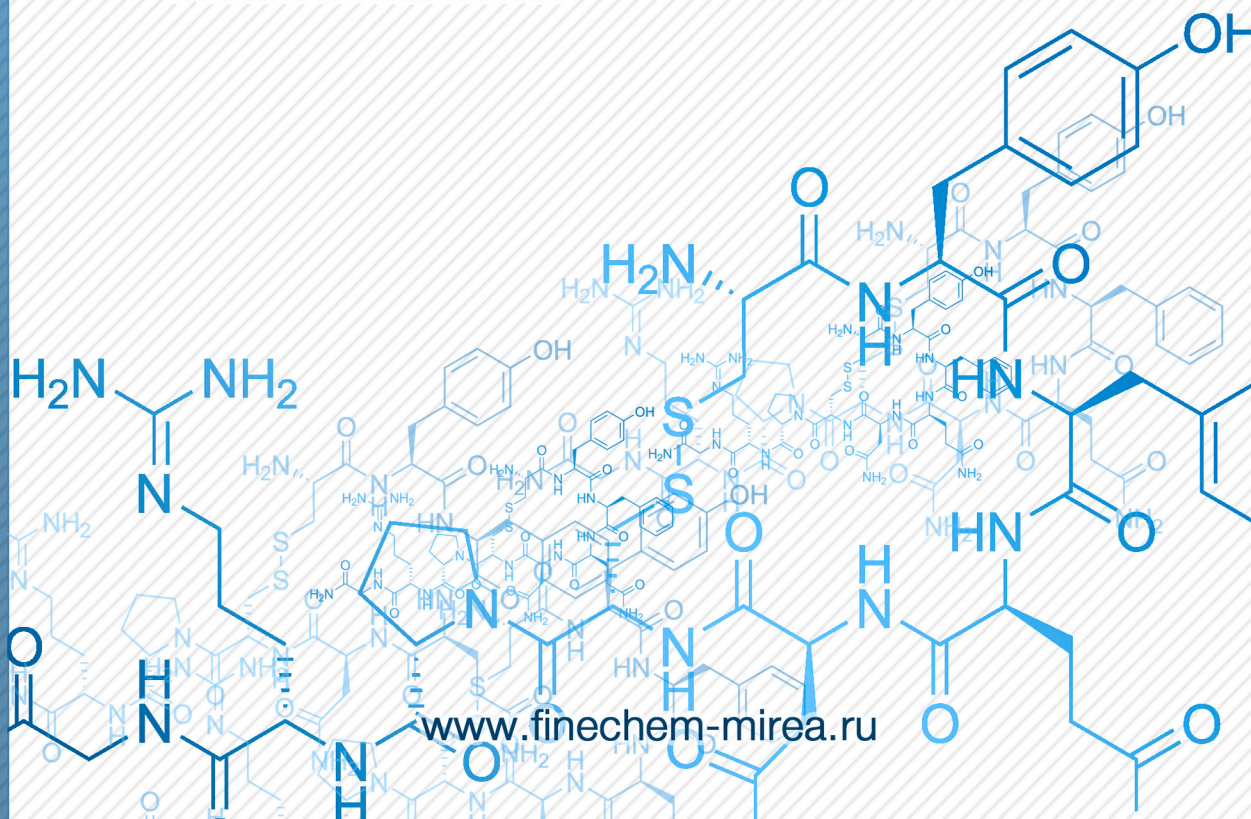
Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

20(1)

2025

www.finechem-mirea.ru





ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Биохимия и биотехнология
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Аналитические методы в химии и химической технологии
- Математические методы и информационные системы в химической технологии

Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies.
Том 20, № 1, 2025

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies.
Vol. 20, No. 1, 2025

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1>
www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2025, том 20, № 1**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, биохимию и биотехнологию, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» 119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.
Периодичность: один раз в два месяца.
Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.

Индексируется: SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, РИНЦ (Science Index), RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Тимошенко Андрей Всеволодович – д.т.н., к.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Заместитель главного редактора:

Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Редакция:

Зав. редакцией	к.т.н. Г.Д. Середина
Редактор	С.М. Мазина
Выпускающий редактор	Е.И. Куричева
Научные редакторы	д.х.н., проф. Т.М. Буслаева д.х.н., проф. А.А. Ищенко д.т.н., проф. А.В. Марков д.х.н., проф. В.А. Тверской
Компьютерная верстка	С.В. Трофимов

РФ, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Р-108.
Тел.: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов публикуемых в журнале статей.

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2025, Vol. 20, No. 1**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including the theoretical basis of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, biochemistry and biotechnology, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Founder and Publisher

Federal State Budget
Educational Institution of Higher Education
“MIREA – Russian Technological University”
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.
Publication frequency: bimonthly.
The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.

The journal is indexed: SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Andrey V. Timoshenko – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Editorial staff:

Managing Editor	Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina
Editor	Sofya M. Mazina
Executive Editor	Elizaveta I. Kuricheva
Science editors	Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskoy
Desktop publishing	Sergey V. Trofimov

86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.
Phone: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

The Editorial Board's viewpoint may not coincide with the viewpoint of the authors of the articles published in the journal.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Блохин Андрей Викторович – д.х.н., профессор
Белорусского государственного университета, Минск,
Беларусь.
Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор
Университета г. Росток, Росток, Германия.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Жижин Константин Юрьевич – член-корр.
Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор,
МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

Кардона Карлос Ариэль – PhD, профессор
Национального университета Колумбии, Манисалес,
Колумбия.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Крутько Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор
Белорусского государственного технологического
университета, Минск, Беларусь.
Scopus Author ID 6602297257,
ela_krutko@mail.ru.

Мирошников Анатолий Иванович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт биоорганической
химии им. академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН,
председатель Президиума Пушкинского научного
центра РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Музафаров Азиз Мансурович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,
Российская Федерация.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

EDITORIAL BOARD

Andrey V. Blokhin – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Scopus Author ID 7101971167,
ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor,
University of Rostock, Rostock, Germany.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.),
Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
MIREA – Russian Technological University, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor,
National University of Columbia, Manizales,
Colombia.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Elvira T. Krut'ko – Dr. Sci. (Eng.), Professor,
Belarusian State Technological University,
Minsk, Belarus.
Scopus Author ID 6602297257,
ela_krutko@mail.ru.

Anatolii I. Miroshnikov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin
and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry
of the RAS, Member of the Presidium of the RAS,
Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino
Research Center, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Aziz M. Muzafarov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute
of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

Новаков Иван Александрович – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Озерин Александр Никифорович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Помбейро Армандо – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института Университета Лиссабона, Португалия. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Сигов Александр Сергеевич – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Трохимчук Анджеј – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Цивадзе Аслан Юсупович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

Ivan A. Novakov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Armando J.L. Pombeiro – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Alexander S. Sigov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Alexander M. Toikka – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Andrzej W. Trochimczuk – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Aslan Yu. Tsivadze – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- 7** *В.С. Кабанова, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель, А.А. Смурова, Е.И. Баёв*
Гидропероксидный способ совместного получения метилэтилкетона и фенола
- 18** *В.М. Мохов, Д.Н. Небыков, А.О. Панов, А.В. Разваляева, С.Е. Латышова, М.А. Ваниев*
Разработка новых нанесенных катализаторов непрерывного алкилирования аминов спиртами
- 27** *И.Г. Соломоник, В.З. Мордкович, А.С. Горшков*
Исследование возможности оптимизации температурного режима восстановления катализаторов синтеза Фишера–Тропша

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

- 37** *I.S. Almatova, K.V. Sukhareva, L.R. Lyusova, S.G. Karpova, T.V. Monakhova, N.O. Belyaeva*
The influence of halogen-containing modifier on the thermo-oxidative stability of styrene–butadiene–styrene triblock copolymers

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- 47** *G.G. Abbasova, A.A. Medjidov, R.H. Ismayilov, A.M. Pashajanov, P.A. Fatullayeva*
Synthesis and characterization of rare earth metal complexes with novel Schiff base
- 55** *С.В. Ерохин, К.С. Зараменских, М.С. Кузнецов, С.М. Пилюшко*
Оптимизация процесса роста монокристалла КРС-5 с помощью расчета градиента температуры методом конечных элементов
- 63** *Е.Н. Лысенко, В.А. Власов, Ю.С. Елькина, А.П. Суржиков*
Структура и свойства Li феррита, синтезированного из порошков $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- 75** *А.В. Малыгин, И.И. Емельянов, Р.В. Семин, А.Р. Фазлыев, Н.Н. Зиятдинов, А.В. Клинов*
Моделирование процесса мембранного разделения жидкой смеси в среде Aspen HYSYS

Contents

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

- 7** *Viktoriya S. Kabanova, Ekaterina A. Kurganova, Aleksandr S. Frolov, Georgiy N. Koshel, Alina A. Smurova, Egor I. Bayov*
Hydroperoxide method for the co-production of methyl ethyl ketone and phenol
- 18** *Vladimir M. Mokhov, Denis N. Nebykov, Aleksandr O. Panov, Anastasiya V. Razvalyaeva, Snezhana E. Latyshova, Marat A. Vaniev*
Development of new supported catalysts for the continuous alkylation of amines with alcohols
- 27** *Igor G. Solomonik, Vladimir Z. Mordkovich, Andrei S. Gorshkov*
Study into optimizing the temperature regime for the reduction of Fischer–Tropsch synthesis catalysts

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

- 37** *Irina S. Almatova, Ksenia V. Sukhareva, Lyudmila R. Lyusova, Svetlana G. Karpova, Tatyana V. Monakhova, Natalya O. Belyaeva*
The influence of halogen-containing modifier on the thermo-oxidative stability of styrene–butadiene–styrene triblock copolymers

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- 47** *Gulu G. Abbasova, Ajdar A. Medjidov, Rayyat H. Ismayilov, Aydin M. Pashajanov, Perizad A. Fatullayeva*
Synthesis and characterization of rare earth metal complexes with novel Schiff base
- 55** *Sergey V. Erohin, Ksenia S. Zaramenskikh, Mikhail S. Kuznetsov, Stanislav M. Pilyushko*
Optimization of KRS-5 single crystal growth process by calculation of temperature gradient using finite element method
- 63** *Elena N. Lysenko, Vitaly A. Vlasov, Yuliya S. Elkina, Anatoly P. Surzhikov*
Structure and properties of Li ferrite synthesized from Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – Sm_2O_3 powders

MATHEMATICAL METHODS AND INFORMATION SYSTEMS IN CHEMICAL TECHNOLOGY

- 75** *Alexander V. Malygin, Ilya I. Emel'yanov, Roman V. Semin, Azat R. Fazlyev, Nadir N. Ziyatdinov, Alexander V. Klinov*
Modeling of membrane separation of liquid mixture in Aspen HYSYS

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 661.727.6+547.562.1

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-7-17>

EDN HWFSVA



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Гидропероксидный способ совместного получения метилэтилкетона и фенола

В.С. Кабанова✉, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель, А.А. Смурова, Е.И. Баёв

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 150023 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: kabanovavs@ystu.ru

Аннотация

Цели. Разработка научных и прикладных основ химии и технологии гидропероксидного способа совместного получения метилэтилкетона и фенола. Исследование закономерностей протекания отдельных стадий разрабатываемого процесса и подбор условий, обеспечивающих максимальный выход промежуточных и целевых продуктов.

Методы. Методологию исследования составили основные положения о способах синтеза промежуточных и целевых продуктов кумольной технологии получения фенола совместно с ацетоном. Качественный и количественный анализ полученных промежуточных и целевых продуктов осуществлялся с применением современных физико-химических методов анализа. Газожидкостная хроматография проводилась на аппаратно-программном комплексе Хроматэк-Кристалл 5000.2. Инфракрасные (ИК) спектры синтезируемых соединений были записаны на приборе ИК Фурье Spectrum RX-1, анализ веществ методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H был проведен с помощью ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400. Количественное определение содержания гидропероксида *втор*-бутилбензола проводилось с использованием йодометрического титрования.

Результаты. Исследованы основные стадии разрабатываемого способа совместного получения метилэтилкетона и фенола на основе гидропероксидного окисления *втор*-бутилбензола. Алкилированием бензола бутанолом-1 в присутствии концентрированной серной кислоты синтезирован *втор*-бутилбензол с выходом около 82%. Данный углеводород подвергнут аэробному жидкофазному окислению, катализируемому *N*-гидроксифталимидом, до соответствующего гидропероксида с содержанием основного вещества 30–35 мас. % при конверсии исходного сырья 34–37% и селективности образования гидропероксида выше 95%. Исследованы закономерности протекания заключительной стадии разрабатываемого метода — кислотного разложения гидропероксида до метилэтилкетона и фенола. Определены условия, позволяющие получать целевые продукты с высокими выходами.

Выводы. Гидропероксидным способом получены метилэтилкетон и фенол высокой степени чистоты с выходами 72 и 74% соответственно. Структуры синтезированных веществ подтверждены методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова

метилэтилкетон, фенол, *втор*-бутилбензол, гидропероксид, алкилирование, аэробное жидкофазное окисление, *N*-гидроксифталимид, кислотное разложение

Поступила: 05.09.2024
Доработана: 27.09.2024
Принята в печать: 19.12.2024

Для цитирования

Кабанова В.С., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А., Баёв Е.И. Гидропероксидный способ совместного получения метилэтилкетона и фенола. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-7-17>

RESEARCH ARTICLE

Hydroperoxide method for the co-production of methyl ethyl ketone and phenol

Viktoriya S. Kabanova✉, Ekaterina A. Kurganova, Aleksandr S. Frolov, Georgiy N. Koshel, Alina A. Smurova, Egor I. Bayov

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: kabanovavs@ystu.ru

Abstract

Objectives. Applying the hydroperoxide method for the co-production of methyl ethyl ketone and phenol, the work studies the kinetic and other characteristics of the individual stages of the developed process to select the optimal conditions for producing the maximum yield of intermediate and target products.

Methods. The research relied on the main theoretical and methodological provisions for the synthesis of intermediate and target products of the cumene technology for the co-production of phenol and acetone. The obtained intermediate and target products were qualitatively and quantitatively analyzed according to modern physicochemical approaches. Gas-liquid chromatography was performed with a Chromatec-Crystal 5000.2 hardware and software complex. The infrared (IR) spectra of the synthesized compounds were recorded with a Spectrum RX-1 IR Fourier spectrometer. ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy of substances was conducted using a Bruker DRX 400 NMR spectrometer. A quantitative determination of the content of *sec*-butylbenzene hydroperoxide was carried out using iodometric titration.

Results. The main stages of the developed method for the co-production of methyl ethyl ketone and phenol based on the hydroperoxide oxidation of *sec*-butylbenzene were investigated. *sec*-Butylbenzene was synthesized by alkylation of benzene with 1-butanol in the presence of concentrated sulfuric acid at a yield of about 82%. The hydrocarbon compound was subjected to aerobic liquid-phase oxidation catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide to the corresponding hydroperoxide with a main substance content of 30–35 wt %, feedstock conversion of 34–37%, and selectivity of hydroperoxide formation above 95%. The kinetic and other characteristics were studied for the final stage of the developed method, comprising the acid decomposition of hydroperoxide to methyl ethyl ketone and phenol. Suitable conditions for obtaining target products with high yields were identified.

Conclusions. Methyl ethyl ketone and phenol of high purity with yields of 72 and 74%, respectively, were obtained by the hydroperoxide method. The structures of the synthesized substances were confirmed by IR and ¹H NMR spectroscopy.

Keywords

methyl ethyl ketone, phenol, *sec*-butylbenzene, hydroperoxide, alkylation, aerobic liquid-phase oxidation, *N*-hydroxyphthalimide, acid decomposition

Submitted: 05.09.2024

Revised: 27.09.2024

Accepted: 19.12.2024

For citation

Kabanova V.S., Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel G.N., Smurova A.A., Bayov E.I. Hydroperoxide method for the co-production of methyl ethyl ketone and phenol. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-7-17>

ВВЕДЕНИЕ

Метилэтилкетон (МЭК) — крупнотоннажный продукт основного органического синтеза, используемый в производстве полимерных и лакокрасочных материалов [1]. В промышленности МЭК широко известен как эффективный растворитель многих веществ и материалов, например, печатных красок и эпоксидных смол [2]. МЭК используют в производстве клея, магнитных лент, искусственной кожи, бездымных порохов и антиоксидантов резины [3–5]. В тонком органическом синтезе МЭК используют

в качестве исходного сырья для получения ряда соединений, являющихся мономерами для органического стекла [4].

В промышленности МЭК получают несколькими способами, наиболее распространенными из которых являются окисление бутанола-2, катализируемое серебром на цеолитном носителе [6, 7] и дегидрирование бутилового спирта в присутствии цинк-медных катализаторов [8, 9]. Характерные особенности указанных методов производства МЭК заключаются в проведении процессов при температурах порядка 500°C в присутствии дорогостоящих

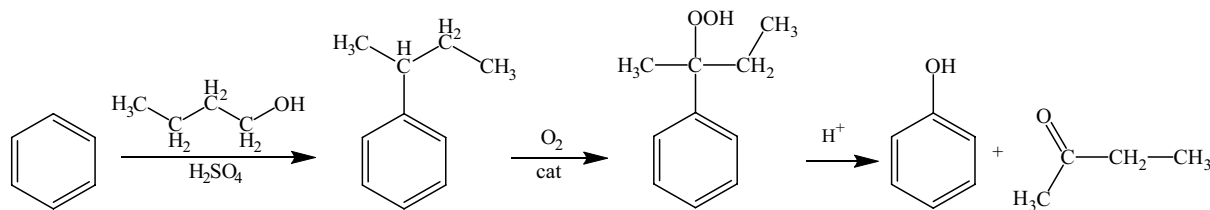


Схема. Гидропероксидный способ получения МЭК и фенола

Scheme. Hydroperoxide method for the synthesis of methyl ethyl ketone and phenol

и низкостабильных катализаторов. Известны и способы получения МЭК на основе бутиленовых фракций, одним из примеров которых может служить прямое окисление *n*-бутиленов [4, 10], где в качестве катализатора выступает водный раствор комплекса палладия(II) и Мо-V-фосфорной гетерополиокислоты (ГПК) общего состава $\text{H}_{3+x}\text{P}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$ (ГПК-*x*, $2 \leq x \leq 6$).

В настоящей работе в качестве альтернативного предложен гидропероксидный способ совместного получения МЭК и фенола — важного мономера нефтехимии, применяемого в производстве пластмасс, волокон, красителей, косметических и лекарственных средств [11, 12]. Основу предлагаемого метода составляет кумольная технология по производству фенола и ацетона, главным недостатком которой, несмотря на ее хорошую эффективность, является производимое избыточное количество ацетона, не имеющего соответствующего спроса на рынке химической продукции [13].

Разрабатываемый метод включает в себя стадии синтеза исходного *втор*-бутилбензола (*в*-ББ) алкилированием бензола бутанолом-1 в присутствии

концентрированной серной кислоты, аэробного жидкофазного окисления данного углеводорода до его гидропероксида (ГП) с применением эффективного органического катализатора *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ), а также кислотного разложения ГП *в*-ББ в целевые продукты по схеме.

Основным закономерностям протекания данных стадий и посвящена настоящая статья.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При выполнении настоящего исследования были использованы следующие реактивы: бензол (х.ч., ГОСТ 5955-75¹) и бутанол-1 (х.ч., ГОСТ 6006-78²) фирмы «ЭКОС-1» (Россия), серная кислота (х.ч., ГОСТ 4204-77³) фирмы «Сигма Тек» (Россия), гидроокись натрия (ч.д.а., ГОСТ 4328-77⁴) фирмы «Компонент-Реактив» (Россия), кальций хлористый (ч.д.а., ГОСТ 450-77⁵) производства «Москреактив» (Россия), кислород сжатый (техн., ГОСТ 5583-78⁶), *N*-гидроксифталиимид фирмы «Sisco Research Laboratories» (Индия), уксусная кислота (х.ч., ГОСТ 61-75⁷) и калий йодистый (х.ч., ГОСТ 4232-74⁸)

- ГОСТ 5955-75. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Бензол. Технические условия. Москва: Издательство стандартов; 1994. [GOST 5955-75. State Standard of the USSR. Reagents. Benzene. Specifications. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1994 (in Russ.).]
- ГОСТ 6006-78. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Бутанол-1. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов; 1998. [GOST 6006-78. State Standard of the USSR. Reagents. 1-Butanol. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1998 (in Russ.).]
- ГОСТ 4204-77. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. Москва: Стандартинформ; 2006. [GOST 4204-77. State Standard of the USSR. Reagents. Sulphuric acid. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006 (in Russ.).]
- ГОСТ 4328-77. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов. 1978. [GOST 4328-77. Interstate Standard. Reagents. Sodium hydroxide. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1978 (in Russ.).]
- ГОСТ 450-77. Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Кальций хлористый. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов; 1997. [GOST 450-77. State Standard of the USSR. Reagents. Calcium chloride. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1997 (in Russ.).]
- ГОСТ 5583-78. Межгосударственный стандарт. Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия. Москва: Стандартинформ; 2005. [GOST 5583-78. Interstate Standard. Technical and medical oxygen gas Specifications. Moscow: Standartinform; 2005 (in Russ.).]
- ГОСТ 61-75. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Уксусная кислота. Технические условия. Москва: Стадартинформ; 2006. [GOST 61-75. Interstate Standard. Reagents. Acetic acid. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006 (in Russ.).]
- ГОСТ 4232-74. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Калий йодистый. Технические условия. Москва: Стандартинформ; 2006. [GOST 4232-74. Interstate Standard. Reagents. Potassium iodide. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006 (in Russ.).]

фирмы «Спектр Хим» (Россия), гипосульфит натрия (ч.д.а., ГОСТ 27068-865⁹) фирмы «Уралхиминвест» (Россия).

Качественный и количественный анализ синтезированных промежуточных и целевых продуктов осуществлялся с применением современных физико-химических методов анализа. Определение содержания синтезируемых соединений было проведено с применением метода газожидкостной хроматографии с использованием аппаратно-программного комплекса Хроматэк-Кристалл 5000.2 (СКБ Хроматэк, Россия). Идентификация полученных соединений была проведена методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹H. ИК-спектры были записаны на приборе ИК Фурье Spectrum RX-1 (PerkinElmer, США) в области 4000–400 см⁻¹ в виде микрослоя между стеклами, выполненными из бромида калия. Математическая обработка ИК-спектров выполнена с использованием программного обеспечения Spektrum v. 5.0.1. ¹H ЯМР-спектроскопия осуществлена с применением ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400 с частотой прибора 400.4 МГц. В качестве растворителя была использована смесь диметилсульфоксид d₆-CCl₄, в качестве внутреннего стандарта — тетраметилсилан.

Содержание ГП *в*-ББ в продуктах окисления *в*-ББ, а также в ходе процесса кислотного разложения ГП определялось методом йодометрического титрования [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сернокислотное алкилирование бензола бутанолом-1 проводили в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной термометром и погруженной в водяную баню, при заданном мольном соотношении реагентов, температуре и продолжительности реакции при непрерывном перемешивании реакционной массы по методике, описанной в работе [15]. Целевой продукт выделяли из реакционной массы методом вакуумной ректификации при температуре 85–87°C и остаточном давлении 15–30 мм рт. ст.

Аэробное жидкофазное окисление *в*-ББ проводили на установке проточно-замкнутого типа в стеклянном реакторе при атмосферном давлении, непрерывной подаче кислорода и перемешивании по методике [16]. По окончании реакции выпавший после охлаждения реакционной смеси в осадок

катализатор (*N*-ГФИ) отделяли фильтрованием. Оксидат анализировали на предмет содержания в нем ГП *в*-ББ методом йодометрического титрования.

Экстракционное концентрирование полученного ГП *в*-ББ 75%-ным раствором этилового спирта проводили в колбе с обратным холодильником при непрерывном интенсивном перемешивании при температуре 20–23°C в течение 1 ч, выдерживая смесь до полного расслоения реакционной массы. Методом вакуумной ректификации при температуре 20–23°C и остаточном давлении 15–30 мм рт. ст. из экстракта отгоняли воду и спирт, получая при этом концентрированный ГП.

Кислотное разложение ГП *в*-ББ было проведено в термостатируемом стеклянном реакторе по методике [17]. Процесс проводили при заданной температуре и непрерывном перемешивании. За ходом реакции следили по расходу ГП *в*-ББ, отбирая пробы для анализа через каждые 10 мин от начала реакции. МЭК был выделен из реакционной массы методом вакуумной ректификации при температуре 36–40°C и остаточном давлении 15–20 мм рт. ст.; фенол — экстракцией 10%-ным водным раствором этанола с последующим выпариванием воды и спирта из так называемого спиртово-фенольного слоя, образовавшегося при разделении смеси.

Характеристики синтезированных промежуточных и целевых продуктов представлены ниже.

***в*-ББ.** Выход на загруженный спирт 82%, содержание основного вещества 99.3%. ИК-спектр, см⁻¹: 3083, 3063, 3028 (ν C–H_{аром}); 2961, 2875 (ν CH₃); 2929, 2859 (ν CH₂); 1603, 1493 (ν C=C_{аром}); 1451 (δ CH₂); 1378 (δ CH₃); 758, 697 (монозамещение в ароматическом кольце). ¹H ЯМР (400 МГц), δ, м.д.: 0.75 т (3H, CH₃), 1.17 д (3H, CH₃), 1.57 м (2H, CH₂), 2.55 м (1H, CH), 7.16 м (3H, CH_{аром}), 7.27 м (2H, CH_{аром}).

ГП *в*-ББ. Содержание основного вещества 95%. ИК-спектр, см⁻¹: 3401 (ν O–OH); 2973 (ν CH₃); 2939 (ν CH₂); 1601, 1496 (ароматическое кольцо); 1447 (δ CH₂); 1372 (δ CH₃); 758 и 698 (монозамещение в бензольном кольце).

МЭК. Выход на загруженный ГП *в*-ББ 72%. ИК-спектр, см⁻¹: 2980 (ν CH₂); 2941 (ν CH₃); 1709 (ν C=O); 1365 (δ CH₂). ЯМР ¹H (400 МГц), δ, м.д.: 2.43 (кв, 2H), 2.06 (с, 3H), 0.90 (тр, 3H).

Фенол. Выход на загруженный ГП *в*-ББ 74%. ИК-спектр, см⁻¹: 3221 (ν O–H); 3050–3020 (ν C–H_{аром}); 1594, 1473 (ν C–C_{аром}). ¹H ЯМР (400 МГц), δ, м.д.: 9.33 (с, 1H), 7.15 (т, 2H), 6.80–6.72 (м, 3H).

⁹ ГОСТ 27068-86. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный. Технические условия. Москва: ИПК Издательство стандартов. 1987. [GOST 27068-86. Interstate Standard. Reagents. Sodium thiosulphate, 5-aqueous. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1998 (in Russ.).]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из научно-технической литературы известно несколько способов получения *в*-ББ с применением непредельных углеводородов [18, 19], основным недостатком которых является относительно невысокий выход целевого продукта (40–60%). В качестве альтернативного способа синтеза *в*-ББ может выступать его получение реакцией алкилирования бензола бутанолом-1. Привлекательность данного метода заключается в возможности осуществления этого процесса в лабораторных условиях. В связи с тем, что в литературе практически отсутствует информация о проведении этой реакции, нами был проведен ряд исследований, направленных на изучение влияния некоторых параметров на процесс образования *в*-ББ алкилированием бензола бутанолом-1. В качестве исходных условий было выбрано молярное соотношение реагентов бензол : бутанол-1 : серная кислота = 3 : 1 : 3. Температура процесса варьировалась от 50 до 70°C, а продолжительность реакции составляла 2–4 ч. Результаты изучения влияния данных параметров на образование *в*-ББ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности реакции на процесс образования *в*-ББ алкилированием бензола бутанолом-1. Молярное соотношение бензол : бутанол-1 : серная кислота = 3 : 1 : 3

Table 1. Effect of temperature and reaction duration on the formation of *sec*-butylbenzene (*sec*-BB) by alkylation of benzene with 1-butanol. The benzene : 1-butanol : sulfuric acid molar ratio is 3 : 1 : 3

Температура, °C Temperature, °C	Время реакции, ч Reaction duration, h	Выход <i>в</i> -ББ на загруженный спирт, % Yield of <i>sec</i> -BB on the basis of loaded alcohol, %	Конверсия бензола, % Conversion of benzene, %
50	2	21.6	7.4
	4	30.7	11.1
60	2	48.9	16.5
	4	54.7	18.4
70	2	75.1	25.2
	4	81.7	28.8

Из табл. 1 видно, что повышение температуры и продолжительности реакции способствует увеличению конверсии бензола и выхода целевого *в*-ББ. Установлено, что проведение реакции алкилирования бензола бутиловым спиртом при температуре 50°C сопровождается крайне низким выходом целевого продукта (не более 30% на загруженный спирт).

Большого выхода *в*-ББ можно достичь в ходе реакции при 70°C в течение 4 ч. Именно эти условия являются наиболее благоприятными и обеспечивают высокий выход *в*-ББ — около 82%. Проведение реакции при более высоких температурах или большем времени приводит к образованию повышенного содержания в реакционной массе дизамещенного *в*-ББ, являющегося в разрабатываемой технологии побочным продуктом.

По результатам укрупненного синтеза *в*-ББ в выбранных условиях составлен материальный баланс, представленный в табл. 2.

Таблица 2. Материальный баланс процесса алкилирования бензола бутанолом-1. Молярное соотношение бензол : бутанол-1 : серная кислота = 3 : 1 : 3. Температура 70°C. Продолжительность процесса 4 ч

Table 2. Material balance of alkylation of benzene with 1-butanol. The molar ratio of benzene : 1-butanol : sulfuric acid is 3 : 1 : 3. The temperature is 70°C. The reaction duration is 4 h

Вещество Substance	Молярная масса, г/моль Molar mass, g/mol	Загружено Loaded		Получено Obtained	
		г g	мас. % wt %	г g	мас. % wt %
Бензол Benzene	78.1	175.8	38.9	125.1	27.7
Бутанол-1 1-Butanol	74.1	55.6	12.3	5.0	1.1
H ₂ SO ₄ *	98.1	220.7	48.8	230.8	51.1
<i>в</i> -ББ <i>sec</i> -BB	134.2	0.0	0.0	82.3	18.2
Побочные продукты Byproducts	—	0.0	0.0	6.4	1.4
Потери Losses	—	0.0	0.0	2.5	0.5
Всего Total	—	452.1	100.0	452.1	100.0

* Масса кислотного слоя, содержащая образовавшуюся в ходе реакции воду. / Mass of the acid layer containing the water formed during the reaction.

Целевой продукт выделен методом вакуумной ректификации, его выход составил около 82% на загруженный бутанол-1 при конверсии бензола около 29%. Характеристики соединения представлены в экспериментальной части настоящей работы.

Ключевой стадией разрабатываемого метода совместного получения МЭК и фенола является

окисление полученного *в*-ББ до его третичного ГП: именно от эффективности протекания данной стадии зависит экономика всего процесса. Первоначально были проведены исследования аэробного окисления *в*-ББ в отсутствие каких-либо добавок, так называемый процесс автоокисления. Как показали результаты, даже при столь высокой температуре как 140°C за 60 мин реакции удается накопить лишь 2 мас. % ГП (рис. 2, кривая 1), что не является приемлемым для проведения дальнейших исследований.

В работе [20] предложен способ совместного аэробного окисления *в*-ББ и изопропилбензола, где образующийся ГП изопропилбензола выступает в качестве инициатора окисления. Установлено, что скорость окисления *в*-ББ в таком процессе составляет около 1.7 мас. %/ч при конверсии *в*-ББ около 15% и селективности образования ГП *в*-ББ не более 70%. С технологической точки зрения такие результаты являются малоэффективными.

В этой связи была предпринята попытка интенсификации изучаемого процесса. Для достижения этой цели в качестве катализатора был использован *N*-ГФИ. К преимуществам использования данного соединения можно отнести его нетоксичность, относительно простую методику синтеза на основе доступного фталевого ангидрида, а также высокую эффективность *N*-ГФИ по отношению к различным типам субстратов [21, 22]. Кроме того, установлено, что применение *N*-ГФИ позволяет существенно повысить конверсию подвергаемого окислению углеводорода, а также достичь высокой селективности образования соответствующего ГП (свыше 90%) [21].

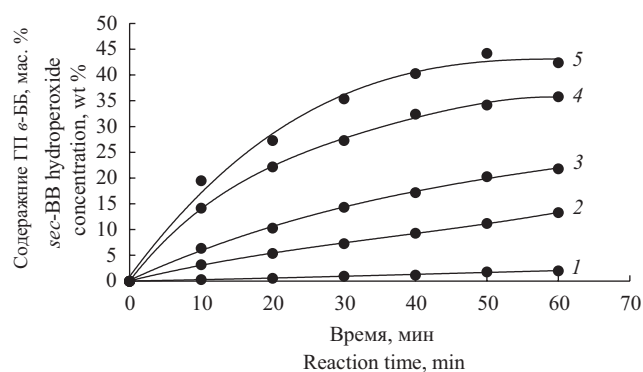


Рис. 1. Закономерности аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ до ГП. Содержание *N*-ГФИ, мас. %: (1) 0.0; (2)–(5) 2.0. Температура, °C: (1) 140; (2) 120; (3) 130; (4) 140; (5) 150

Fig. 1. Kinetics of aerobic liquid-phase oxidation of *sec*-BB to hydroperoxide at *N*-HPI concentrations of (1) 0.0 and (2)–(5) 2.0 wt % and temperatures of (1) 140, (2) 120, (3) 130, (4) 140, and (5) 150°C

В работе изучено влияние температуры и содержания катализатора на процесс окисления *в*-ББ до его ГП. Процесс проводили по методике, описанной в экспериментальной части, при температурах 120–150°C и содержании катализатора 1–4 мас. % от загрузки *в*-ББ. Содержание ГП в продуктах окисления определяли йодометрическим титрованием. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

Согласно полученным результатам, повышение температуры способствует накоплению ГП в продуктах реакции. Так, например, за 40 мин при температуре 130°C удастся получить ГП *в*-ББ с содержанием основного вещества около 17 мас. % при конверсии *в*-ББ 18% и селективности образования ГП 97.2%. При увеличении температуры всего лишь на 10°C за те же 40 мин содержание ГП *в*-ББ увеличивается до 32 мас. %, при этом селективность его образования по-прежнему остается довольно высокой (95.5%). Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому снижению селективности образования ГП *в*-ББ, значение которой может снижаться и до 90%. Причиной этому является преобладание процесса термического распада образующегося в ходе реакции ГП, что приводит к образованию побочных продуктов окисления.

На основании результатов исследования влияния содержания катализатора на процесс окисления *в*-ББ было установлено, что повышение концентрации катализатора приводит к увеличению содержания ГП *в*-ББ. Наглядно это можно видеть при повышении концентрации *N*-ГФИ с 1.0 до 2.0 мас. % (рис. 2). Так, при 130°C за 40 мин реакции в присутствии 1.0% *N*-ГФИ удастся накопить ГП до 17 мас. %.

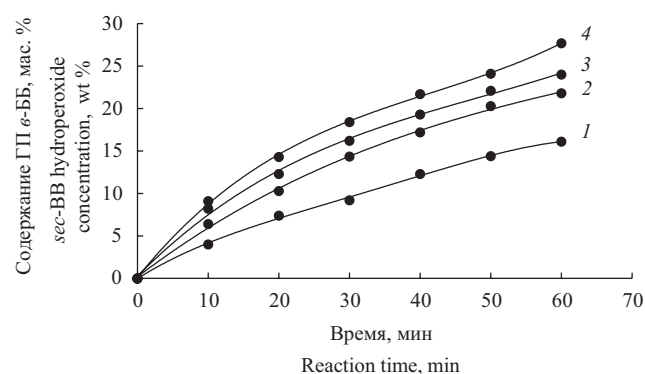


Рис. 2. Влияние содержания катализатора на процесс аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ до ГП. Температура 130°C. Содержание катализатора, мас. %: (1) 1.0; (2) 2.0; (3) 3.0; (4) 4.0

Fig. 2. Effect of the catalyst concentration on aerobic liquid-phase oxidation of *sec*-BB to hydroperoxide at a temperature of 130°C and catalyst concentrations of (1) 1.0, (2) 2.0, (3) 3.0, and (4) 4.0 wt %

Увеличение содержания катализатора на один процент приводит к повышению скорости окисления *в*-ББ в 1.3 раза. Использование катализатора *N*-ГФИ в количестве 3 мас. % и более не является экономически целесообразным, поскольку в продуктах реакции наблюдается незначительное увеличение содержания ГП.

Таким образом, при проведении процесса окисления *в*-ББ при температуре 130–140°C и концентрации катализатора *N*-ГФИ 2 мас. % за 1 ч реакции представляется возможным получить ГП *в*-ББ с содержанием от 22 до 35 мас. % и селективностью около 94–97%.

Для того, чтобы удостовериться в том, что в ходе окислительных превращений *в*-ББ действительно образуется именно третичный ГП, был проведен процесс пятиступенчатой экстракции полученного оксидата с содержанием в нем ГП *в*-ББ 24 мас. %. В качестве экстрагента был выбран 75%-ный раствор этанола, эффективность которого в процессах извлечения и концентрирования ГП доказана в [12]. Материальный баланс данного процесса представлен в табл. 3.

В результате вакуумной ректификации объединенного экстракта, был получен 95%-ный *трет*-ГП *в*-ББ, структура которого подтверждена методом ИК-спектроскопии. Ценность данного процесса заключается в том, что выделенный

концентрированный ГП может быть использован в качестве инициатора процессов полимеризации и аэробного окисления.

Заключительным этапом нашей работы являлось изучение закономерностей протекания процесса кислотного разложения ГП *в*-ББ до МЭК и фенола. Проведена серия экспериментов при температурах 40–70°C, начальной концентрации ГП *в*-ББ 10–20 мас. % и содержании серной кислоты, используемой в качестве катализатора, 0.8–1.4 мас. % от количества загружаемого ГП. Контроль за протеканием реакции осуществляли по расходу ГП *в*-ББ методом йодометрического титрования. Начальные скорости реакции определены по тангенсу угла наклона касательной к кинетической кривой в начальный момент времени [17], поскольку именно в этот период времени концентрации продуктов реакции имеют малые численные значения и незначительно влияют на протекание процесса. Результаты исследования закономерностей обсуждаемого процесса представлены в табл. 4.

Показано, что с повышением температуры значительно повышается начальная скорость реакции. Более того, при переходе от 40 к 70°C в реакционной массе наблюдается увеличение содержания побочных продуктов. Этот факт объясняет и резкое

Таблица 3. Материальный баланс процесса пятиступенчатой экстракции ГП *в*-ББ из продуктов окисления *в*-ББ 75%-ным раствором этанола

Table 3. Material balance of five-stage extraction of *sec*-BB HP from *sec*-BB oxidation products with 75% ethanol solution

Компонент Component	Молярная масса, г/моль Molar mass, g/mol	Загружено Loaded		Получено Obtained			
		г g	мас. % wt %	Рафинат Raffinate		Объединенный экстракт Combined extract	
				г g	мас. % wt %	г g	мас. % wt %
<i>в</i> -ББ <i>sec</i> -BB	134.1	78.9	18.7	78.0	99.7	0.0	0.0
ГП <i>в</i> -ББ <i>sec</i> -BB hydroperoxide	166.1	13.9	3.3	0.2	0.3	13.5	4.0
Этанол Ethanol	46.1	260.0	61.5	0.0	0.0	259.0	75.8
Вода Water	18.0	70.0	16.5	0.0	0.0	69.2	20.2
Потери Losses	—	0.0	0.0	2.9			
Всего Total	—	422.8	100.0	78.2	100.0	341.7	100.0

Таблица 4. Влияние температуры, концентрации ГП и катализатора на процесс кислотно-каталитического разложения ГП *в*-ББ**Table 4.** Effect of temperature and concentrations of hydroperoxide and catalyst on the acid-catalytic decomposition of *sec*-BB hydroperoxide

Начальная концентрация ГП <i>в</i> -ББ, мас. % Initial concentration of <i>sec</i> -BB hydroperoxide, wt %	Концентрация катализатора H ₂ SO ₄ , мас. % Concentration of H ₂ SO ₄ catalyst, wt %	Температура, °C Temperature, °C	Начальная скорость реакции, моль/(л·мин) Initial reaction rate, mol/(L·min)	Конверсия ГП, % Hydroperoxide conversion, %	Выход на прореагировавший ГП, мас. % Yield on basis of reacted, wt %	
					Фенол Phenol	МЭК MEK*
20	0.8	40	0.024	98.0	73	71
		50	0.054	98.5	74	72
		60	0.133	98.3	75	68
		70	0.239	99.5	73	66
10	0.8	50	0.034	99.0	36	29
15			0.038	98.7	70	69
20	1.0	50	0.067	99.5	78	70
	1.2		0.080	98.5	76	68
	1.4		0.110	97.5	75	64

*MEK is methyl ethyl ketone.

снижение выхода целевого МЭК вплоть до 66%. По этой причине было принято решение о проведении дальнейших исследований при температуре 50°C. Наряду с температурой к повышению скорости процесса приводит и увеличение начальной концентрации ГП. Так, например, с изменением концентрации ГП *в*-ББ с 10 до 20 мас. % скорость реакции повышается в 1.6 раза. При этом наиболее высокий выход целевых продуктов достигается именно при разложении 20%-ного ГП. Повышение начальной концентрации ГП свыше 20 мас. % нецелесообразно по причине выделения большого количества тепла в процессе разложения ГП, что является небезопасным. Что касается увеличения концентрации катализатора, то даже небольшое ее изменение (с 0.8 до 1.4 мас. %) в значительной мере снижает селективность образования целевых продуктов.

Данные, полученные в ходе проведения серии экспериментов по влиянию различных параметров на обсуждаемый процесс, позволили определить условия его проведения, обеспечивающие высокий выход продуктов. При температуре 50°C, концентрации ГП 20 мас. % и содержании катализатора в реакционной массе 0.8 мас. % проведен укрупненный процесс кислотного разложения ГП *в*-ББ, результаты которого представлены в табл. 5.

Выход МЭК и фенола составил 72 и 74% соответственно при конверсии ГП 99.5%.

Таблица 5. Материальный баланс сернокислотного каталитического разложения ГП *в*-ББ. Температура 50°C. Начальная концентрация ГП 20 мас. %. Концентрация катализатора 0.8 мас. %**Table 5.** Material balance of sulfuric acid catalytic decomposition of *sec*-BB hydroperoxide at a temperature of 50°C, an initial concentration of hydroperoxide of 20 wt %, and a catalyst concentration of 0.8 wt %

Вещество Substance	Молярная масса, г/моль Molar mass, g/mol	Загружено Loaded		Получено Obtained	
		г g	мас. % wt %	г g	мас. % wt %
<i>в</i> -ББ <i>sec</i> -BB	134.2	66.4	79.9	66.4	79.9
ГП <i>в</i> -ББ <i>sec</i> -BB hydroperoxide	166.1	16.6	20.0	0.1	0.1
H ₂ SO ₄	98.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Фенол Phenol	94.1	0.0	0.0	7.0	8.4
МЭК MEK	72.1	0.0	0.0	5.2	6.3
Побочные продукты Byproducts	—	0.0	0.0	1.2	1.4
Потери Losses	—	0.0	0.0	3.1	3.8
Всего Total	—	83.1	100.0	83.1	100.0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны научные и прикладные основы химии и технологии гидропероксидного способа получения МЭК и фенола. Изучено влияние некоторых параметров на процесс протекания основных стадий разрабатываемого метода. По реакции алкилирования бензола бутанолом-1 при мольном соотношении бензол : бутанол-1 : $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3 : 1 : 3$, температуре 70°C и продолжительности реакции 4 ч синтезирован *o*-ББ с выходом около 82% при конверсии исходного углеводорода около 30%.

Исследовано влияние таких параметров, как температура, продолжительность реакции и концентрация катализатора на процесс жидкофазного окисления *o*-ББ до его третичного ГП. Установлено, что проведение аэробного окисления *o*-ББ в присутствии *N*-ГФИ позволяет получать ГП *o*-ББ с селективностью около 95% при конверсии *o*-ББ 35–40%.

Апробировано извлечение ГП *o*-ББ из продуктов окисления *o*-ББ методом экстракции 75%-ным раствором этанола. Получен сконцентрированный до 95% ГП, который в дальнейшем может быть использован в процессах полимеризации или инициированного окисления алкилароматических углеводородов.

Сернокислотным каталитическим разложением ГП *o*-ББ с содержанием основного вещества 20 мас. % при 50°C и концентрации катализатора 0.8 мас. % получены МЭК и фенол с выходами 72 и 74% соответственно.

Результаты проведенных исследований подтверждают технологическую эффективность данного способа по сравнению с отдельными производствами МЭК и фенола и могут являться альтернативой уже существующим технологиям получения данных соединений. Предлагаемый гидропероксидный метод синтеза МЭК и фенола позволяет адаптировать кумольную технологию под получение широкого спектра алкилфенолов и кетонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Егизарян А.М., Головачев В.А., Клейменов А.В., Мирошкина В.Д., Носков А.С., Пирютко Л.В., Русских А.В., Чернявский В.С., Харитонов А.С. *Способ получения метилэтилкетона*: пат. РФ 2623435. Заявка № 2016130246; заявл. 22.07.2016; опубл. 26.06.2017.
- Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Катализатор и способ получения метилэтилкетона: пат. РФ 2230612. Заявка № 2003109070/04; заявл. 31.03.2003; опубл. 20.06.2004.
- Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н. Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополиоксидов. I. Результаты пилотных испытаний катализатора и процесса синтеза метилэтилкетона. *Катализ в промышленности*. 2014;3:32–42.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Ярославской области в рамках научного проекта № 4НП/2024.

Acknowledgments

The reported study was funded by the Government of the Yaroslavl oblast according to the research project No. 4NP/2024.

Вклад авторов

В.С. Кабанова — разработка концепции исследования, получение и интерпретация экспериментальных данных, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Е.А. Курганова — разработка концепции исследования, разработка эксперимента, обсуждение результатов, написание текста статьи.

А.С. Фролов — обработка результатов, написание текста статьи.

Г.Н. Кошель — разработка концепции исследования, обсуждение результатов, написание текста статьи.

А.А. Смурова — проведение экспериментальных исследований.

Е.И. Баёв — проведение экспериментальных исследований.

Authors' contributions

V.S. Kabanova — research concept, conducting experiments, data processing, analysis of the results, writing the text of the manuscript.

E.A. Kurganova — research concept, design of the experiments, analysis of the results, writing the text of the manuscript.

A.S. Frolov — research concept, data processing, writing the text of the manuscript.

G.N. Koshel — research concept, analysis of the results, writing the text of the manuscript.

A.A. Smurova — conducting the experiments.

E.I. Bayov — conducting the experiments.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

- Egizaryan A.M., Golovachev V.A., Kleimenov A.V., Miroshkina V.D., Noskov A.S., Piryutko L.V., Russkikh A.V., Chernyavskii V.S., Kharitonov A.S. *Method of Obtaining Methyl Ethyl Ketone*: RF Pat. RU 2623435. Publ. 26.06.2017 (in Russ.).
- Matveev K.I., Zhizhina E.G., Odyakov V.F. *Catalyst and Methyl Ethyl Ketone Production Process*: RF Pat. RU 2230612. Publ. 20.06.2004 (in Russ.).
- Matveev K.I., Zhizhina E.G., Odyakov V.F., et al. Homogeneous redox catalysts based on heteropoly acid solutions: I. Pilot testing of a catalyst and methyl ethyl ketone synthesis. *Cat. Ind.* 2014;6(3):202–211. <https://doi.org/10.1134/S207005041403009X>

4. Жижина Е.Г., Одыков В.Ф., Балашов А.Л., Матвеев К.И. Разработка новой технологии каталитического синтеза метилэтилкетона окислением *n*-бутиленов. *Катализ в промышленности*. 2005;5:28–35.
5. Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Катализаторы окисления бутена-1 в метилэтилкетон. *Известия вузов: Химия и хим. технология*. 2018;61(2): 53–57. <https://doi.org/10.6060/tcct.20186102.5693>
6. Torres-Vinces L., Contreras-Zarazua G., Huerta-Rosas B., Sanchez-Ramirez E., Segovia-Hernandez J.G. Methyl Ethyl Ketone Production through an Intensified Process. *Chem. Eng. Technol.* 2020;43(7):1433–1441. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900664>
7. Азизов М.А., Каримов Р.Х. Превращение спиртов в карбонильные соединения на катализаторе Д-53. *Химическая промышленность*. 1982;10:7–12.
8. Zak T.S. *Preparation of Methyl Ethyl Ketone*: USA Pat. 4075128. Publ. 21.02.1978.
9. Halawy S.A., Osman A.I., Abdelkader A., Yang H. Boosting NiO Catalytic Activity by x wt % F-ions and K₂O for the Production of Methyl Ethyl Ketone (MEK) via Catalytic Dehydrogenation of 2-Butanol. *ChemCatChem*. 2021;13(9):2200–2214. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001954>
10. Галанов С.И., Головачев В.А., Дубков К.А., Зубер В.И., Мирошкина В.Д., Мутас И.Н., Решетников Д.М., Федотов К.В., Харитонов А.С. *Способ получения метилэтилкетона*: пат. РФ 2731903. Заявка № 2020112471; заявл. 27.03.2020; опублик. 09.09.2020.
11. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол. *Научное обозрение. Технические науки*. 2017;2:96–114.
12. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. *Фенолы*. М.: Химия; 1974. 376 с.
13. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. *Совместное получение фенола и ацетона*. М.: Госхимиздат; 1963. 200 с.
14. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений*. М.: Химия; 1978. 309 с.
15. Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Шакунов В.А., Спиридонов С.А. Синтез пара-трет-бутилкумола. *Тонкие химические технологии*. 2020;16(1):26–35. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-16-1-26-35>
16. Sapunov V.N., Kurganova E.A., Koshel G.N. Kinetics and Mechanism of Cumene Oxidation Initiated by *N*-Hydroxyphthalimide. *Int. J. Chem. Kinet.* 2018;50(1):3–14. <https://doi.org/10.1002/kin.21135>
17. Кabanova B.C., Kurganova E.A., Frolov A.C., Koshel G.N., Smurova A.A., Baev E.I., Danilova A.C. Кислотно-каталитическое разложение гидропероксида втор-бутилбензола до фенола и метилэтилкетона. *Химическая промышленность сегодня*. 2024;4:77–84.
18. Миначев Х.М., Кононов Н.Ф., Мортиков Е.С., Лентьев А.С., Папко Т.С., Жомов А.К., Хлопочкин Б.П., Маслобоев-Шведов А.А. *Способ получения втор-бутилбензола*: А.с. СССР 265349. Заявка № 1262711/23-4; заявл. 03.08.1968; опублик. 05.10.1976.
19. Исаков Я.И., Миначев Х.М., Эйдуз Я.Т., Липидус А.Л., Калинин В.П. *Способ совместного получения этилбензола и вторичного бензола*: А.с. СССР 417405. Заявка № 1789169/23-4; заявл. 26.05.1972; опублик. 28.02.1974.
20. Закошанский В.М. *Фенол и ацетон. Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций*. СПб.: Химиздат; 2009. 590 с.
- [Original Russian Text: Matveev K.I., Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Parmon V.N. Homogeneous catalysts of redox processes based on solutions of heteropoly acids. I. Results of pilot tests of the catalyst and the synthesis process of methyl ethyl ketone. *Kataliz v promyshlennosti*. 2014;3:32–42 (in Russ.).]
4. Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Balashov A.L., Matveev K.I. Development of new technology of catalytic synthesis of methyl ethyl ketone by oxidation of *n*-butylenes. *Kataliz v promyshlennosti*. 2005;5:28–35 (in Russ.).
5. Agaguseynova M.M., Amanullayeva G.I., Bayramova Z.E. Catalysts of oxidation reaction of butene-1 to methyl ethyl ketone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech*. 2018;61(2):53–57 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/tcct.20186102.5693>
6. Torres-Vinces L., Contreras-Zarazua G., Huerta-Rosas B., Sanchez-Ramirez E., Segovia-Hernandez J.G. Methyl Ethyl Ketone Production through an Intensified Process. *Chem. Eng. Technol.* 2020;43(7):1433–1441. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900664>
7. Azizov M.A., Karimov R.H. Transformation of alcohols into carbonyl compounds on the D-53 catalyst. *Khimicheskaya promyshlennost' = Chemical Industry*. 1982;10:7–12 (in Russ.).
8. Zak T.S. *Preparation of Methyl Ethyl Ketone*: USA Pat. 4075128. Publ. 21.02.1978.
9. Halawy S.A., Osman A.I., Abdelkader A., Yang H. Boosting NiO Catalytic Activity by x wt % F-ions and K₂O for the Production of Methyl Ethyl Ketone (MEK) via Catalytic Dehydrogenation of 2-Butanol. *ChemCatChem*. 2021;13(9):2200–2214. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001954>
10. Galanov S.I., Golovachev V.A., Dubkov K.A., Zuber V.I., Miroshkina V.D., Mutas I.N., Reshetnikov D.M., Fedotov K.V., Kharitonov A.S. *Method of Producing Methyl Ethyl Ketone*: RF Pat. RU 2731903. Publ. 09.09.2020 (in Russ.).
11. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S. Production technology, properties and applications of compositions based on phenol-formaldehyde resins. *Nauchnoe obozrenie. Tekhnicheskie nauki = Scientific Review. Technical Sciences*. 2017;2:96–114 (in Russ.).
12. Kharlampovich G.D., Churkin Yu.V. *Fenoly (Phenols)*. Moscow: Khimiya; 1974. 376 p. (in Russ.).
13. Kruzhalov B.D., Golovanenko B.I. *Sovmestnoe poluchenie fenola i atsetona (Joint Production of Phenol and Acetone)*. Moscow: Goskhimizdat; 1963. 200 p. (in Russ.).
14. Antonovskii V.L., Buzlanova M.M. *Analiticheskaya khimiya organicheskikh peroksidnykh soedinenii (Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds)*. Moscow: Khimiya; 1978. 309 p. (in Russ.).
15. Yarkina E.M., Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel G.N., Nesterova T.N., Shakun V.A., Spiridonov S.A. *Para-tert-butylcumyl synthesis. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;16(1):26–35. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-16-1-26-35>
16. Sapunov V.N., Kurganova E.A., Koshel G.N. Kinetics and Mechanism of Cumene Oxidation Initiated by *N*-Hydroxyphthalimide. *Int. J. Chem. Kinet.* 2018;50(1):3–14. <https://doi.org/10.1002/kin.21135>
17. Kabanova V.S., Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel G.N., Smurova A.A., Baev E.I., Danilova A.S. Acid-catalyzed decomposition of *sec*-butylbenzene hydroperoxide to phenol and methyl ethyl ketone. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Developments*. 2024;4:77–84 (in Russ.).
18. Minachev Kh.M., Kononov N.F., Mortikov E.S., Lent'ev A.S., Papko T.S., Zhomov A.K., Khlopochkin B.P., Maslboev-Shvedov A.A. *Method of Obtaining Second-Butylbenzene*: USSR Pat. 265349. Publ. 05.10.1976 (in Russ.).

21. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Екимова И.Д., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Плахтинский В.В. Интенсификация процесса окисления изопропилбензола. *Катализ в промышленности*. 2010;(3):26–29.
22. Курганова Е.А., Кабанова В.С., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А., Баёв Е.И. Гидропероксидный способ синтеза фенола и его алкильных производных совместно с кетонами алифатического и алициклического ряда. *Neftegaz.RU*. 2023;137(5):34–40.
19. Isakov Ya.I., Minachev Kh.M., Eidus Ya.T., Lapidus A.L., Kalinin V.P. *Method of Co-Production of Ethylbenzene and Secondary Benzene*: USSR Pat. 417405. Publ. 28.02.1974 (in Russ.).
20. Zakoshanskii V.M. *Fenol i atseton. Analiz tekhnologii, kinetiki i mekhanizma osnovnykh reaktsii (Phenol and Acetone. Analysis of Technologies, Kinetics and Mechanisms of Main Reactions)*. St. Petersburg: Khimizdat; 2009. 590 p. (in Russ.).
21. Koshel G.N., Smirnova E.V., Kurganova E.A., Ekimova I.D., Lebedeva N.V., Koshel S.G., Plakhtinskii V.V. Intensification of the isopropylbenzene oxidation process. *Kataliz v Promyshlennosti*. 2010;3:26–29 (in Russ.).
22. Kurganova E.A., Kabanova V.S., Frolov A.S., Koshel G.N., Smurova A.A., Baev E.I. Hydroperoxide method of synthesis of phenol and its alkyl derivatives together with ketones of the aliphatic and alicyclic series. *Neftegaz.RU*. 2023;137(5): 34–40 (in Russ.).

Об авторах

Кабанова Виктория Сергеевна, аспирант, кафедра «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: kabanovavs@ystu.ru. Scopus Author ID 57749250400, SPIN-код РИНЦ 1221-0200, <https://orcid.org/0000-0001-6635-6315>

Курганова Екатерина Анатольевна, д.х.н., доцент, профессор кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: kurganovaea@ystu.ru. Scopus Author ID 24338325800, ResearcherID B-4021-2018, SPIN-код РИНЦ 2617-8020, <https://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Фролов Александр Сергеевич, к.х.н., доцент кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: frolovas@ystu.ru. Scopus Author ID 56412435400, ResearcherID I-8533-2018, SPIN-код РИНЦ 4081-9087, <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Кошель Георгий Николаевич, д.х.н., профессор, профессор кафедры «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: koshelgn@ystu.ru. Scopus Author ID 6602886373, ResearcherID I-7782-2017, SPIN-код РИНЦ 1119-6642, <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

Смурова Алина Александровна, аспирант, кафедра «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: smurovaaa@mail.ru. Scopus Author ID 58870183900, SPIN-код РИНЦ 2706-8704, <https://orcid.org/0000-0002-5280-7573>

Баёв Егор Игоревич, аспирант, кафедра «Общая и физическая химия», ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (150023, Россия, Ярославль, Московский пр-т, д. 88). E-mail: baevei@mail.ru. ResearcherID JOK-1491-2023, SPIN-код РИНЦ 4586-8520, <https://orcid.org/0009-0009-3997-1641>

About the authors

Viktoriya S. Kabanova, Postgraduate Student, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: kabanovavs@ystu.ru. Scopus Author ID 57749250400, RSCI SPIN-code 1221-0200, <https://orcid.org/0000-0001-6635-6315>

Ekaterina A. Kurganova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: kurganovaea@ystu.ru. Scopus Author ID 24338325800, ResearcherID B-4021-2018, RSCI SPIN-code 2617-8020, <https://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Aleksandr S. Frolov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: frolovas@ystu.ru. Scopus Author ID 56412435400, ResearcherID I-8533-2018, RSCI SPIN-code 4081-9087, <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Georgiy N. Koshel, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: koshelgn@ystu.ru. Scopus Author ID 6602886373, ResearcherID I-7782-2017, RSCI SPIN-code 1119-6642, <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

Alina A. Smurova, Postgraduate Student, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: smurovaaa@mail.ru. Scopus Author ID 58870183900, RSCI SPIN-code 2706-8704, <https://orcid.org/0000-0002-5280-7573>

Egor I. Bayov, Postgraduate Student, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: baevei@mail.ru. ResearcherID JOK-1491-2023, RSCI SPIN-code 4586-8520, <https://orcid.org/0009-0009-3997-1641>

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 547.333+544.47

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-18-26>

EDN ILGHIV



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Разработка новых нанесенных катализаторов непрерывного алкилирования аминов спиртами

В.М. Мохов[✉], Д.Н. Небыков, А.О. Панов, А.В. Разваляева, С.Е. Латышова, М.А. Ваниев

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: tons@vstu.ru

Аннотация

Цели. Расширение исследований по разработке катализаторов на основе никеля и меди, получаемых химическим восстановлением активной фазы, и по изучению влияния типа носителей на их активность в процессах алкилирования аминов первичными и вторичными спиртами в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Методы. Процесс осуществлялся на неподвижном слое исследуемых катализаторов в проточной микрокаталитической установке при 160–240°C. В качестве носителей были использованы цеолит γ - Al_2O_3 , NaX, оксид магния. Катализаторы готовились методом пропитки адсорбцией из избытка раствора солей металлов. Восстановление активной металлической фазы проводилось водным раствором тетрагидридобората натрия. Субстратами выступали первичные или вторичные амины: 1-бутиламин, 1-гексиламин, 1-октиламин, анилин, морфолин, пиперидин, гексаметиленмин. Алкилирующими агентами являлись этанол, пропанол-2, бутанол-1, пентанол-1, бензиловый спирт, октанол-1. Состав полученных продуктов анализировался газожидкостной хроматографией, их строение подтверждалось методом хромато-масс спектрометрии.

Результаты. Алкилирование спиртами аминов при катализе частицами металлов (никеля и меди), нанесенными на цеолит NaX, оксид магния MgO и γ - Al_2O_3 , в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при 160–240°C и атмосферном давлении водорода приводит к образованию преимущественно моно-*N*-алкилированных продуктов с выходами до 99%.

Выводы. Наночастицы никеля (или никеля и меди), нанесенные на различные носители, являются эффективными катализаторами синтеза вторичных или третичных аминов в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Ключевые слова

катализ, наночастицы, никель, алкилирование, амины, алканола

Поступила: 03.04.2024

Доработана: 17.10.2024

Принята в печать: 23.12.2024

Для цитирования

Мохов В.М., Небыков Д.Н., Панов А.О., Разваляева А.В., Латышова С.Е., Ваниев М.А. Разработка новых нанесенных катализаторов непрерывного алкилирования аминов спиртами. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):18–26. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-18-26>

RESEARCH ARTICLE

Development of new supported catalysts for the continuous alkylation of amines with alcohols

Vladimir M. Mokhov✉, Denis N. Nebykov, Aleksandr O. Panov, Anastasiya V. Razvalyaeva, Snezhana E. Latyshova, Marat A. Vaniev

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: tons@vstu.ru

Abstract

Objectives. The work set out to develop catalysts based on nickel and copper obtained by active phase chemical reduction and investigate their activity including the influence of the type of supports on the course of alkylation of amines with primary or secondary alcohols in a plug-flow reactor with a fixed catalyst bed.

Methods. The reactions were carried out in a continuous mode on a fixed bed of an appropriate catalyst in a plug flow microcatalytic apparatus at 160–240°C. NaX zeolite, magnesium oxide, and γ -Al₂O₃ were used as supports. After preparing the catalysts by impregnation from an excess solution of metal salts, the active metal phase was reduced with a sodium tetrahydridoborate aqueous solution. The composition of the resulting products was analyzed by gas-liquid chromatography, while their structure was confirmed by gas chromatography-mass spectrometry. The alkylating agents were ethanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, benzyl alcohol, and 1-octanol; alkylated amines were 1-butylamine, 1-hexylamine, 1-octylamine, aniline, morpholine, piperidine, and hexamethyleneimine.

Results. The alkylation of amines with alcohols catalyzed by metal (nickel and copper) nanoparticles supported on NaX zeolite, magnesium oxide MgO, and γ -Al₂O₃ in a plug-flow reactor with a fixed catalyst bed at atmospheric hydrogen pressure and 160–240°C leads to the formation of predominantly mono-*N*-alkylated products with yields up to 99%.

Conclusions. Nickel (or nickel and copper) nanoparticles supported on various supports are effective catalysts for the synthesis of secondary or tertiary amines in the plug-flow reactor.

Keywords

catalysis, nanoparticles, nickel, alkylation, alkanols

Submitted: 03.04.2024

Revised: 17.10.2024

Accepted: 23.12.2024

For citation

Mokhov V.M., Nebykov D.N., Panov A.O., Razvalyaeva A.V., Latyshova S.E., Vaniev M.A. Development of new supported catalysts for the continuous alkylation of amines with alcohols. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):18–26. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-18-26>

ВВЕДЕНИЕ

Ди- и триалкиламины имеют высокую практическую значимость как ускорители вулканизации полупродуктов в производстве поверхностно-активных веществ, антиоксидантов, пестицидов, ингибиторов коррозии, абсорбентов, растворителей, экстрагентов и пр. Также продукты алкилирования по атому азота находят применение в качестве катализаторов в синтезе поликонденсационных полимеров. Наиболее промышленно-применимым крупнотоннажным способом их синтеза является каталитическое *N*-алкилирование аммиака или первичных аминов спиртами. Преимуществами данного способа являются широкая доступность реагентов и образование воды в качестве единственного сопутствующего продукта [1, 2].

В настоящее время основным направлением исследований является разработка эффективных катализаторов для данного процесса. Известно применение в качестве катализаторов *N*-алкилирования оксидов [3–5], солей, комплексов [6, 7], а также наночастиц металлов переменной валентности [8–10]. Наибольший практический интерес представляют нанесенные металлические катализаторы, сочетающие осуществление процесса алкилирования при умеренных температурах и простоту отделения от реакционной массы.

Авторами работы [11] изучена реакция *N*-алкилирования анилина бензиловым спиртом в присутствии Ru/CeO₂. Реакция проводилась при 160°C с использованием *n*-ксилола в качестве растворителя под атмосферой N₂ в течение 24 ч. Установлено, что выход продукта сильно зависит от морфологии

Состав катализата устанавливался методом газожидкостной хроматографии, строение целевых продуктов **3а–н** подтверждалось хромато-масс спектрометрией. Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900 (Varian, США) с помощью ионизации электронным ударом (ЭУ) с энергией ионизации 70 эВ. Хроматографический анализ выполнен на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» (Мета-хром, Россия), колонка HP-5 (Agilent Technologies, США), температура колонки 100°C, температура испарителя 250°C. Сканирующая электронная микроскопия выполнялась при помощи прибора FEI Versa 3D DualBeam (FEI, США), элементный анализ проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) с помощью FEI Versa 3D DualBeam (FEI, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в интервале температур 180–220°C и атмосферном давлении водорода при нагрузке по жидким реагентам 1.8–3.6 л/(кг_{кат}·ч) конверсия исходных аминов **2а–г** достигала 99%. Определено, что нанесенные на MgO или Al₂O₃ наночастицы никеля катализируют селективно моноалкилирование первичных аминов. При этом использование близких к эквимольным соотношений реагентов сопровождается побочным процессом диспропорционирования исходных первичных аминов, что для изучаемого типа катализаторов описано ранее [16]. При увеличении избытка алканолла до двухкратного селективность по целевым продуктам повышается до 98%. При использовании в качестве подложки цеолита NaX происходит снижение селективности реакции моноалкилирования первичных аминов, при этом образуется до 40% третичных аминов [17].

Таким образом, химически восстановленная никелевая фаза на разных носителях показала высокую каталитическую активность, причем на MgO и γ-Al₂O₃ наблюдается высокая селективность образования моноалкилированных продуктов. Кроме того, в составе катализата помимо избытка исходных алканолов не было обнаружено следов соответствующих карбонильных соединений, что свидетельствует о лимитировании процесса алкилирования именно стадией дегидрирования алканолов. Поскольку медь является известным катализатором дегидрирования спиртов, представлялось интересным изучить ее промотирующее влияние на реакцию алкилирования аминов алканоллами.

Дальнейшие исследования показали, что катализатор, полученный восстановлением совместно осажденных в соотношении 1 : 1 ионов никеля и меди на цеолите NaX (Ni⁰Cu⁰/NaX) или

на прессованном оксиде магния (Ni⁰Cu⁰/MgO), оказался более эффективным по сравнению с вышеописанными никелевыми. В частности, целевые *N*-алкиланилины по реакции алкилирования анилина этанолом, бутанолом-1 или пентанолом-1 при температуре 240°C на катализаторе Cu⁰Ni⁰/NaX получены с выходами 66–85% при селективности процесса 83–89%. Кроме *N*-этиланилина (**3е**) (71.1%) образуется и *N,N*-диэтиланилин (13.5%). Для алканолов с большей молекулярной массой наблюдается повышение селективности. Например, при получении *N*-1-бутиланилина (**3ж**) конверсия анилина (**2г**) и селективность реакции принимали максимальные значения (95.1% и 89.5% соответственно) [18].

Алкилирование морфолина (**2д**) пентанолом-1 (**1г**) на катализаторе Ni⁰Cu⁰/MgO протекает в температурном интервале 100–200°C, при этом конверсия морфолина повышается с 8 до 100%, выход 1-пентилморфолина (**3д**) составляет от 4 до 92.5%. Однако аналогичный катализатор, не содержащий никеля, полученный восстановлением хлорида меди на оксиде магния (Cu⁰/MgO), показал невысокую активность (при 200–220°C, конверсия морфолина составляла 10–15%, выход 1-пентилморфолина — 4–14%). Конверсия морфолина при его алкилировании пентанолом-1 на катализаторах Ni⁰/MgO или Ni⁰/Al₂O₃ при 180°C не превышала 50%, выход продукта составил 36% (на Ni⁰/Al₂O₃) и 18% (на Ni⁰/MgO). В последнем случае образуется также 15% соответствующего енамина. Таким образом, активность металлов в катализе данной реакции располагается в ряду Cu < Ni < Cu–Ni.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы были изготовлены в соответствии с методиками, описанными в работах [16–18].

Проведение реакций

Изопропил-1-гексиламин (3а). На катализатор Cu⁰Ni⁰/Al₂O₃ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пропанола-2 (**1б**) и 1-гексиламина (**2б**) с мольным соотношением **1б** : **2б** = 10 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 220°C. Конверсия 1-гексиламина — 100%. Селективность — 98%. Выход изопропил-1-гексиламина — 98%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн}, %): 144.0 (17) [M⁺], 143.1 (23) [M], 72.0 (100), 44.2 (35), 30.3 (60).

Изопропил-1-октиламин (3б). На катализатор Ni⁰/Al₂O₃ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пропанола-2 (**1б**) и 1-октиламина (**2в**) с мольным соотношением **1б** : **2в** = 10 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 180°C. Конверсия 1-октиламина — 99%.

Селективность — 97%. Выход изопропил-1-октиламина — 96%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 172.2 (5) [M^{+1}], 171.1 (16) [M], 113.2 (100), 55.2 (6), 44.1 (26).

1-Бутилпиперидин (3в). а) На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь бутанола-1 (**1в**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1в** : **2е** = 2.5 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 200°C. Конверсия пиперидина — 99%. Селективность — 98%. Выход 1-бутилпиперидина — 97%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 141.9 (6) [M^{+1}], 140.7 (2) [M], 139.9 (5), 98.9 (6), 98 (100), 70 (10), 42.1 (7).

б) На катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь бутанола-1 (**1в**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1в** : **2е** = 2.5 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 200°C. Конверсия пиперидина — 99%. Селективность — 92.4%. Выход 1-бутилпиперидина — 91.5%.

в) На катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 3 л/ч и смесь бутанола-1 (**1в**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1в** : **2е** = 4 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 240°C. Конверсия пиперидина — 45.5%. Селективность — 100%. Выход 1-бутилпиперидина — 45.5%.

1-Пентилпиперидин (3г). На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 3 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1г** : **2е** = 3 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 200°C. Конверсия пиперидина — 98.5%. Селективность — 100%. Выход 1-пентилпиперидина — 98.5%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 159.1 (2) [M^{+2}], 158.0 (32) [M^{+1}], 156.1 (6) [M], 126.0 (5), 100.0 (100), 98.3 (5), 70.1 (12), 56.1 (2).

1-Пентилморфолин (3д). а) На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{NaX}$ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и морфолина (**2д**) с мольным соотношением **1г** : **2д** = 1 : 1 с расходом 3.6 л/(кг_{кат}·ч) при 240°C. Конверсия морфолина — 85%. Селективность — 97%. Выход 1-пентилморфолина — 82.5%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 158.1 (28) [M^{+1}], 100.1 (100), 99.2 (7), 70.1 (12).

б) На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{MgO}$ (1 : 1) подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и морфолина (**2д**) с мольным соотношением **1г** : **2д** = 3 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 160°C. Конверсия морфолина — 99.5%. Селективность — 93%. Выход 1-пентилморфолина — 92.5%.

в) На катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и морфолина (**2д**) с мольным соотношением **1г** : **2д** = 5 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 180°C. Конверсия морфолина — 50.3%. Селективность — 98%. Выход 1-пентилморфолина — 49.3%.

г) На катализатор Cu^0/MgO подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и морфолина (**2д**) с мольным соотношением **1г** : **2д** = 5 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 220°C. Конверсия морфолина — 25%. Селективность — 98%. Выход 1-пентилморфолина — 24.5%.

Получение соединений *N*-этиланилин (**3е**), *N*-1-бутиланилин (**3ж**), *N*-1-пентиланилин (**3з**) осуществлялось аналогично описанному в работе [18].

***N*-Бензил-1-гексиламин (3и).** На катализатор Ni^0/NaX подавались водород с расходом 0.3 л/ч и смесь бензилового спирта (**1д**) и 1-гексиламина (**2б**) с мольным соотношением **1д** : **2б** = 1 : 1 с расходом 3.6 л/(кг_{кат}·ч) при 240°C. Конверсия 1-гексиламина — 98%. Селективность — 70%. Выход *N*-бензил-1-гексиламина — 68.6%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 193.0 (4) [M^{+2}], 192.0 (32) [M^{+1}], 190.1 (4), 119.8 (65), 106.0 (15), 92.0 (8), 91.1 (100), 65.0 (9), 41.0 (5). Выход ди-1-гексиламина (побочный продукт) — 24.2%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 187.0 (12) [M^{+2}], 186.1 (100) [M^{+1}], 184.3 (2), 114.2 (34), 44.0 (84), 41.0 (7). Выход *N*-гексил-1-бензилимина (побочный продукт) — 5.3%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 191.0 (5) [M^{+2}], 190.1 (31) [M^{+1}], 189.0 (2) [M^{+1}], 174.0 (7), 160.0 (100), 146.1 (10), 131.9 (34), 118.0 (54), 104.0 (23), 91.1 (78), 77.1 (11), 65.0 (11), 41.0 (13.5).

***N*-Бензил-1-октиламин (3к).** На катализатор Ni^0/NaX подавались водород с расходом 0.3 л/ч и смесь бензилового спирта (**1д**) и 1-октиламина (**2в**) с мольным соотношением **1д** : **2в** = 1.1 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 220°C. Конверсия 1-октиламина — 98.5%. Селективность — 53.3%. *N*-Бензил-1-октиламин, выход 52.5%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 220.1 (51) [M^{+2}], 218.2 (5) [M], 128.0 (8), 121.0 (7), 119.9 (80), 106.0 (13.6), 92.0 (7.4), 91.1 (100), 65.0 (8), 41.0 (7). Бензил-1-октилимин (побочный продукт), выход 6.3%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 218.1 (97) [M^{+2}], 216.2 (7) [M], 174.1 (19), 160.0 (100), 132.1 (26), 118.2 (41), 91.1 (45), 77.2 (5), 65 (7), 51.0 (6), 41.0 (14). Ди-1-октиламин (побочный продукт), выход 40.2%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 243.3 (16) [M^{+2}], 242.3 (100) [M^{+1}], 142.2 (9.4), 44.0 (44).

***N*-1-Гексил-1-октиламин (3л).** На катализатор Ni^0/MgO подавались водород с расходом 3 л/ч и смесь октанола-1 (**1е**) и 1-гексиламина (**2б**) с мольным соотношением **1е** : **2б** = 2 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 220°C. Конверсия 1-гексиламина — 99%. Селективность — 98%. Выход *N*-1-гексил-1-октиламина — 97%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 215.1 (14.5) [M^{+2}], 214.2 (83) [M^{+1}], 212.3 (4), 142.0 (21), 114.0 (31), 44.0 (100).

1-Октилпиперидин (3м). На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{NaX}$ подавались водород с расходом 4 л/ч и смесь октанола-1 (**1е**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1е** : **2е** = 3 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 180°C. Конверсия пиперидина — 93.7%. Селективность — 100%. Выход 1-окт-1-илпиперидина — 93.7%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 199.1 (4) [M^{+2}], 198.2 (25) [M^{+1}], 196.2 (8), 98.2 (100), 70.2 (8).

1-Октил-1-азациклогептан (3н). На катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 2 л/ч и смесь октанола-1 (**1е**) и гексаметиленimina (**2ж**) с мольным соотношением **1е** : **2ж** = 3 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 240°C. Конверсия гексаметиленimina — 97%. Селективность — 100%. Выход 1-октил-1-азациклогептана — 97%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 211.0 (10) [M], 99 (7), 98.1 (100).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования подтвердили, что применение гетерогенных катализаторов, содержащих полученные химическим восстановлением наночастицы никеля (или никеля и меди), нанесенные на различные носители (цеолит NaX, оксид магния MgO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в реакциях алкилирования аминов спиртами в интервале температур 160–240°C и атмосферном давлении проявляют высокую каталитическую активность и позволяют получать целевые продукты с выходами до 99% и селективностью 53–100% в непрерывном режиме проведения процесса.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZUS-2023-0007

на основании Соглашения № 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями).

Acknowledgments

The study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS-2023-0007 based on Agreement No. 075-03-2024-126, January 17, 2024, with amendments).

Вклад авторов

В.М. Мохов — разработка эксперимента, проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи.

Д.Н. Небыков — разработка концепции исследования, анализ результатов, написание текста статьи.

А.О. Панов — проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи.

А.В. Разваляева — проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи.

С.Е. Латышова — анализ результатов, написание текста статьи.

М.А. Ваниев — научное консультирование, написание текста статьи.

Authors' contributions

V.M. Mokhov — developing the experiment, conducting experimental studies, writing the text of the article.

D.N. Nebykov — developing the research concept, analyzing the results, writing the text of the article.

A.O. Panov — conducting experimental studies, writing the text of the article.

A.V. Razvalyaeva — conducting experimental studies, writing the text of the article.

S.E. Latyshova — analyzing the results, writing the text of the article.

M.A. Vaniev — scientific consulting, writing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayes K.S. Industrial processes for manufacturing amines. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001;221(1):187–195. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00813-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00813-4)
2. Байгузина А.Р., Хуснутдинов Р.И. Каталитическое N-алкилирование анилинов. *Журн. общей химии.* 2021;91(3):331–375. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2103001X>
3. Brown A.B., Reid E.E. Catalytic alkylation of aniline *J. Am. Chem. Soc.* 1924;46(8):1836–1839. <https://doi.org/10.1021/ja01673a011>
4. Chen A., Wang H., Liu R., Bo Y., Hu J. N-Alkylation of Alkylolamines with Alcohols Over Mesoporous Solid Acid–Base Cs–B–Zr Catalyst. *Catal. Lett.* 2016;146(7):1182–1193. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1737-2>

REFERENCES

1. Hayes K.S. Industrial processes for manufacturing amines. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001;221(1):187–195. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00813-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00813-4)
2. Bayguzina A.R., Khusnutdinov R.I. Catalytic N-Alkylation of Anilines. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021;91(3):305–347. <https://doi.org/10.1134/S1070363221030014> [Original Russian Text: Bayguzina A.R., Khusnutdinov R.I. Catalytic N-Alkylation of Anilines. *Zhurnal Obshchei Khimii.* 2021;91(3):331–375 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044460X2103001X>]
3. Brown A.B., Reid E.E. Catalytic alkylation of aniline *J. Am. Chem. Soc.* 1924;46(8):1836–1839. <https://doi.org/10.1021/ja01673a011>

5. Niu F., Wang Q., Yan Z., Kusema B.T., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V. Highly Efficient and Selective *N*-Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by *in Situ* Rehydrated Titanium Hydroxide. *ACS Catal.* 2020;10(5):3404–3414. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05525>
6. Байгузина А.Р., Мусина Ч.Ф., Хуснутдинов Р.И. *N*-Алкилирование анилина и его производных спиртами в присутствии соединений меди. *Журн. орг. химии.* 2018;54(11):1642–1648. <https://doi.org/10.1134/S0514749218110055>
7. Yan T., Feringa B.L., Barta K. Iron catalysed direct alkylation of amines with alcohols. *Nat. Commun.* 2014;5:5602. <https://doi.org/10.1038/ncomms6602>
8. Ma Z., Zhou B., Li X., Kadam R.G., Gawande M.B., Petr M., Zboril R., Beller M., Jagadeesh R.V. Reusable Co-nanoparticles for general and selective *N*-alkylation of amines and ammonia with alcohols. *Chem. Sci.* 2022;13(1):111–117. <https://doi.org/10.1039/d1sc05913k>
9. Wang G., Sun L., Liu W., Zhan H., Bi S. Iron-nickel alloy particles with *N*-doped carbon “armor” as a highly selective and long-lasting catalyst for the synthesis of *N*-benzylaniline molecules. *Nano Res.* 2024;17(4):2308–2319. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-6041-z>
10. Попов Ю.В., Мохов В.М., Танкабекян Н.А. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. III. Алкилирование аминов первичными спиртами при катализе коллоидными частицами никеля и кобальта. *Журн. общей химии.* 2014;84(5):733–737.
11. Zou Y., Dong L., Yan S., Liu J., Mu L., Li L., Hu Y., Qi H., Mao S., Chen Z. Activity enhancement of Ru/CeO₂ for *N*-alkylation of amines with alcohols through tailoring metal-support interaction. *J. Catalysis.* 2024;429:115241. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115241>
12. Zhang D., Tian J., Yan Y., Zhang L., Hu H. Cu-decorating on N, P-Codoped porous carbon derived from wheat straw as advanced catalysts for *N*-alkylation of amines with alcohols. *Arabian J. Chem.* 2023;16(10):105124. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105124>
13. Pan J., Li J., Xia X.-F., Zeng W., Wang D. High Active Palladium Composite and Catalytic Applications on the Synthesis of Substituted Aminopyridine Derivatives Through Borrowing Hydrogen Strategy. *Catal. Lett.* 2023;153:2378–2387. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04024-0>
14. Wu Y., Xi S., Chen C., Hu Q., Xiong Z., Wang J., Dai Y., Han Y., Jiang S., Wang J., Zhou Y. Synergistic roles of platinum nanoparticles and sodium ions within beta zeolites in *N*-alkylation of amines with aromatic alcohols. *Sci. China Chem.* 2023;66(9):2690–2699. <https://doi.org/10.1007/s11426-023-1719-y>
15. Небыков Д.Н., Панов А.О., Развальяева А.В., Латышова С.Е., Мохов В.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXVI. Алкилирование аминов спиртами при катализе нанесенными на γ -Al₂O₃ наночастицами никеля и меди. *Журн. общей химии.* 2023;93(8):1151–1161. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23080012>
16. Попов Ю.В., Мохов В.М., Латышова С.Е., Небыков Д.Н., Панов А.О., Давыдова Т.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVIII. Диспропорционирование и кросс-сочетание аминов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля. *Журн. общей химии.* 2017;87(12):1937–1941.
4. Chen A., Wang H., Liu R., Bo Y., Hu J. *N*-Alkylation of Alkylolamines with Alcohols Over Mesoporous Solid Acid–Base Cs–B–Zr Catalyst. *Catal. Lett.* 2016;146(7):1182–1193. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1737-2>
5. Niu F., Wang Q., Yan Z., Kusema B.T., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V. Highly Efficient and Selective *N*-Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by *in Situ* Rehydrated Titanium Hydroxide. *ACS Catal.* 2020;10(5):3404–3414. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05525>
6. Bayguzina A.R., Khusnutdinov R.I., Musina C.F. *N*-Alkylation of Aniline and Its Derivatives by Alcohols in the Presence of Copper Compounds. *Russ. J. Org. Chem.* 2018;54(11):1652–1659. <https://doi.org/10.1134/S1070428018110052> [Original Russian Text: Bayguzina A.R., Musina C.F., Khusnutdinov R.I. *N*-Alkylation of Aniline and Its Derivatives by Alcohols in the Presence of Copper Compounds. *Zhurnal Organicheskoi Khimii.* 2018;54(11):1642–1648 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0514749218110055>]
7. Yan T., Feringa B.L., Barta K. Iron catalysed direct alkylation of amines with alcohols. *Nat. Commun.* 2014;5:5602. <https://doi.org/10.1038/ncomms6602>
8. Ma Z., Zhou B., Li X., Kadam R.G., Gawande M.B., Petr M., Zboril R., Beller M., Jagadeesh R.V. Reusable Co-nanoparticles for general and selective *N*-alkylation of amines and ammonia with alcohols. *Chem. Sci.* 2022;13(1):111–117. <https://doi.org/10.1039/d1sc05913k>
9. Wang G., Sun L., Liu W., Zhan H., Bi S. Iron-nickel alloy particles with *N*-doped carbon “armor” as a highly selective and long-lasting catalyst for the synthesis of *N*-benzylaniline molecules. *Nano Res.* 2024;17(4):2308–2319. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-6041-z>
10. Popov Yu.V., Mokhov V.M., Tankabekyan N.A. Colloid and nanodimensional catalysts in organic synthesis: III. Alkylation of amines with primary alcohols catalyzed by colloidal nickel and cobalt. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014;84(5):826–830. <https://doi.org/10.1134/S1070363214050065> [Original Russian Text: Popov Yu.V., Mokhov V.M., Tankabekyan N.A. Colloid and nanodimensional catalysts in organic synthesis: III. Alkylation of amines with primary alcohols catalyzed by colloidal nickel and cobalt. *Zhurnal Obshchei Khimii.* 2014;84(5):733–737 (in Russ.).]
11. Zou Y., Dong L., Yan S., Liu J., Mu L., Li L., Hu Y., Qi H., Mao S., Chen Z. Activity enhancement of Ru/CeO₂ for *N*-alkylation of amines with alcohols through tailoring metal-support interaction. *J. Catalysis.* 2024;429:115241. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115241>
12. Zhang D., Tian J., Yan Y., Zhang L., Hu H. Cu-decorating on N, P-Codoped porous carbon derived from wheat straw as advanced catalysts for *N*-alkylation of amines with alcohols. *Arabian J. Chem.* 2023;16(10):105124. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105124>
13. Pan J., Li J., Xia X.-F., Zeng W., Wang D. High Active Palladium Composite and Catalytic Applications on the Synthesis of Substituted Aminopyridine Derivatives Through Borrowing Hydrogen Strategy. *Catal. Lett.* 2023;153:2378–2387. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04024-0>
14. Wu Y., Xi S., Chen C., Hu Q., Xiong Z., Wang J., Dai Y., Han Y., Jiang S., Wang J., Zhou Y. Synergistic roles of platinum nanoparticles and sodium ions within beta zeolites in *N*-alkylation of amines with aromatic alcohols. *Sci. China Chem.* 2023;66(9):2690–2699. <https://doi.org/10.1007/s11426-023-1719-y>

17. Папутина А.Н., Попов Ю.В., Мохов В.М. Алкилирование аминов алканоллами при катализе нанесенными наночастицами никеля и меди. *Новые материалы и перспективные технологии: сб. материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием*. Т. I. М.: Интеллектуальные системы; 2019. С. 218–219.
18. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Папутина А.Н., Немцева Н.В. Получение вторичных аминов алкилированием анилина спиртами при катализе наночастицами никеля и меди, иммобилизованными на цеолите NaX. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2019;12(235):60–63. (in Russ.)
15. Nebykov D.N., Panov A.O., Razvalyeva A.V., Latyshova S.E., Mokhov V.M. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXVI. Amines Alkylation with Alcohols Catalyzed by γ -Al₂O₃-Supported Nickel and Copper Nanoparticles. *Russ. J. Gen. Chem.* 2023;93(8):1931–1940. <https://doi.org/10.1134/S1070363223080017> [Original Russian Text: Nebykov D.N., Panov A.O., Razvalyeva A.V., Latyshova S.E., Mokhov V.M. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXVI. Amines Alkylation with Alcohols Catalyzed by γ -Al₂O₃-Supported Nickel and Copper Nanoparticles. *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2023;93(8):1151–1161 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044460X23080012>]
16. Popov Yu.V., Mokhov V.M., Latyshova S.E., Nebykov D.N., Panov A.O., Davydova T.M. Colloid and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XVIII. Disproportionation and Cross-Coupling of Amines During Catalysis with Immobilized Nickel Nanoparticles. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017;87(12):2757–2761. <https://doi.org/10.1134/S1070363217120015> [Original Russian Text: Popov Yu.V., Mokhov V.M., Latyshova S.E., Nebykov D.N., Panov A.O., Davydova T.M. Colloid and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XVIII. Disproportionation and Cross-Coupling of Amines During Catalysis with Immobilized Nickel Nanoparticles. *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2017;87(12):1937–1941 (in Russ.).]
17. Paputina A.N., Popov Yu.V., Mokhov V.M. Alkylation of amines by alkanols during catalysis by alloyed nickel and copper nanoparticles. In: *New Materials and Advanced Technologies: collection of materials of the Fifth Interdisciplinary Scientific Forum with International Participation*. V. I. Moscow: Intellektual'nye sistemy; 2019. P. 218–219 (in Russ.).
18. Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N., Paputina A.N., Nemtseva N.V. The secondary amines synthesis by alkylation of aniline with alcohols catalyzed by zeolite NaX supported nickel and copper nanoparticles. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Izvestia VSTU*. 2019;12(235):60–63 (in Russ.).

Об авторах

Мохов Владимир Михайлович, д.х.н., профессор, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28) E-mail: tons@vstu.ru. Scopus Author ID 7003930850, SPIN-код РИНЦ 1337-1106, <https://orcid.org/0000-0003-2984-1877>

Небыков Денис Николаевич, к.х.н., доцент, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: nervwho@gmail.com. Scopus Author ID 56146258500, SPIN-код РИНЦ 3061-6359, <https://orcid.org/0000-0002-5338-8569>

Панов Александр Олегович, старший преподаватель, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: alexandropanov@gmail.com. Scopus Author ID 57193649148, SPIN-код РИНЦ 6669-2840, <https://orcid.org/0000-0001-7392-849X>

Развалыева Анастасия Владимировна, ассистент, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: anastasia.razvalieva@yandex.ru. Scopus Author ID 58205069200, SPIN-код РИНЦ 3163-1403, <https://orcid.org/0009-0004-6305-3051>

Латышова Снежана Евгеньевна, к.х.н., доцент, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: snezhana5@rambler.ru. Scopus Author ID 57193645336, SPIN-код РИНЦ 2860-9142, <https://orcid.org/0000-0003-2496-3242>

Ваниев Марат Абдурахманович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, SPIN-код РИНЦ 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

About the authors

Vladimir M. Mokhov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. Imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: tons@vstu.ru. Scopus Author ID 7003930850, RSCI SPIN-code 1337-1106, <https://orcid.org/0000-0003-2984-1877>

Denis N. Nebykov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: nervwho@gmail.com. Scopus Author ID 56146258500, RSCI SPIN-code 3061-6359, <https://orcid.org/0000-0002-5338-8569>

Alexandr O. Panov, Senior Lecturer, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. Imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: alexandropanov@gmail.com. Scopus Author ID 57193649148, RSCI SPIN-code 6669-2840, <https://orcid.org/0000-0001-7392-849X>

Anastasia V. Razvalyaeva, Assistant, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: anastasia.razvalieva@yandex.ru. Scopus Author ID 58205069200, RSCI SPIN-code 3163-1403, <https://orcid.org/0009-0004-6305-3051>

Snezhana E. Latyshova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. Imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: snezhana5@rambler.ru. Scopus Author ID 57193645336, RSCI SPIN-code 2860-9142, <https://orcid.org/0000-0003-2496-3242>

Marat A. Vaniev, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, Volgograd State Technical University (28, pr. imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, RSCI SPIN-code 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

Химия и технология органических веществ
Chemistry and technology of organic substances

УДК 541.128:13:542.91:547.211.547.214

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-36>

EDN LXJSOV



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование возможности оптимизации температурного режима восстановления катализаторов синтеза Фишера–Тропша

И.Г. Соломоник^{1,2,✉}, В.З. Мордкович^{1,2}, А.С. Горшков²

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСУМ, г. Троицк, Москва, 108840 Россия

² ООО ИНФРА, Москва, 125009 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: solomonik@tisnum.ru

Аннотация

Цели. Изучить возможность получения высокоэффективного кобальтового катализатора для синтеза Фишера–Тропша при низкотемпературной активации восстановлением в водороде непосредственно в реакторе синтеза с целью повышения общей экономической привлекательности процесса.

Методы. Восстановление цеолитсодержащего катализатора с теплопроводящей системой на базе терморасширенного графита в составе носителя с алюмооксидным связующим изучено для диапазона температур 300–400°C. Методом термопрограммированного восстановления, проводимого после восстановления при изучаемой температуре, определялась степень восстановления порошкообразного (для снятия диффузионных ограничений) катализатора. В работе использованы приборы Autosorb-1C и STA 449 F1 (Netzsch, Германия). Найденный режим активации испытан на опытной установке синтеза Фишера–Тропша в ООО «ИНФРА» (Москва, Россия).

Результаты. Представлены определенные из хроматографического анализа продуктов значения активности и селективности в синтезе Фишера–Тропша восстановленного при 325°C катализатора. Показано, что низкотемпературное (325°C) восстановление обеспечивает лучшие каталитические параметры за счет реализации большего количества закрепленных на гидратированной поверхности носителя высокодисперсных кобальт-оксидных структур, обуславливающих возникновение центров $\text{Co}^{\delta+}$ с повышенной активностью и селективностью образования углеводородов C_{5+} .

Выводы. Для исследованной каталитической системы показана возможность и желательность восстановительной активации в водороде при 325°C вместо стандартных 400°C. Это существенно повышает экономическую привлекательность процесса в целом, особенно для малотоннажных установок и в связи со снижением требований к термоустойчивости материала стального реактора.

Ключевые слова

синтез Фишера–Тропша, кобальтовый катализатор, низкотемпературное восстановление, терморасширенный графит

Поступила: 24.09.2024

Доработана: 15.10.2024

Принята в печать: 23.12.2024

Для цитирования

Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Горшков А.С. Исследование возможности оптимизации температурного режима восстановления катализаторов синтеза Фишера–Тропша. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):27–36. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-36>

RESEARCH ARTICLE

Study into optimizing the temperature regime for the reduction of Fischer–Tropsch synthesis catalysts

Igor G. Solomonik^{1,2}✉, Vladimir Z. Mordkovich^{1,2}, Andrei S. Gorshkov²

¹ NRC “Kurchatov Institute” – TISNCM, Troitsk, Moscow, 108840 Russia

² INFRA, Moscow, 125009 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: solomonik@tisnum.ru

Abstract

Objectives. The work set out to investigate the potential for developing an efficient cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis through low-temperature activation by reduction in hydrogen directly in the synthesis reactor. Such an approach could be used to enhance the overall economic viability of the process.

Methods. The reduction of a zeolite-containing catalyst with a heat-conducting system based on thermally expanded graphite in an aluminum oxide binder carrier was investigated within the temperature range of 300–400°C. The degree of reduction of the powdered catalyst (to remove diffusion restrictions) was determined by conducting temperature-programmed reduction subsequent to the reduction at the studied temperature. Autosorb-1C and STA 449 F1 (Netzsch, Germany) devices were used in this work. The identified activation mode was evaluated at a Fischer–Tropsch synthesis pilot plant at INFRA (Moscow, Russia).

Results. Activity and selectivity values of the catalyst reduced at 325°C are determined from chromatographic analysis of the products. Low-temperature (325°C) reduction is shown to provide better catalytic parameters due to the implementation of a larger number of highly dispersed cobalt-oxide structures fixed on the hydrated surface of the support, resulting in the appearance of Co^{δ+} centers with increased activity and selectivity for the formation of C₅₊ hydrocarbons.

Conclusions. The described catalytic system demonstrates the potential advantages in carrying out reductive activation in hydrogen at 325°C as opposed to the conventional 400°C. This approach markedly enhances the economic viability of the entire process, particularly for small-scale installations, due to the reduced thermal stability of the steel material reactor.

Keywords

Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalyst, low-temperature reduction, thermally expanded graphite

Submitted: 24.09.2024

Revised: 15.10.2024

Accepted: 23.12.2024

For citation

Solomonik I.G., Mordkovich V.Z., Gorshkov A.S. Study into optimizing the temperature regime for the reduction of Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):27–36. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-36>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время за десятилетия исследований и промышленной эксплуатации катализаторов для синтеза Фишера–Тропша (СФТ) надежно установлено, что их потребительские свойства зависят от множества факторов, включающих химический и фазовый состав систем (в том числе и реализующуюся пористую структуру) и условия формирования, активации и эксплуатации в процессе.

Критически важной для эффективного и экономически привлекательного получения углеводородов различного назначения является процедура восстановления, исторически проводившаяся либо на отдельной аппаратуре с последующей загрузкой рабочей системы в реактор синтеза, либо непосредственно в реакторе СФТ с индивидуальным подбором условий.

В зависимости от природы и концентрации активного металла и вида носителя варьируются температура (250–500°C) и время восстановления, объемная и линейная скорость газа и его состав (от чистого водорода до его смесей с инертным газом, CO₂, а также активация непосредственно в синтез-газе) [1–11]. Очевидно, что активация в синтез-газе может потенциально снизить (в случае достаточно высокой каталитической активности) затраты на процесс СФТ. Как отмечается в работе [12], восстановление синтез-газом способствует образованию карбидов кобальта (Co_xC, $x = 2, 3$), которые улучшают активность, превращаясь при нормальных условиях эксплуатации из карбидов в металлический кобальт с гексагональной плотноупакованной фазой кристалла (англ. — hexagonal close-packed (hcp) crystal phase) или, в иных случаях, неактивный Co_xC

блокирует активные центры металла, приводя к деактивации катализатора. Наблюдавшееся улучшение активности в значительной мере связано с увеличением количества работающих центров кобальта вследствие высокой дисперсности металла, но конверсия СО и селективность по образованию C_{5+} остаются существенно ниже, чем в присутствии катализатора, восстановленного в чистом водороде. Как найдено для модельного катализатора Co/SiO_2 с относительно слабым взаимодействием металла и носителя [13], структурные параметры ранее восстановленного в водороде кобальта практически не меняются за счет агрегирования вплоть до 500°C. При этом присутствие СО в восстанавливающем газе приводит к образованию на поверхности металла (при 300–500°C) углеродсодержащих продуктов уплотнения, уменьшающих доступность реагентов для катализа.

Высокопроизводительные катализаторы для СФТ с теплопроводящими добавками в виде чешуйчатого алюминия [14], углеродного волокна или терморасширенного графита [15–17] могут существенно отличаться друг от друга по условиям активации, которые следует разрабатывать для конкретных систем.

Сильное взаимодействие каталитически активного металла и его прекурсоров с носителями различной природы обладает рядом эффектов, в частности, обусловленных наличием необходимого для формирования гранул оксидно-алюминиевого связующего (бемита и псевдобемита) с отличающимися в силу химической структуры и из-за реализации веществ различными производителями свойствами. Как показано на примере восстановления катализаторов с теплопроводящей сетью из металлического алюминия [18], одновременно происходит восстановление водородом оксидов кобальта с возникновением металлического кобальта и неупорядоченных дефектных нестехиометрических оксидов кобальта; удаление из пористой системы реакционной воды; окисление водой разного генезиса уже восстановленного кобальта и образование бемита из алюминия, а также зависящие от температур и условий его последующие трансформации с получением в различных соотношениях протошпинельных и шпинельных кобальтсодержащих структур.

Следует отметить, что в зависимости от температуры восстановления и термообработок реализуются не только различная дисперсность избыточных относительно взаимодействия кристаллитов кобальта на соответствующем носителе, но и разные кристаллографические модификации собственно металлического кобальта. В массивных кристаллитах кобальта при низких температурах (до 25°C) превалирует

hcp фаза. До 500°C она сосуществует с кубической гранецентрированной (англ. — face centered cubic, fcc) фазой, которая стабилизируется при средних температурах порядка 200°C. Выше 500°C hcp фаза опять становится доминирующей [19]. Однако для реализующихся наночастиц кобальта в катализаторах на структуру и кристаллографическое строение промежуточных оксидов CoO влияют также и деформационные напряжения в кристаллитах, зависящие от расположения частиц на разных носителях и условий получения, т.е. от их дисперсности и химии поверхности [20, 21].

Восстановление катализаторов в водороде на ряде носителей (на оксидах кремния, алюминия и титана при 250, 300 и 350°C) [22] показало значимое отличие реализующихся состояний кобальта для разных носителей. Например, на силикагеле фаза CoO наблюдается при температурах выше 190°C. При этом, вплоть до 380°C 29% CoO остается в оксидной форме, смешанная фаза $Co^0(fcc/hcp)$ возникает после 310°C; размер кристаллитов $Co^0(hcp)$ составляет около 5 нм и их примерно 15%, а содержание фазы $Co^0(fcc)$ вдвое больше, и она доминирующая. Вплоть до восстановления при 430°C размеры кристаллитов не меняются, и отсутствует их спекание. Отмечается, что активированная при 250°C данная система обладает необходимыми каталитическими свойствами, и это позволяет существенно снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты, что особенно важно для небольших установок.

Очевидно, что с технологической точки зрения для процесса восстановления желательна минимально необходимая температура нагрева реактора, обуславливающая также требования к материалу его изготовления. В целом, восстановление каталитической системы является критичной для всего СФТ процедурой, требующей понимания фундаментальных проблем и необходимых для нормальной эксплуатации условий. Таким образом, и с прикладной, и с теоретической точки зрения интересно исследовать эту проблему для современного промышленного катализатора СФТ, например, пропиточного катализатора INFRA S2 на гранулированном носителе с высокой теплопроводностью, содержащем терморасширенный графит (ТРГ) или, синоним, пенографит [23].

Целью данного исследования являлось определение в лабораторных условиях зависимости от температуры степени восстановления катализатора СФТ с высокоэффективной вследствие эффекта перколяции теплопроводящей сетью и испытание каталитической системы с низкой температурой восстановления на опытной установке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы носитель и 20%-ный кобальтовый катализатор (одной партии выпуска) S2 на его основе, приготовленные в ООО «ИНФРА» (Россия). Исходными материалами для экструзии и при получении катализатора являлись бемит DISPERAL P2 (производства SaSol, Германия); цеолит H β Zeolyst™ CP 814C (Zeolyst, США); графит терморасширенный марки ТРГ-50/4 (НПО «УНИХИМТЕК», Россия); Co(NO $_3$) $_2$ ·6H $_2$ O (ГОСТ 4228-78¹, марки ос.ч. или ч.д.а. «без никеля», НПФ «Балтийская мануфактура», Россия). Растворы получены на основе дистиллированной воды.

Цилиндрические гранулы носителя исходного массового состава (50% DisperalP2 + 30% цеолит H β с модулем 38 + 20% ТРГ) и размером 1.5 × (2–4) мм получены экструзией, а затем пропитаны раствором нитрата кобальта и прокалены в соответствии с существующим регламентом на каталитической фабрике ООО «ИНФРА». Для нахождения корректных данных при определении степени восстановления (без осложняющего влияния диффузионных факторов) гранулы подвергались механическому размолу в агатовой ступке; при исследовании использована фракция порошка 0.2–0.4 мм. Единая проба порошка, далее используемая во всех последующих экспериментах, была термовакуумирована (350°C, 3 ч, 10 $^{-3}$ мм. рт. ст.) в кювете на приборе Autosorb-1C (Quantachrome Instruments, США). Исходный порошкообразный катализатор S2 при этом потерял 9.67% своей массы, что соответствует содержанию ~17 мас. % кобальта в изучаемом образце и сходится с величиной найденного спектрофотометрически 18 мас. % кобальта при расчетной концентрации синтезированного на свежeproкаленном носителе 20%-ного кобальтового катализатора. Эти цифры объясняются следующим образом: 100 г расчетного катализатора, содержащего 20% кобальта (по приготовлению) включает 80 г сухого носителя и 20 г Со металлического. После разложения нитрата до Со $_3$ O $_4$ эти сухие расчетные 100 г должны весить реально 107.24 г (с учетом веса оксида кобальта 27.24 г вместо 20 г Со 0). Реальный влажный катализатор потерял 9.67% своей массы, т.е. каждые 100 г изучаемого образца содержат 90.33 г идеализированного сухого катализатора с кобальтом в оксидной форме Со $_3$ O $_4$. В этих 90.33 г содержится

16.85 г Со металлического (исходя из пропорции 20 г Со на 107.24 г сухого катализатора по приготовлению). Вместе с тем, вес образца с 16.85 г кобальта изначально составлял 100 г, следовательно, концентрация металлического кобальта в исследуемом исходном катализаторе 16.85%. Таким образом, реальная концентрация кобальта в загружаемых в реактор гранулах составляет 17–18 мас. %.

Порошок катализатора активировался непосредственно в U-образной проточной ячейке прибора в условиях каталитического эксперимента (т.е. при температуре 300–400°C и соответствующем времени). Восстановление проводили водородом марки Б 6.0 (ос.ч., ТУ 2118-06-18136415-06, Московский газоперерабатывающий завод, Россия) с последующей частичной отдувкой в гелии марки «А» (ТУ 0271-135-31323949-2005, Московский газоперерабатывающий завод, Россия) от сорбированной реакционной воды и остаточного водорода. После первичного восстановления образец в кювете при вакуумировании охлаждался до 40°C. В этой же ячейке, без контакта с воздухом, проводили восстановление катализатора при объемном расходе сухого водорода (30–60) · 10 3 ч $^{-1}$ до температуры 980°C на Autosorb-1C с фиксацией кривых термопрограммированного восстановления после предварительного восстановления (ТПВ-ПВ) при заданной температуре активации.

Отметим, что для порошкообразного катализатора (в отличие от гранулированного в реакторе) обеспечивается максимально возможный уровень восстановления при данных условиях, не осложненных диффузией.

С целью фиксации именно потребления водорода, регистрация сигнала катарометра осуществлялась для осушенного газового потока, прошедшего после реакции через низкотемпературную (от –95 до –80°C) регенерируемую цеолитную ловушку. Вес образцов фиксировался до и после эксперимента. Экспериментальные данные ТПВ-ПВ обработаны в программе Origin Pro8² с вычитанием базовой линии. Количественно степень восстановления определялась из соотношения площадей суммарных эффектов в диапазоне 50–980°C катализатора S2 (полное восстановление) и после его предварительного восстановления в заданных режимах.

Для исследования систем также использован прибор комплексного термического анализа STA 449 F1 (Netzsch, Германия).

¹ ГОСТ 4228-78. Межгосударственный стандарт. Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов; 1978. [GOST 4228-78. Interstate Standard. Reagents. Sodium hydroxide. Specifications. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1978 (in Russ.).]

² <https://www.originlab.com/>. Дата обращения 23.12.2024. / Accessed December 23, 2024.

Катализатор, активированный при температуре 325°C в течение 6 ч с объемным расходом 3000 ч⁻¹ водорода в реакторе 0.5 дюйма (12 см³ гранулированного катализатора S2, насыпная плотность 0.658 г/см³), был испытан в экспериментальной установке по описанной ранее методике [24]. Полученные при тестировании данные сопоставлены с результатами при стандартном режиме активации (400°C, 3000 ч⁻¹ H₂, 1 ч). Состав синтез-газа и газообразных, а также жидких продуктов анализировали на хроматографе Кристалл-Люкс 4000М (*Мета-хром*, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена сводка данных по степеням восстановления катализаторов при различающихся температурах и времени предобработки.

Контроль воспроизводимости результатов для ряда экспериментальных точек с разными навесками образца (исходного образца катализатора S2 с нулевой степенью восстановления и восстановленных по 1 ч при 350 и 400°C), а также при обработке кривых ТПВ-ПВ с изменением параметров нулевой линии показал, что расхождение от среднего составляло не более 5%.

Потенциально возможная для данного метода незначительная неопределенность измеренных величин степени восстановления (в связи с потреблением водорода при взаимодействии со свободной поверхностью терморасширенного графита в составе катализаторов) не является критичной, т.к. сопоставляются одинаковые образцы после идентичной обработки. Диффузия металла по поверхности при отличающихся обработках хотя и может несколько менять абсолютные цифры, но не влияет на зависящую от условий эксперимента динамику степени восстановления. Следует также иметь в виду, что прямое сопоставление измеряемых степеней восстановления для гранул экструдатов и порошка некорректно вследствие необходимости учета диффузионных факторов и соответствующего пересчета. Вместе с тем, интенсивность сигнала ТПВ исходного носителя S2 после 10 ч термовакуумной обработки при 300°C значительно меньше, чем после 3 ч. Это указывает на большое первичное количество восстанавливаемых поверхностных центров и необходимость сопоставления строго идентичных образцов для нивелирования влияния свободной поверхности катализаторов.

Как следует из термогравиметрических данных, у катализаторов в токе гелия для диапазона 700–900°C наблюдаются резкие потери массы, не характерные для компонентов носителя (в том числе ТРГ). В случае гранул катализатора диаметром

1.5 мм в диапазоне температур 723–862°C эти потери составляют порядка 9.2 мас. %, а для гранул диаметром 2.5 мм в диапазоне температур 800–885°C — около 8.1 мас. %. Если принять, что все они обусловлены образованием в ходе термоллиза СО или СО₂ за счет автотермического восстановления оксидов кобальта углеродом [25], то в расчете на превращения Со₃О₄ (также и для Со₂О₃) это дает при возникновении СО₂ полную конверсию оксидов металла в Со⁰. Таким образом, практически весь нанесенный окисленный кобальт восстанавливается углеродом в этом диапазоне температур. Это значит, что в исходном катализаторе окисленный металл (в том числе в виде структур внедрения и протошпинельных образований) находится на поверхности ТРГ в виде полислоев, закрепленных на данном компоненте носителя или в достаточной близости от него, что допускает возможность высокотемпературного диффузионно-термического взаимодействия с углеродом и обуславливает эффективность теплоотвода в СФТ. Соответственно, при низких температурах вследствие сильного взаимодействия с носителем их восстановление затруднено, хотя количественная потеря степени восстановления может частично компенсироваться для катализатора в СФТ повышенной активностью высокодисперсного кобальта, расположенного на окисленном металле. Согласно данным работ [17, 25] для кристаллитов оксида кобальта на углеродной поверхности (ТРГ, нанотрубки) характерен близкий к оптимальному в СФТ по селективности C₅₊ размер частиц менее 20 нм. При этом, зафиксированное методом картирования энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и сканирующим электронным микроскопом в работе [17] количество кобальта, непосредственно контактирующего с углеродом невелико, и он (как найдено для модельного катализатора только на ТРГ), в основном, располагается на торцах углеродных пластин.

Степень восстановления слабо меняется после 1 ч обработки в диапазоне 300–350°C и возрастает лишь при 380–400°C (рис. 1 и 2). При этом количество восстанавливаемых в диапазоне температур 500–800°C закрепленных на поверхности неупорядоченных шпинельных и протошпинельных кобальтсодержащих фаз [18] меняется незначительно. При восстановлении при температуре до 350°C низкотемпературные пики от поверхностных гидратированных структур практически постоянны, а при восстановлении при 380°C, вследствие лучшего дегидратирования поверхности образуется твердый раствор СоО в Со₃О₄, который фиксируется по характерному для крупных частиц оксидов кобальта максимуму ТПВ-ПВ около 400°C.

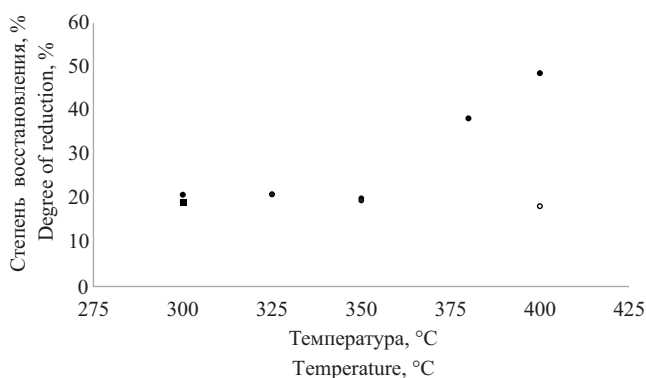


Рис. 1. Степень восстановления катализатора S2 с фракцией 0.2–0.4 мм при разных температурах и времени. Образцы предварительно термовакуумированы при 350°C, 1 ч, а затем восстановлены 1 ч (черные и белый кружки) или 4 ч (квадрат). Образец, обозначенный белым кружком, дополнительно термообработан 400°C в токе гелия 5 ч

Fig. 1. Degree of reduction of S2 catalyst (fraction of 0.2–0.4 mm) at different temperatures and reduction times. The samples were pre-annealed in vacuum at 350°C for 1 h, then reduced during 1 h (black and white circles) or 4 h (square). A white-circle sample was additionally pre-heated at 400°C in He flow for 5 h

Как следует из анализа рис. 1 и 3, увеличение времени восстановления при низкой температуре (300°C) не влияет на реализуемую степень восстановления (черные кружки и квадрат, рис. 1), а предобработка в течение 5 ч в токе инертного газа при 400°C более чем в два раза снижает (белый кружок, рис. 1) степень восстановления. Последнее обусловлено углублением взаимодействия с носителем

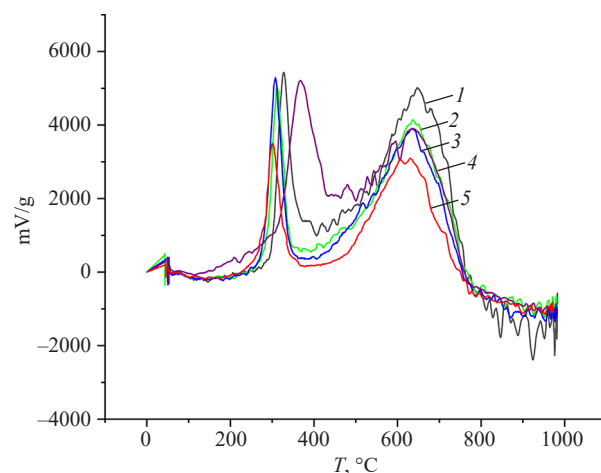


Рис. 2. Кривые ТПВ после восстановления катализатора S2 в течение 1 ч при разных температурах, °C: 1 — 300; 2 — 325; 3 — 350; 4 — 380; 5 — 400

Fig. 2. Curves of thermoprogrammed reduction (TPR) after reduction of S2 catalyst for 1 h at different temperatures, °C: 1 — 300; 2 — 325; 3 — 350; 4 — 380; 5 — 400

и возникновением невосстанавливаемых в этих условиях кобальтсодержащих структур шпинельного типа (рис. 3 и 4).

При этом величина максимума восстановления остаточных фаз Co_3O_4 до CoO также снижается (первый максимум) с ростом температуры (рис. 2). Однако, как видно из рис. 3 и 4, в случае длительного восстановления или термолиза его относительная интенсивность возрастает. Это указывает на их активное образование вследствие поверхностной диффузии как при термолизе, так и при восстановлении,

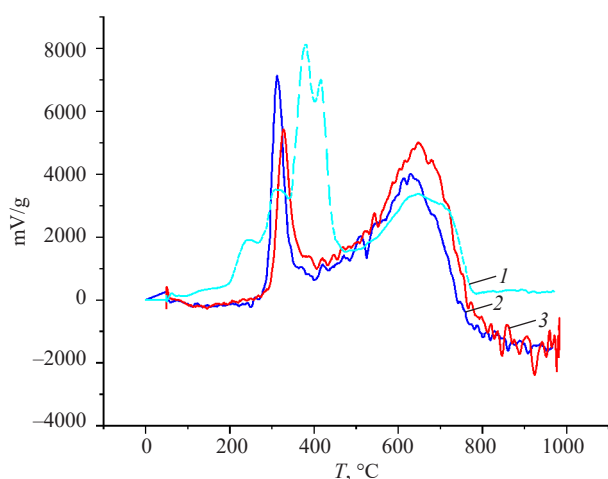


Рис. 3. Кривые ТПВ исходного катализатора S2 (1) и после предварительного восстановления катализатора при 300°C 4 ч (2) и 300°C 1 ч (3)

Fig. 3. TPR curves of the initial S2 catalyst (1) and after preliminary reduction of the catalyst at 300°C for 4 h (2) and 300°C for 1 h (3)

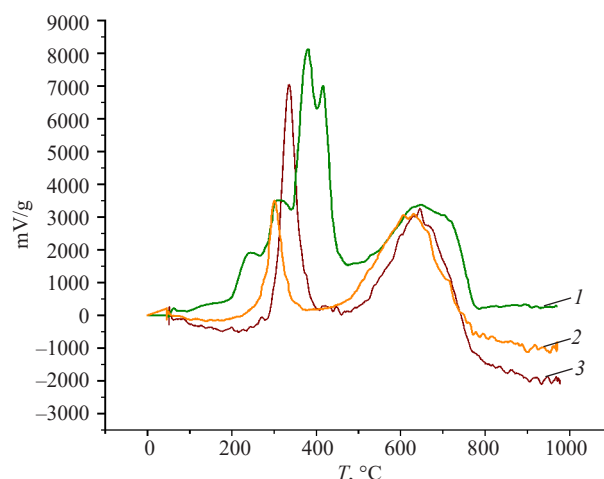


Рис. 4. Кривые ТПВ исходного катализатора S2 (1) и после предварительного термолиза катализатора при 400°C 5 ч с восстановлением при 400°C 1 ч (2) или без термолиза (3).

Fig. 4. TPR curves of the initial S2 catalyst (1) and after preliminary thermolysis of the catalyst at 400°C for 5 h with reduction at 400°C for 1 h (2) or without thermolysis (3)

Таблица. Сравнение каталитических показателей катализаторов, восстановленных при разных температурах

Table. Comparison of catalytic performance of catalysts reduced at different temperatures

Условия активации Activation Conditions	$T, ^\circ\text{C}$	Объемная скорость подачи газа, ч^{-1} Gas hourly space velocity, h^{-1}	Конверсия CO, % CO conversion, %	Селективность образования C_{5+} , % Selectivity of C_{5+} formation, %	Производительность по C_{5+} , $\text{г}/(\text{л}\cdot\text{ч})$ Productivity, C_{5+} , $\text{g}/(\text{L}\cdot\text{h})$
325°C , $3000 \text{ h}^{-1} \text{H}_2$, 6 h	242	3000	56.4	63.7	207.4
400°C , $3000 \text{ h}^{-1} \text{H}_2$, 2 h	243		53.9	54.9	173.3

а затем окислении, за счет функциональных поверхностных групп кобальтсодержащих структур. Очевидно, что восстановление неосушенным водородом с высокой влажностью будет вести к относительному уменьшению наблюдаемой степени восстановления.

Каталитическое тестирование катализатора S2 (синтез-газ $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$), восстановленного при выбранных условиях активации (325°C , $3000 \text{ ч}^{-1} \text{H}_2$, 6 ч) в односекционном трубчатом реакторе ООО «ИНФРА» типа «труба в трубе», сопоставлено с результатами для стандартных условий (400°C , $3000 \text{ ч}^{-1} \text{H}_2$, 1 ч) при равной насыпной плотности катализатора ($0.66 \text{ г}/\text{см}^3$) (табл. 1).

Данные получены в стационарных условиях после постепенного увеличения температуры и расходов синтез-газа. Это обусловлено необходимостью разработки катализатора с предотвращением перегревов, вызывающих дезактивацию как за счет агломерирования частиц кобальта, так и усиления взаимодействия с носителем.

Как видно из таблицы, самые существенные отличия наблюдаются в селективности образования углеводородов C_{5+} , которая максимальна при низкотемпературном восстановлении абсолютно идентичных исходных катализаторов при одинаковой газовой гидродинамике в реакторе.

Это хорошо согласуется с обнаруженным для катализатора S2 увеличением при низкой температуре восстановления или при длительном термоллизе содержания окисленных состояний кобальта (стейнеритные фазы) за счет взаимодействия с поверхностными гидроксидными группами. Аналогичные процессы наблюдаются и для систем с теплопроводящей сетью из металлического алюминия, а также для катализаторов без теплопроводящего компонента на носителях различной природы. Очевидно, что при первичном низкотемпературном восстановлении реализуется большое количество структур $\text{Co}^{\delta+}$, на которых селективно образуются углеводороды C_{5+} [26].

При рассмотрении динамики влияния температуры и величины первоначальной степени

восстановления на каталитические параметры следует иметь в виду, что получаемые релевантные цифры определены для данных систем после 6–7 суток разработки катализатора. Это может сопровождаться как дополнительной активацией систем (при восстановлении в синтез-газе приемлемая конверсия достигается через неделю разработки [8]), так и их дезактивацией.

Таким образом, катализатор с большей первоначальной степенью восстановления и достаточно крупными агломератами кобальта частично дезактивируется в течение СФТ за счет отложения синтезируемых высокомолекулярных углеводородов и коалесценции металла с образованием еще больших агрегатов, обладающих меньшей активностью. Для малых кристаллитов, образующихся в катализаторе S2 при низкой температуре восстановления, присуща меньшая подвижность из-за связи с поверхностью и лучшая активность как за счет реализующейся структуры, так и благодаря их большому количеству (рис. 3 и 4). Вместе с тем, для однозначности выводов необходимо определение реальных степеней восстановления систем после длительной эксплуатации и извлечения катализаторов из реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цеолитсодержащие кобальтовые катализаторы для СФТ с высокоэффективной теплопроводящей сетью на базе графита марки ТРГ исследованы методом ТПВ после предварительного восстановления водородом при $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Показано, что восстановленные при низких температурах (325°C) катализаторы, несмотря на малую степень восстановления, обладают лучшими каталитическими параметрами. Это продемонстрировано в процессе эксплуатации опытной установки СФТ ООО «ИНФРА».

Улучшение каталитических параметров систем вызвано более эффективной реализацией закрепленных на гидратированной поверхности высокодисперсных кобальт-оксидных структур,

обуславливающих возникновение в ходе реакции центров $\text{Co}^{\delta+}$ с повышенной активностью и селективностью образования углеводородов C_{5+} .

Полученные данные открывают возможность для разработки оптимизированной технологии восстановления катализаторов СФТ с применением более низких температур и с пониженными требованиями к термической стойкости применяемых материалов.

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвёрдых материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ за предоставленную возможность использования оборудования.

Acknowledgments

The work was performed using the Shared Research Facilities “Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials” at the NRC “Kurchatov Institute” – TISNCM.

Вклад авторов

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare no conflict of interest warranting disclosure in this article.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ngamcharussrivichai C., Liu X., Li X., Vitidsant T., Fujimoto K. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. *Fuel*. 2007;86(1–2):50–59. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.06.021>
2. Bechara R., Balloy D., Vanhove D. Catalytic properties of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ system for hydrocarbon synthesis. *Appl. Cat. A: Gen.* 2001;207(1–2):343–353. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00672-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00672-4)
3. Xiong H., Zhang Y., Liew K., Li J. Catalytic performance of zirconium-modified $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for Fischer–Tropsch synthesis. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2005;231(1–2):145–151. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2004.12.033>
4. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Лунин В.В. Прогнозирование активности и селективности Со-нанесенных катализаторов синтеза Фишера–Тропша, *Нефтехимия*. 2001;41(5):348–353.
5. Das T.K., Jacobs G., Patterson P.M., Conner W.A., Li J., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts. *Fuel*. 2003;82(7):805–815. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00361-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00361-7)
6. Clarkson J.S., Colley S.W. *Cobalt catalyst activation process*: Pat. WO2002083717. Publ. 24.10.2002.
7. Moen A., Nicholson D.G., Rønning M., Emerich H. *In situ* X-ray absorption spectroscopic studies at the cobalt K-edge on an Al_2O_3 -supported rhenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalyst. Comparing reductions in high and low concentration hydrogen. *J. Mater. Chem.* 1998;8(11):2533–2539. <https://doi.org/10.1039/A804261F>
8. Логинова А.Н., Михайлов М.Н., Григорьев Д.А., Сви́дерский С.А. *Способ активации кобальтового катализатора синтеза Фишера–Тропша*: пат. RU 2445161 C1. Заявка № 2010134601/04; заявл. 19.08.2010; опубл. 20.03.2012.
9. Lok K.M., West J. *High cobalt content, high cobalt surface area catalysts, preparation and use thereof*: Pat. WO-A-2006/021754. Publ. 02.03.2006.

REFERENCES

1. Ngamcharussrivichai C., Liu X., Li X., Vitidsant T., Fujimoto K. An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. *Fuel*. 2007;86(1–2):50–59. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.06.021>
2. Bechara R., Balloy D., Vanhove D. Catalytic properties of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ system for hydrocarbon synthesis. *Appl. Cat. A: Gen.* 2001;207(1–2):343–353. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00672-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00672-4)
3. Xiong H., Zhang Y., Liew K., Li J. Catalytic performance of zirconium-modified $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for Fischer–Tropsch synthesis. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2005;231(1–2):145–151. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2004.12.033>
4. Pankina G.V., Chernavskii P.A., Lermontov A.S., *et al.* Prediction of the activity and selectivity of supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Petroleum Chemistry*. 2001;41(5):319–323. [Original Russian Text: Pankina G.V., Chernavskii P.A., Lermontov A.S., Lunin V.V. Prediction of the activity and selectivity of supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Nefteximiya*. 2001;41(5):348–353 (in Russ.).]
5. Das T.K., Jacobs G., Patterson P.M., Conner W.A., Li J., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts. *Fuel*. 2003;82(7):805–815. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00361-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00361-7)
6. Clarkson J.S., Colley S.W. *Cobalt Catalyst Activation Process*: Pat. WO2002083717. Publ. 24.10.2002
7. Moen A., Nicholson D.G., Rønning M., Emerich H. *In situ* X-ray absorption spectroscopic studies at the cobalt K-edge on an Al_2O_3 -supported rhenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalyst. Comparing reductions in high and low concentration hydrogen. *J. Mater. Chem.* 1998;8(11):2533–2539. <https://doi.org/10.1039/A804261F>
8. Loginova A.N., Mikhailov M.N., Grigor'ev D.A., Sviderskii S.A. *Method of Activation of Cobalt Catalyst of Fischer–Tropsch Synthesis*: RF Pat. RU 2445161 C1. Publ. 20.03.2012 (in Russ.).

10. Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K. Reduction Behaviour for Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch Catalyst in Presence of H₂ or CO. In: *Proceedings of the World Congress on Engineering 2014*. 2014. V. II. URL: http://www.iaeng.org/publication/WCE2014/WCE2014_pp1048-1051.pdf
11. Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K. Fischer–Tropsch synthesis over unpromoted Co/γ-Al₂O₃ catalyst: Effect of activation with CO compared to H₂ on catalyst performance. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2019;14(1):35–41. <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.1.2519.35-41>
12. Shiba N.C., Liu X., Hildebrandt D., Yao Y. Effect of pre-treatment conditions on the activity and selectivity of cobalt-based catalysts for CO hydrogenation. *Reactions*. 2021;2(3):258–274. <https://doi.org/10.3390/reactions2030016>
13. Соломоник И.Г., Гоголь О.В. Влияние газовой среды и температуры на структурные характеристики и возможность агломерации кобальта в катализаторах Фишера–Тропша. *Тезисы докладов: VI Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и III Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов» (с участием стран СНГ)*. 2008. Т. 2. С. 210–211.
14. Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Ermolaev I.S., Asalieva E.Yu. Composite pelletized catalyst for higher one-pass conversion and productivity in Fischer–Tropsch process. *Res. Chem. Intermed.* 2015;41(12):9539–9550. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1978-5>
15. Ghogia A.C., Nzihou A., Serp P., Soullantica K., Pham Minh D. Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer–Tropsch synthesis: a review. *Appl. Cat. A: Gen.* 2021;609:117906. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117906>
16. Михайлова Я.В., Синева Л.В., Мордкович В.З., Свидерский С.А., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ его получения: пат. RU 2325226 С1. Заявка № 2006146573/04; заявл. 27.12.2006; опубл. 20.06.2008.
17. Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Gorshkov A., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Zholudev S., Mordkovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Appl. Cat. A: Gen.* 2020;601:117639. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117639>
18. Соломоник И.Г., Мордкович В.З. Определение условий технологически оптимизированного восстановления высокопроизводительных катализаторов синтеза Фишера–Тропша. *Катализ в промышленности*. 2024;24(3):60–70. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2024-3-60-70>
19. Sewak R., Dey C.C., Toprek D. Temperature induced phase transformation in Co. *Sci. Rep.* 2022;12(1):10054. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14302-x>
20. Santos R.V., Cabrera-Pasca G.A., Costa C.S., Bosch-Santos B., Otubo L., Pereira L.F.D., Correa B.S., Effenberger F.B., Burimova A., Freitas R.S., Carbonari A.W. Crystalline and magnetic properties of CoO nanoparticles locally investigated by using radioactive indium tracer. *Sci. Rep.* 2021;11(1):21028. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99810-y>
21. Dubos P.A., Fajoui J., Iskounen N., et al. Temperature effect on strain-induced phase transformation of cobalt. *Mat. Lett.* 2020;281:128821. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128821>
22. Shiba N.C., Yao Y., Forbes R.P., Okoye-Chine C.G., Liu X., Hildebrandt D. Role of CoO–Co nanoparticles supported on SiO₂ in Fischer–Tropsch synthesis: Evidence for enhanced CO dissociation and olefin hydrogenation. *Fuel Process. Technol.* 2021;216:106781. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106781>
9. Lok K.M., West J. *High Cobalt Content, High Cobalt Surface Area Catalysts, Preparation and Use Thereof*: Pat. WO-A-2006/021754. Publ. 02.03.2006.
10. Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K. Reduction Behaviour for Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch Catalyst in Presence of H₂ or CO. In: *Proceedings of the World Congress on Engineering 2014*. 2014. V. II. URL: http://www.iaeng.org/publication/WCE2014/WCE2014_pp1048-1051.pdf
11. Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K. Fischer–Tropsch synthesis over unpromoted Co/γ-Al₂O₃ catalyst: Effect of activation with CO compared to H₂ on catalyst performance. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2019;14(1):35–41. <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.1.2519.35-41>
12. Shiba N.C., Liu X., Hildebrandt D., Yao Y. Effect of pre-treatment conditions on the activity and selectivity of cobalt-based catalysts for CO hydrogenation. *Reactions*. 2021;2(3):258–274. <https://doi.org/10.3390/reactions2030016>
13. Solomonik I.G., Gogol' O.V. The influence of the gas environment and temperature on the structural characteristics and the possibility of cobalt agglomeration in Fischer–Tropsch catalysts. In: *Proceedings of the 6th Russian Conference with the participation of CIS countries “Scientific Foundations of the Preparation and Technology of Catalysts” and 3rd Russian Conference “Problems of Deactivation of Catalysts.”* 2008. V. 2. P. 210–211 (in Russ.).
14. Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Ermolaev I.S., Asalieva E.Yu. Composite pelletized catalyst for higher one-pass conversion and productivity in Fischer–Tropsch process. *Res. Chem. Intermed.* 2015;41(12):9539–9550. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-1978-5>
15. Ghogia A.C., Nzihou A., Serp P., Soullantica K., Pham Minh D. Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer–Tropsch synthesis: a review. *Appl. Cat. A: Gen.* 2021;609:117906. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117906>
16. Mikhailova Ya.V., Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Sviderskii S.A., Solomonik I.G., Ermolaev V.C. *Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis and the Method of its Preparation*: RF Pat. RU 2325226 C1. Publ. 20.06.2008 (in Russ.).
17. Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S., Solomonik I., Gryaznov K., Pushina E., Kulchakovskaya E., Gorshkov A., Kulnitskiy B., Ovsyannikov D., Zholudev S., Mordkovich V. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Appl. Cat. A: Gen.* 2020;601:117639. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117639>
18. Solomonik I.G., Mordkovich V.Z. Determination of the conditions of technologically optimized reduction of high-performance Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Kataliz v promyshlennosti*. 2024;24(3):60–70 (in Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2024-3-60-70>
19. Sewak R., Dey C.C., Toprek D. Temperature induced phase transformation in Co. *Sci. Rep.* 2022;12(1):10054. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14302-x>
20. Santos R.V., Cabrera-Pasca G.A., Costa C.S., Bosch-Santos B., Otubo L., Pereira L.F.D., Correa B.S., Effenberger F.B., Burimova A., Freitas R.S., Carbonari A.W. Crystalline and magnetic properties of CoO nanoparticles locally investigated by using radioactive indium tracer. *Sci. Rep.* 2021;11(1):21028. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99810-y>
21. Dubos P.A., Fajoui J., Iskounen N., et al. Temperature effect on strain-induced phase transformation of cobalt. *Mat. Lett.* 2020;281:128821. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128821>

23. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синичкина С.Г. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша и способ получения этого катализатора: пат. RU 2685437 С2. Заявка № 2017118372; заявл. 26.05.2017; опубл. 18.04.2019.
24. Ermolaev V.S., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z., Tretyakov V.F. Laboratory and pilot plant fixed-bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis: Mathematical modeling and experimental investigation. *Chem. Eng. Sci.* 2015;138:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.036>
25. LÜ J., Huang C., Bai S., Jiang Y., Li Z. Thermal decomposition and cobalt species transformation of carbon nanotubes supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *J. Nat. Gas Chem.* 2012;21(1):37–42. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60330-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60330-7)
26. Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Preparation of Raney Cobalt and Identification of Surface Structures Responsible for Catalytic Activity in Fischer–Tropsch Process. *Appl. Res.* 2023;2:e202200029. <https://doi.org/10.1002/appl.202200029>
22. Shiba N.C., Yao Y., Forbes R.P., Okoye-Chine C.G., Liu X., Hildebrandt D. Role of CoO–Co nanoparticles supported on SiO₂ in Fischer–Tropsch synthesis: Evidence for enhanced CO dissociation and olefin hydrogenation. *Fuel Process. Technol.* 2021;216:106781. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106781>
23. Mordkovich V.Z., Sineva L.V., Kulchakovskaya E.V., Asaliev E.Y., Gryaznov K.O., Sinichkina S.G. *Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis and Method of its Preparation*: RF Pat. RU 2685437 C2. Publ. 18.04.2019 (in Russ.).
24. Ermolaev V.S., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z., Tretyakov V.F. Laboratory and pilot plant fixed-bed reactors for Fischer–Tropsch synthesis: Mathematical modeling and experimental investigation. *Chem. Eng. Sci.* 2015;138:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.036>
25. LÜ J., Huang C., Bai S., Jiang Y., Li Z. Thermal decomposition and cobalt species transformation of carbon nanotubes supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *J. Nat. Gas Chem.* 2012;21(1):37–42. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60330-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60330-7)
26. Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Preparation of Raney Cobalt and Identification of Surface Structures Responsible for Catalytic Activity in Fischer–Tropsch Process. *Appl. Res.* 2023;2:e202200029. <https://doi.org/10.1002/appl.202200029>

Об авторах

Соломоник Игорь Григорьевич, к.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория новых химических технологий, отделение углеродных наноструктур, ФГБУН «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», НИЦ «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСЧУМ) (108840, Россия, Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а). E-mail: solomonik@tisnum.ru. Scopus Author ID 57191762433, SPIN-код РИНЦ 1370-1485, <https://orcid.org/0000-0003-0628-6073>

Мордкович Владимир Зальманович, д.х.н., заместитель директора по научной работе, ФГБУН «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», НИЦ «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСЧУМ) (108840, Россия, Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а). E-mail: mordkovich@tisnum.ru. Scopus Author ID 7005798833, ResearcherID L-2077-2013, ResearcherID J-7201-2015, SPIN-код РИНЦ 1626-7370, <https://orcid.org/0000-0002-9553-7657>

Горшков Андрей Сергеевич, ведущий инженер, ООО «ИНФРА», (108841, Россия, Москва, г. Троицк, ул. Промышленная, д. 2Б, стр. 1, к. 3). E-mail: gorshkov@infratechnology.com. Scopus Author ID 57216969878, <https://orcid.org/0000-0001-6521-8682>

About the authors

Igor G. Solomonik, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of New Chemical Technologies, Department of Carbon Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Center “Kurchatov Institute” (7a, Tsentralnaya ul., Troitsk, Moscow, 108840, Russia). E-mail: solomonik@tisnum.ru. Scopus Author ID 57191762433, RSCI SPIN-code 1370-1485, <https://orcid.org/0000-0003-0628-6073>

Vladimir Z. Mordkovich, Dr. Sci. (Chem.), Research Deputy Director, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Center “Kurchatov Institute” (7a, Tsentralnaya ul., Troitsk, Moscow, 108840, Russia). E-mail: mordkovich@tisnum.ru. Scopus Author ID 7005798833, ResearcherID L-2077-2013, ResearcherID J-7201-2015, RSCI SPIN-code 1626-7370, <https://orcid.org/0000-0002-9553-7657>

Andrey S. Gorshkov, Leading Engineer, INFRA, (2 B-1/3, Promyshlennaya ul., Troitsk, Moscow, 108841, Russia). E-mail: gorshkov@infratechnology.com. Scopus Author ID 57216969878, <https://orcid.org/0000-0001-6521-8682>

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers and polymeric composites

УДК 544.02

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-37-46>

EDN NZKCWQ



RESEARCH ARTICLE

The influence of halogen-containing modifier on the thermo-oxidative stability of styrene–butadiene–styrene triblock copolymers

Irina S. Almatova¹, Ksenia V. Sukhareva^{1,2,✉}, Lyudmila R. Lyusova³, Svetlana G. Karpova², Tatyana V. Monakhova², Natalya O. Belyaeva¹

¹ Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, 117997 Russia

² N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

³ MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

✉ Автор для переписки, e-mail: Sukhareva.KV@rea.ru

Abstract

Objectives. Elastomeric materials based on styrene–butadiene–styrene (SBS) triblock copolymers occupy approximately three-quarters of the global thermoplastic elastomer market; in the Russian elastomer market, their share exceeds 80%. Their primary applications include the production of shoe sole materials, anticorrosion coatings, waterproofing, and roofing mastics. The predominant form of degradation of such rubber products, which occurs in the presence of heat and oxygen, is known as thermal-oxidative aging. However, the creation of new functional materials based on modified styrene–butadiene block copolymers will enable the development of materials with enhanced resistance to thermal-oxidative degradation. Chlorinated paraffins, comprising a constituent mixture of polychlorinated *n*-alkanes, can be applied as halogen-containing modifiers for thermoplastic elastomers to enhance their strength and thermal properties. The aim of the present study is to create climate-resistant elastomeric composite materials based on modified SBS triblock copolymers and investigate the influence of a low molecular weight polychlorinated *n*-alkane modifier (chlorinated paraffin) on their thermal-oxidative stability.

Methods. Composite materials based on the SBS triblock copolymers with various amounts of chlorinated paraffin were prepared using the solution blending method. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to analyze the impact of the amount of added modifier on the kinetics of thermal-oxidative degradation. The molecular mobility of the elastomers following thermal-oxidation was studied using the paramagnetic probe method to determine the correlation time that characterizes the rotational mobility of the probe in the elastomer matrix. The strength characteristics of the modified elastomer were investigated using a universal testing machine. The kinetics of the thermal-oxidative process were studied using the manometric solid-phase oxidation method.

Results. The results show that oxidation of SBS thermoplastic elastomers occurs mainly in the butadiene blocks. The degradation of unmodified elastomers is caused by chemical bond breakage reactions in the macromolecules. However, due to the sensitivity of double bonds in the polybutadiene segment of SBS, this thermoplastic elastomer is susceptible to light, ozone, and heat.

Conclusions. The multifunctional effect of the halogen-containing modifier on the elastomer leads to increased thermal-oxidative stability of the SBS triblock copolymer thermoplastic elastomer.

Keywords

thermal oxidation, styrene–butadiene–styrene triblock copolymer, modification, polychlorinated *n*-alkanes (chlorinated paraffin), solid-phase oxidation, electron paramagnetic resonance, FTIR spectroscopy

Submitted: 05.06.2024

Revised: 28.10.2024

Accepted: 24.12.2024

For citation

Almatova I.S., Sukhareva K.V., Lyusova L.R., Karpova S.G., Monakhova T.V., Belyaeva N.O. The influence of halogen-containing modifier on the thermo-oxidative stability of styrene–butadiene–styrene triblock copolymers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):37–46. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-37-46>

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Влияние галогеносодержащих модификаторов на термоокислительную стабильность стирол–бутадиен–стирольных триблок-сополимеров

И.С. Алматова¹, К.В. Сухарева^{1,2,✉}, Л.Р. Люсова³, С.Г. Карпова², Т.В. Монахова², Н.О. Беляева¹

¹ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, 117997 Россия

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Российская академия наук, Москва, 119334 Россия

³ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

✉ Corresponding author; e-mail: Sukhareva.KV@rea.ru

Аннотация

Цели. Эластомерные материалы на основе триблок-сополимеров стирола–бутадиена–стирола (СБС) занимают примерно три четверти мирового рынка термопластичных эластомеров, а их доля превышает 80% на российском рынке эластомеров. К сферам их применения относятся производства обувных подошв, антикоррозионных покрытий, гидроизоляционных и кровельных мастик. Резиновые изделия подвержены в разной степени повреждению в результате нагрева и воздействия кислорода. Старение эластомерных изделий в присутствии тепла и кислорода известно как термоокислительное старение, является преобладающим методом старения данных материалов. Создание новых функциональных материалов на основе модифицированных блок-сополимеров стирола и бутадиена позволит разработать материалы с повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции. Хлорированные парафины представляют собой сложную смесь полихлорированных *n*-алканов и могут быть применены в качестве галогенсодержащих модификаторов термопластичных эластомеров для повышения их прочностных и термических свойств. Цель работы — создать климатически стойкие эластомерные композиционные материалы на основе модифицированных триблок-сополимеров СБС и исследовать влияние модификатора низкомолекулярного полихлорированного *n*-алкана (хлорпарафина) на термоокислительную стабильность триблок-сополимера СБС.

Методы. Методом растворного смешения получены композиционные материалы на основе триблок-сополимера СБС с различным количеством хлорпарафина. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье была использована для анализа влияния количества добавленного модификатора на кинетику термоокислительной деструкции. Молекулярную подвижность эластомеров после термоокисления изучали методом парамагнитного зонда, определяя время корреляции, характеризующее вращательную подвижность зонда в матрице эластомера. Прочностные характеристики модифицированного эластомера исследовали на универсальной испытательной машине. Кинетику термоокислительного процесса изучали методом манометрического твердофазного окисления.

Результаты. Результаты показывают, что окисление термопластичных эластомеров СБС происходит преимущественно в бутадиеновых блоках. Деструкция немодифицированных эластомеров вызвана реакциями разрыва химических связей в макромолекулах. Из-за чувствительности двойных связей в полибутадиеновом сегменте СБС данный термопластичный эластомер чувствителен к воздействию света, озона и тепла.

Выводы. Галогенсодержащий модификатор оказывает многофункциональное воздействие на эластомер, повышая термоокислительную стабильность триблок-сополимера термопластичного эластомера СБС.

Ключевые слова

термическое окисление, стирол–бутадиен–стирольный триблок-сополимер, модификация, полихлорированные *n*-алканы (хлорпарафин), твердофазное окисление, электронный парамагнитный резонанс, ИК-Фурье спектроскопия

Поступила: 05.06.2024
Доработана: 28.10.2024
Принята в печать: 24.12.2024

Для цитирования

Almatova I.S., Sukhareva K.V., Lyusova L.R., Karpova S.G., Monakhova T.V., Belyaeva N.O. The influence of halogen-containing modifier on the thermo-oxidative stability of styrene–butadiene–styrene triblock copolymers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):37–46. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-37-46>

INTRODUCTION

Significant expanded areas of application for elastomeric composite materials and products based on styrene–butadiene–styrene (SBS) indicates increased attention to this type of material. Thermoplastic elastomers are of great interest due to the possibility of purposeful combination of the physicochemical properties of the original elastomers. SBS triblock copolymer, which shares many characteristics with styrene–butadiene rubber, is the most widely used thermoplastic elastomer worldwide. However, SBS exhibits weak thermal oxidation stability, restricting its processing to temperatures up to 80°C [1, 2]. The unsaturation of the polymer indicates the presence of a double carbon–carbon bond $\text{C}=\text{C}$ in its main chain, making it vulnerable to oxygen in the surrounding environment. The aging of composite elastomeric products as a result of oxidative degradation, leads to a deterioration in their physical and mechanical properties, including fatigue characteristics, which directly affects the lifespan of such products. The production of SBS is continuously expanding and has become an important part of the petrochemical industry. Similar to butadiene rubbers, the double bonds in the polybutadiene segment of SBS are sensitive to light, heat, and oxidation. This susceptibility leads to yellowing, crosslinking, and hardening, which can adversely affect its performance [3]. Elastomers are significantly influenced by environmental factors such as temperature, radiation, oxygen, ozone, ultraviolet radiation, humidity, etc. [4]. Thermal oxidation due to exposure of the material to heat in the presence of air, which has a substantial impact on the lifespan of such products, involves the combined effects of thermal energy and atmospheric oxygen on the elastomer.

While butadiene polymers and copolymers experience both scission and crosslinking during thermal oxidation, scission slightly predominates. Although research on their degradation remains limited, degradation processes in SBS triblock copolymers are known to occur in both the polystyrene and elastomer phases. The elastomer phase is more susceptible to degradation due to its low triglyceride level, which enhances oxygen permeability [5]. Research into the impact of thermo-oxidative aging on SBS structure reveals thermo-oxidative aging to be a critical factor leading to structural damage and performance deterioration in SBS [6–8]. Understanding the type and quantity of oxygen-containing groups in aged SBS under various conditions is essential for reconstructing the SBS molecule. While several studies have qualitatively analyzed the structure and properties of aged SBS, quantitative results are rarely reported. Wang *et al.* used Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) to study SBS thermal oxidation involving the emergence

of polar hydroxyl and carbonyl groups to reveal that the 1,4-polybutadiene portion degrades more easily than the 1,2-polybutadiene portion [9]. Munteanu *et al.* examined the thermo-oxidative behavior of SBS with different structures and detected hydroxyl and carboxyl groups on the molecular chain through FTIR [10]. Singh *et al.*, who used dynamic contact angle, FTIR spectrometry, and scanning electron microscopy to investigate changes in SBS following ultraviolet irradiation, propose a photo-oxidation aging mechanism [11]. Prasad *et al.* analyzed SBS aging after dissolution in various solvents using ^{13}C nuclear magnetic resonance to identify epoxides and alcohols as photoproducts [12]. The effects of aging on rubber materials can manifest as increased hardness [13], reduced surface energy, and decreased surface roughness [14].

Over the past 50 years, significant elaborations have been made to increase the oxidative resistance of elastomers by studying the causes and consequences of their degradation when exposed to oxygen and ozone in the air. Resistance to thermo-oxidative degradation is a critical criterion for rubber products used in outdoor applications. The degradation of rubber is well known to result from its reaction with molecular oxygen. This reaction can be mitigated by reducing the number of double bonds or by introducing functional groups that can deactivate these bonds. A described method for modifying SBS with maleic anhydride (MAH) involves an increase in the induction temperature and oxidation time of SBS-g-MAH compared to pure SBS due to the reduction of double bonds and $\alpha\text{-H}$ in the polybutadiene segment. This suggests that the thermo-oxidative stability of SBS-g-MAH is superior to that of SBS in polymer-modified asphalt applications.

Previously, the enhancement of flame resistance in highly flammable SBS was investigated through chemical modification with phosphorus-containing substances [15]. It was found that phosphorus-modified SBS undergoes charring, which correlates with the reduced flammability of the modified elastomer. The resistance of polymer composites to ultraviolet radiation is typically improved by introducing antioxidants [16] and ultraviolet absorber/ultraviolet stabilizers into the polymer matrix [17]. However, due to the tendency of such additives to migrate to the polymer surface, only short-term protection is provided. Currently, chemical modification of elastomers with organic halogen-containing (primarily chlorine-containing) compounds is widely researched and implemented. Chlorinated rubbers are used to produce elastomeric materials offering a wide range of desirable properties, including heat-, flame-, gasoline-, oil-, and ozone resistance, as well as resistance to aggressive environments, nonflammability, high strength, and gas impermeability [18]. The introduction

of polar groups can also be used to enhance resistance to oil, ozone, flame, and solvents [19]. In order to increase the physical properties of rubbers to satisfy the growing demand for materials offering specific properties for extreme conditions, chemical modification of polymers becomes a crucial factor [20]. The halogenation of thermoplastic elastomers represents a convenient means to increase their compatibility with polar polymers, providing versatile curing possibilities that enhance adhesion, resistance to aging, and chemical resistance.

MATERIALS AND METHODS

A radial SBS (SBS R 3000A grade) triblock copolymer supplied by *Sibur*, Russia, having a styrene/butadiene ratio of 30 : 70 and melt mass-flow rate <1 g/10 min (200°C, 5 kg), was used as the polymer matrix. SBS R 3000A is widely used for modifying bitumen, plastics, rubber products, and protective coatings.

Industrial chlorinated paraffins (CPs) are constituent mixtures of polychlorinated *n*-alkanes that vary in chain length and degree of chlorination. Technical CP mixtures (CP-66T) obtained from *Kaustik*, Volgograd, Russia, which contain 69.5 ± 0.1 wt % chlorine, appear as a yellow-tinged, partly clotted powder. CPs produced by chlorinating alkane mixtures are used in complex products having thousands of homologs and congeners. CP-66T, which typically has one chlorine that can be changed to almost every carbon atom, is classified as a long-chain chlorinated paraffin. The mean carbon formula of CP ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) reveals the approximate average number of chlorine and hydrogen atoms per carbon atom; accordingly, 1 g of CP contains 0.695 g of chlorine.

SBS/CP composites were prepared by incorporating various amounts (2, 5, 10, 15, and 20 g per 100 g of resin (phr)) of chlorinated paraffin using the solution blending compounding method according to the formulation in the table. After casting the SBS/CP solutions into glass Petri dishes, the solvent was evaporated at room temperature of $22 \pm 2^\circ\text{C}$ until a constant weight was obtained.

A sample of 0.5 g dried SBS/CP was dissolved in a beaker including 50 mL of toluene at room temperature $22 \pm 2^\circ\text{C}$ over a period of 3 days. The solution concentration was adjusted to contain 1% solution (w/v). The sample for measurement of the Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) spectroscopy was prepared as follows. A transparent thin film of raw SBS and SBS/CP was made on a transparent KBr window with dimension of $20 \times 20 \times 3$ mm (width $\times$ length $\times$ thickness) by coating from 1% solution. The solution (0.2 mL) was dropped and coated thinly on a KBr window using a glass capillary. A sample coating on a KBr window was maintained to evaporate toluene in

Table. Formulation of chlorinated paraffin and thermoplastic elastomer solutions, mass parts per 100 mass parts of SBS (phr) and wt %

Copolymer	SBS	CP	Toluene	Total
SBS-0, phr	100	0	695	795
wt %	12.58	0	87.42	100
SBS-2, phr	100	2	695	797
wt %	12.55	0.25	87.20	100
SBS-5, phr	100	5	695	800
wt %	12.50	0.62	86.88	100
SBS-10, phr	100	10	695	805
wt %	12.42	1.24	86.34	100
SBS-15, phr	100	15	695	810
wt %	12.35	1.85	85.80	100
SBS-20, phr	100	20	695	815
wt %	12.27	2.45	85.28	100

a dark at room temperature for 5 days. Thermal oxidation was performed on transparent thin films of the original SBS and modified SBS samples, applied to a KBr optical window, and then thermostated for 120 h at a temperature of 70°C .

The chemical composition of the samples was analyzed using FTIR with a Lumos FTIR microscope (*Bruker*, Germany). Spectra were recorded at a temperature of $22 \pm 2^\circ\text{C}$ in the wavenumber range of $4600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. The spectra were processed using Bruker OPUS software. Transmission FTIR can be used to study rubber oxidation due to its high sensitivity to carbonyl groups.

Electron paramagnetic resonance (ESR) spectra were obtained using a EMX spectrometer (*Bruker*, Germany) with 100 kHz magnetic field modulation. The experiment was conducted at 22°C at a modulation amplitude of <0.5 G, microwave power of 2.1 mW, sweep width of 100 G, and 1,024 recorded points. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) chosen as a spin probe had a radical concentration not exceeding $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. TEMPO introduced into the sample at 30°C was initially in the vapor phase. ESR spectral data were obtained without saturation, verified by the signal intensity dependence on the microwave field power. The probe rotation correlation time τ_c was determined using the equation involving the width of the low-field spectral component (ΔH_{+1}) and intensities of high/low-field components ($I_{\pm 1}$):

$$\tau_c = \Delta H_{+1} \times [(I_{+1}/I_{-1})^{0.5} - 1] \times 6.65 \times 10^{-10} \text{ (s)}.$$

Data were mathematically processed using WINESR and SIMFONIA (*Bruker*, Germany) software.

The influence of the amount of chlorinated paraffin introduced into the SBS thermoplastic elastomer matrix on the kinetics of thermo-oxidation of the samples was studied using the manometric solid-phase oxidation method for determining the resistance of elastomers to the impact of oxygen at elevated temperatures. Since the oxidation reaction is always accompanied by the absorption of oxygen from the surrounding medium of the oxidizing substance, the oxidation process can be recorded by measuring the amount of oxygen absorbed by the elastomer. In this case, the oxidation rate was determined by the amount of captured oxygen using a manometric device. Rubber oxidation was conducted in the temperature range of $120^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ and $p(\text{O}_2) = 500$ torr. Solid KOH was used to absorb volatile oxidation products. The experiment was carried out for 400 min. The sample weight was 0.1 ± 0.001 g.

The tests for determining the elastic-strength properties were conducted on a Tinius Olsen universal testing machine (USA) designed for axial tensile testing in accordance with GOST 270-75¹. Samples were prepared in the form of rectangular blades with dimensions of 100×10 mm; the length of the working section was 60 mm. The blade breakage speed was 50 mm/min. Each data point was confirmed by five measurements.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 present the FTIR spectra of the received SBS (SBS-0) and SBS/CP blends with different chlorinated paraffin amount (SBS-2, SBS-5, SBS-10, SBS-15, SBS-20).

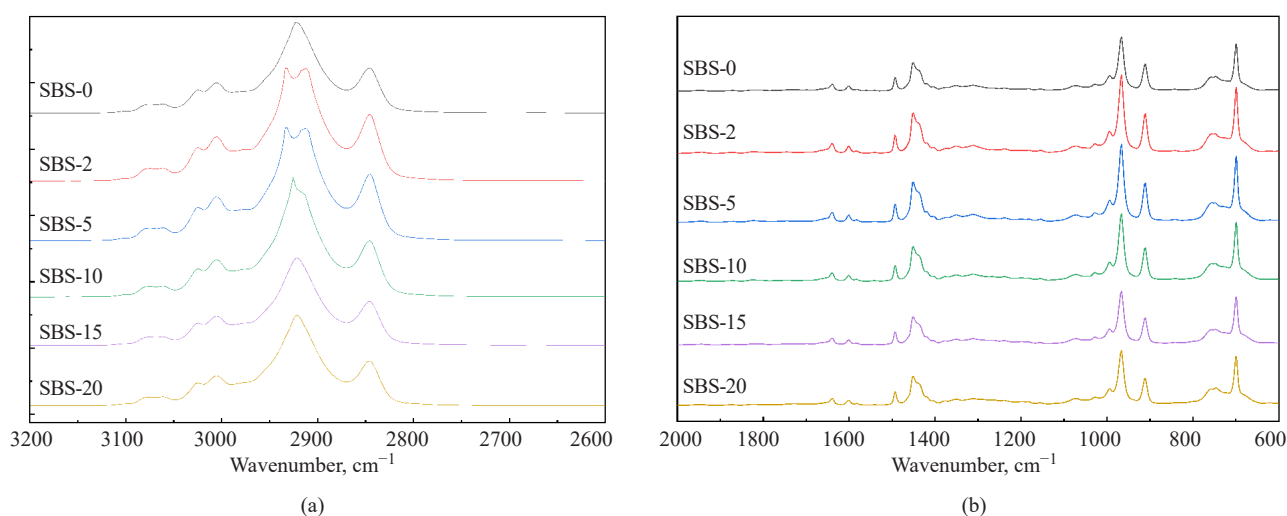


Fig. 1. FTIR spectra of SBS-0, SBS-2, SBS-5, SBS-10, SBS-15, and SBS-20: (a) in the wavelength range $3200\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, (b) in the wavelength range $2000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$

The FTIR spectra of SBS triblock copolymers with different chlorinated paraffin contents clearly show the following absorption bands: 699 cm^{-1} (styrene block vibrations), 730 cm^{-1} (*cis*-1,4-polybutadiene vibrations), 910 cm^{-1} (vinyl bonds vibrations), and 965 cm^{-1} (*trans*-1,4-polybutadiene vibrations). The absorption intensity at 699 cm^{-1} , which remained constant during sample oxidation, was used as an internal standard for quantitative calculations of the degree of oxidation. The kinetics of carbonyl group accumulation, represented as the ratio of the optical absorption bands at 1731 cm^{-1} and 699 cm^{-1} over the thermostation time, is indicated in Fig. 2.

Transmission FTIR was successfully used to study the oxidation of rubber due to the high sensitivity of the carbonyl groups. The kinetics of oxidation of the original SBS sample and SBS with various amounts of chlorinated paraffin were studied using FTIR spectroscopy (transmission mode) (Fig. 3).

Thermal oxidation of unsaturated elastomers follows an autocatalytic free radical chain reaction. Consequently, the progression of oxidation can be tracked by the enhance in oxygen-containing functional groups, such as carbonyls ($\text{C}=\text{O}$). Here, the absorption intensity of the carbonyl stretching vibration at 1731 cm^{-1} is used as an indicator of the degree of oxidation [21].

The ESR spectra of radical probes in SBS-0, SBS-2, and SBS-20 samples before and after 120 h of thermo-oxidation are indicated in Fig. 4, while the correlation time dependencies for the samples over the oxidation period are exposed in Fig. 5.

According to molecular dynamics data, the introduction of more than 10% chlorinated paraffin

¹ GOST 270-75. Interstate Standard. Rubber. Method of the determination elastic and tensile stress-strain properties. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1978 (in Russ.).

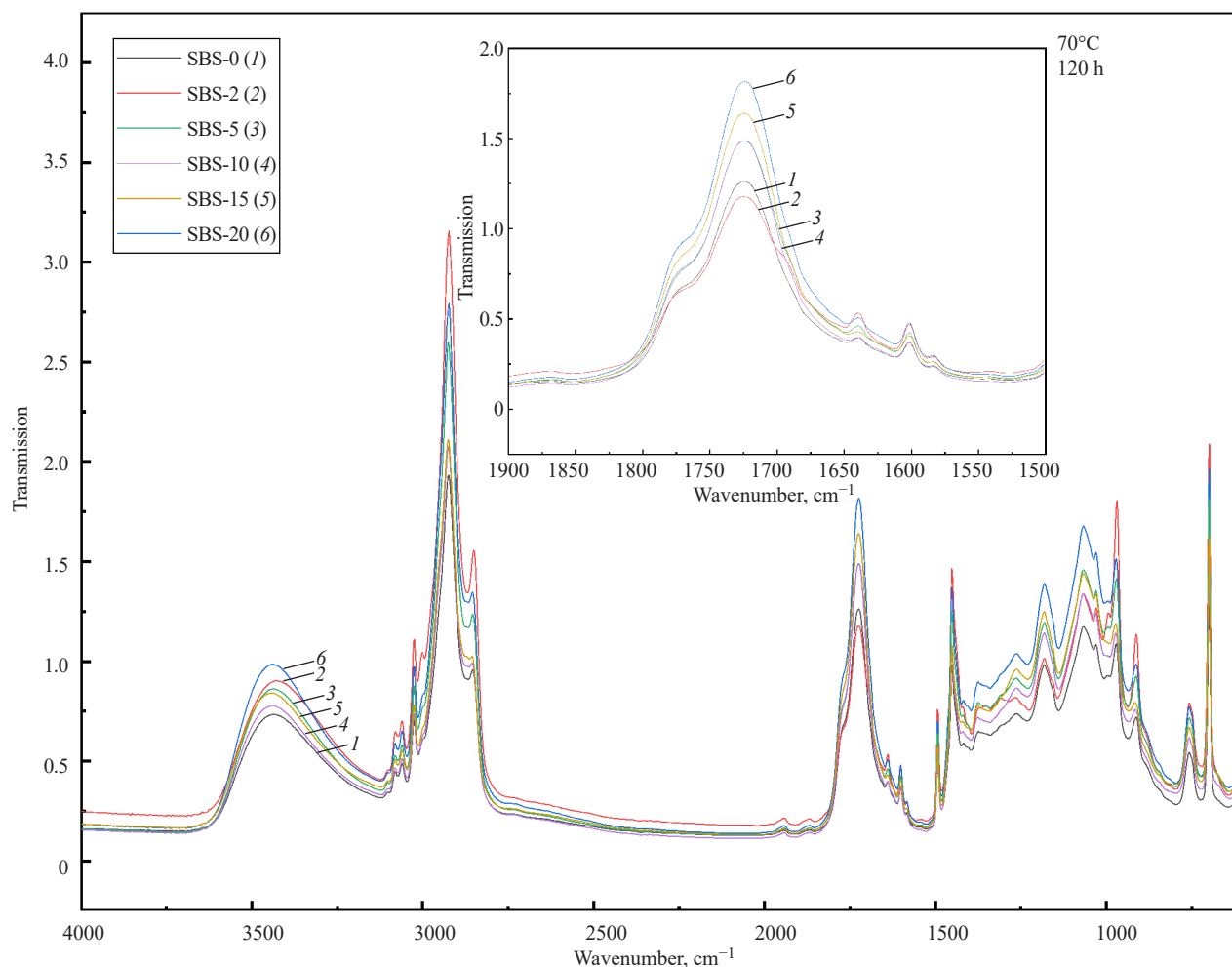


Fig. 2. FTIR spectra of SBS-0, SBS-2, SBS-5, SBS-10, SBS-15, and SBS-20 after 120 h of thermo-oxidation (70°C) in the wavelength range 4000–600 cm^{-1}

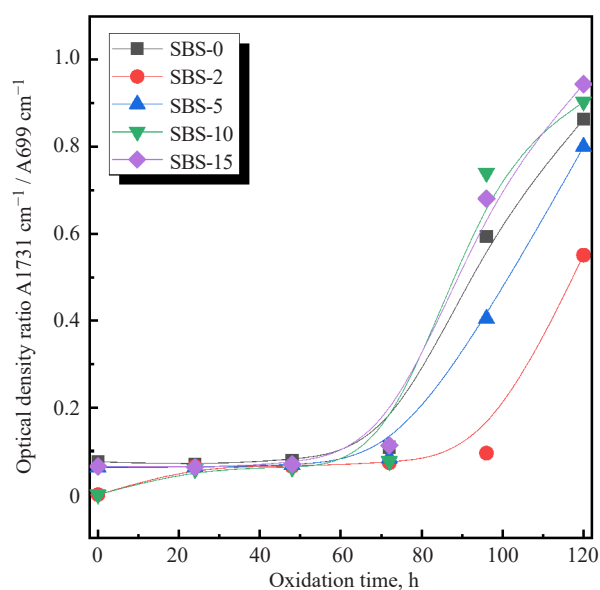


Fig. 3. Dependence of ratio between integrated absorbance values of bands at 1731 cm^{-1} and 699 cm^{-1} on the oxidation time

into the SBS matrix increases the correlation time of the radical probe, thereby reducing the segmental mobility of the elastomer chains. This indicates that chlorinated paraffins do not act as plasticizers in the mixture, since plasticizers typically increase the molecular mobility of elastomers. The unified approach presented in the literature suggests that lower molecular mobility in elastomers due to reduced intermolecular interactions results in higher thermal and thermo-oxidative stability. This approach is valid only for SBS-2 and SBS-5 samples, where the initial correlation time of the radical probe increases compared to the original SBS; according to FTIR spectroscopy, this indicates reduced molecular mobility and enhanced thermo-oxidative stability. The introduction of more than 5% chlorinated paraffin significantly increases the initial correlation time, including an extreme rise after 96 h of oxidation, which indicates further reduced molecular mobility during active oxidation. SBS-0, SBS-2, and SBS-5 samples do not exhibit a sharp increase in correlation

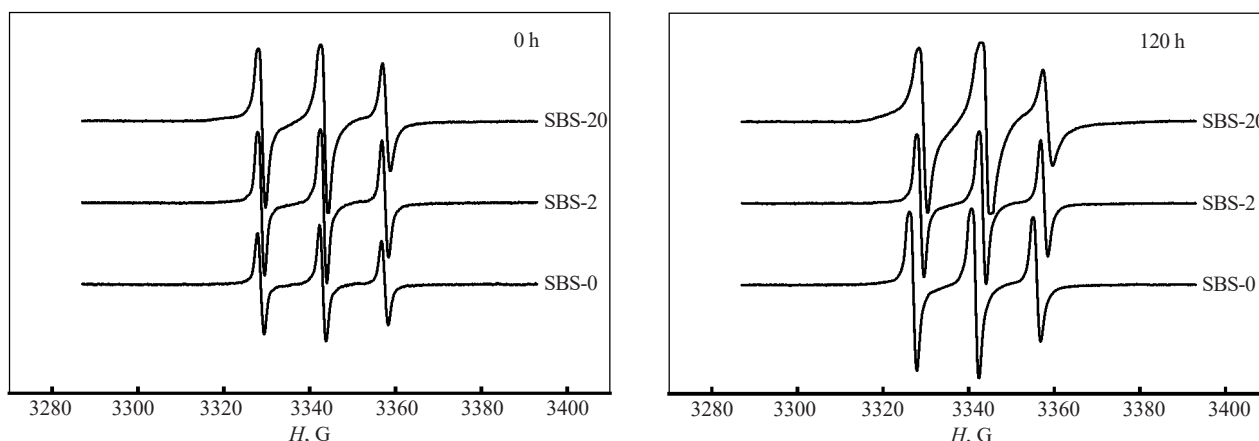


Fig. 4. ESR spectra of the spin probe incorporated in SBS-0, SBS-2, and SBS-20 before and after 120 h of thermal oxidation

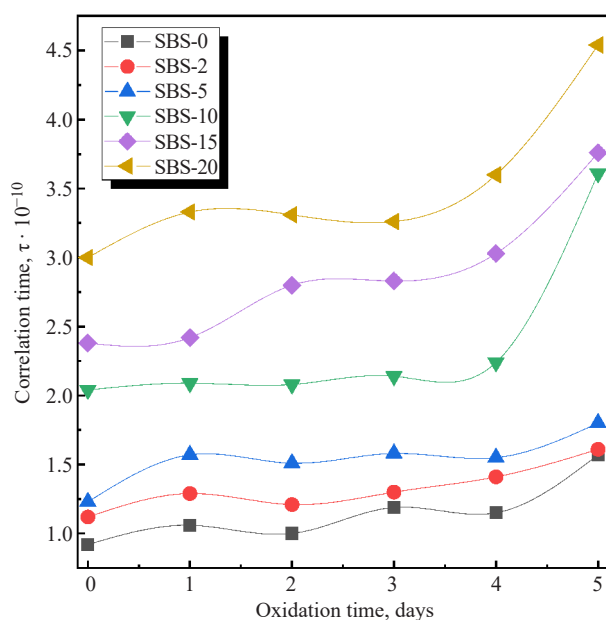


Fig. 5. Dependence of the rotational correlation times of TEMPO spin probe in SBS-0, SBS-2, SBS-5, SBS-10, SBS-15, and SBS-20 on the oxidation time

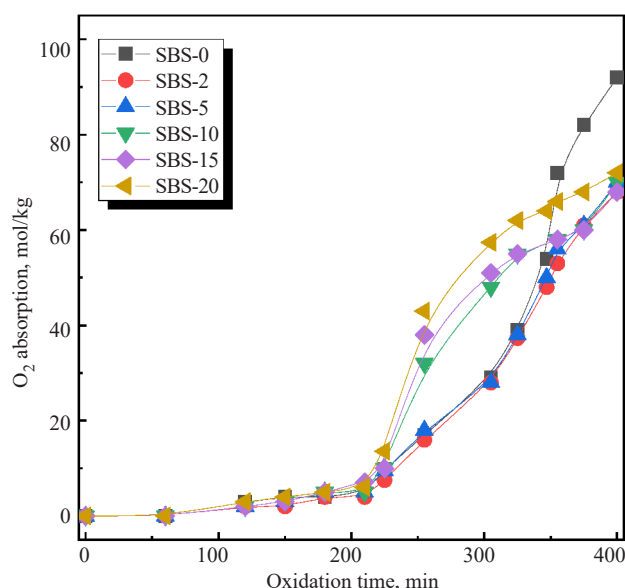


Fig. 6. Oxygen absorption kinetic curves for as-received SBS (SBS-0) and SBS with different chlorinated paraffins amounts (SBS-2, SBS-5, SBS-10, SBS-15, and SBS-20) at temperature 120°C and oxygen pressure 500 torr

time after 96 h of thermo-oxidation. Correlation time is defined as the time required for a molecule to rotate by one radian. The EPR spectrum of the nitroxide radical provides information about the nature of its microenvironment. Introducing nitroxide radicals into the studied systems allows the aggregation parameters and dynamics of these processes to be examined using ESR. Kinetic curves of oxygen absorption by the original SBS thermoplastic elastomer and SBS samples with different chlorinated paraffin contents at 120°C are shown in Fig. 6.

According to analysis of the oxygen absorption time dependence for modified SBS samples with different amounts of the modifier and the received SBS

sample, all samples exhibit high hermos-oxidative stability during the initial oxidation stage (up to 200 min) at a low initial oxidation rate. The induction time for oxidation is the same for all samples. A sharp acceleration in the oxidation process observed in samples with 10, 15, and 20 wt % chlorinated paraffin after 200 min is due to a rapid increase in oxygen absorption by the elastomers. During this oxidation stage, the oxygen absorption rate can be reduced by introducing 2 wt % of chlorinated paraffin to enhance hermos-oxidative stability. Various studies suggest that low-molecular-weight additives that transfer free valence during co-oxidation with the elastomer can be used to inhibit oxidation.

In SBS samples with 10, 15, and 20% chlorinated paraffin, a heterogeneous system forms in which modifier molecule aggregates act as inclusion phases to offer a more developed surface than tightly packed polymer chains. Aggregation of modifier molecules at concentrations above 5 wt % is due to the accumulation of unreacted modifier to form clusters. The consequent creation of micropores offering a more developed surface allows higher oxygen diffusion compared to a homogeneous system based on SBS and SBS with low modifier concentrations. The observed reduction in the autocatalytic oxidation stage rate in SBS-2 and SBS-5 samples may result from decreased conformational mobility of thermoplastic elastomer chains in the presence of low-chlorinated paraffin additives and the absence of aggregate formation. The introduction of 2 wt % chlorinated paraffin reduces the initial oxidation and autocatalysis rates, serving to inhibit oxidation and increase the activation energy of autocatalysis in the elastomer mixture.

The dependence of physicomachanical properties on the amount of modifier introduced is shown in Fig. 7.

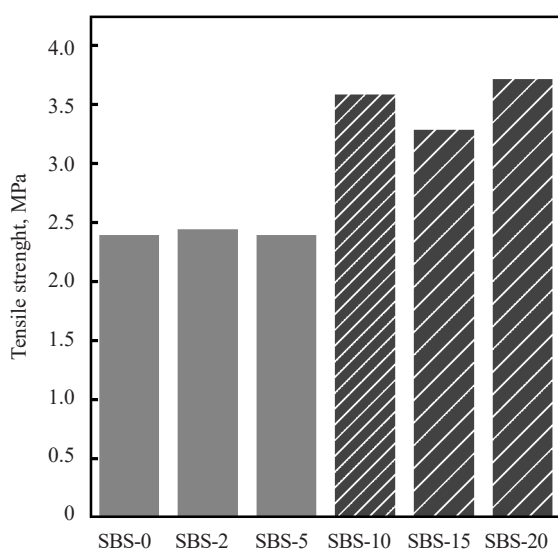


Fig. 7. Mechanical properties of the initial samples SBS-0, SBS-2, SBS-5, SBS-10, SBS-15, and SBS-20

Analysis of the strength characteristics of the original SBS-0 and samples with different modifier amounts revealed the following trend: the introduction of up to 5 wt % chlorinated paraffin into SBS maintains the strength characteristics at the level of the original SBS-0. Small amounts of low-molecular-weight halogen-containing modifiers do not significantly affect

the elastomer strength properties. SBS-10, SBS-15, and SBS-20 form a distinct group with higher strength characteristics compared to SBS-0, SBS-2, and SBS-5 samples. This trend aligns with ESR spectroscopy data, indicating that reduced polymer molecule flexibility, or molecular mobility, results in a stiffer polymer with higher modulus of elasticity and strength.

CONCLUSIONS

According to FTIR spectroscopy data, the introduction of 2 and 5 wt % chlorinated paraffin results in uniform distribution of modifier molecules within the elastomer phase, which interact with elastomer macromolecules during swelling. However, higher chlorinated paraffin concentrations hinder uniform distribution due to the aggregation of chlorinated paraffin molecules as reflected in increased radical probe correlation time in samples with over 5% paraffin. The mechanical characteristics are significantly improved in samples with 10 to 20 wt % paraffin. As unreacted chlorinated paraffin accumulates, its particles aggregate due to thermodynamic affinity to form polar-polar interactions within the nonpolar polymer matrix. Consequently, the introduction of more than 5 wt % chlorinated paraffin creates a heterogeneous system with an unstable inclusion phase based on chlorinated paraffin aggregates, which is more diffusively accessible to oxygen during oxidation processes.

Acknowledgments

The work was carried out using the equipment of the Joint Research Center of Plekhanov Russian University of Economics and the Center of Shared Usage “New Materials and Technologies” at the Emanuel Institute of Biochemical Physics.

Authors' contributions

I.S. Almatova—investigating the composition and properties of mechanoactivated SBS triblock copolymers, analyzing the data and writing the manuscript.

K.V. Sukhareva—supervising the project.

L.R. Lyusova—analysis the results, critical feedback and shaping the research.

S.G. Karpova—contributing to the final version of the manuscript.

T.V. Monakhova—performing the experiments/calculations/simulations, analyzing the data.

N.O. Belyaeva—performing the experiments, contributing to the interpretation of the results.

The authors declare no conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

- Li H., Wu H., Wang C., Zheng J. Styrene–butadiene–styrene/graphene nanocomposites with improved thermal oxidation stability. *Polym. Int.* 2024;73(6):446–453. <https://doi.org/10.1002/pi.6611>
- Adhikari R., Michler G.H. Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems. *Prog. Polym. Sci.* 2004;29(9):949–986. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.06.002>
- Xu J., Zhang A., Zhou T., Cao X., Xie Z. A study on thermal oxidation mechanism of styrene–butadiene–styrene block copolymer (SBS). *Polym. Degrad. Stab.* 2007;92(9):1682–1691. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.06.008>
- Rezig N., Bellahcene T., Aberkane M., Nait A.M. Thermo-oxidative ageing of a SBR rubber: effects on mechanical and chemical properties. *J. Polym. Res.* 2020;27(10):339. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02330-y>
- Allen N.S., Barcelona A., Edge M., Wilkinson A., Merchan C.G., Ruiz Santa Quiteria V. Thermal and photooxidation of high styrene–butadiene copolymer (SBC). *Polym. Degrad. Stab.* 2004;86(1):11–23. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.10.010>
- Su T.-T., Jiang H., Gong H. Thermal Stabilities and Thermal Degradation Kinetics of a Styrene-Butadiene-Styrene Star Block Copolymer. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2009;48(5):535–541. <https://doi.org/10.1080/03602550902824341>
- Chiantore O., Tripodi S., Sarmoria C., Vallés E. Mechanism and molecular weight model for thermal oxidation of linear ethylene–butene copolymer. *Polymer.* 2001;42(9):3981–3987. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00736-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00736-9)
- Xu X., Yu J., Xue L., Zhang C., Zha Y., Gu Y. Investigation of Molecular Structure and Thermal Properties of Thermo-Oxidative Aged SBS in Blends and Their Relations. *Materials.* 2017;10(7):768. <https://doi.org/10.3390/ma10070768>
- Wang S.-M., Chang J.-R., Tsiang R.C.-C. Infrared studies of thermal oxidative degradation of polystyrene-*block* polybutadiene-*block*-polystyrene thermoplastic elastomers. *Polym. Degrad. Stab.* 1996;52(1):51–57. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00226-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00226-X)
- Munteanu S.B., Brebu M., Vasile C. Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadiene–styrene copolymers with different architectures. *Polym. Degrad. Stab.* 2005;89(3):501–512. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.037>
- Singh R.P., Desai S.M., Solanky S.S., Thanki P.N. Photodegradation and stabilization of styrene-butadiene-styrene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000;75(9):1103–1114. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000228\)75:9<1103::AID-APP3>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000228)75:9<1103::AID-APP3>3.0.CO;2-M)
- Prasad A.V., Singh R.P. Photooxidative degradation of styrenic polymers: ¹³C-NMR and morphological changes upon irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998;70(4):637–645. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981024\)70:4<637::AID-APP2>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981024)70:4<637::AID-APP2>3.0.CO;2-R)
- Li X.G., Zhang Y.L., Yang M.Y. Study on Thermal Oxidative Aging of Nitrile Rubber. *Appl. Mech. Mater.* 2013;299:199–202. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.299.199>
- Garcia-Garcia D., Crespo-Amorós J.E., Parres F., Samper M.D. Influence of Ultraviolet Radiation Exposure Time on Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene (SEBS) Copolymer. *Polymers.* (Basel). 2020;12(4):862. <https://doi.org/10.3390/polym12040862>
- Chemmy S., Ullah S., Jomaas G., Leisted R.R., Mindykowski P.A., Ravnsbæk J.B., et al. Modification of poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-styrene) [SBS] with phosphorus containing fire retardants. *Eur. Polym. J.* 2015;70:136–146. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.015>
- Li Y., Li L., Zhang Y., Zhao S., Xie L., Yao S. Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer and application in polymer-modified asphalt. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010;116(2):754–761. <https://doi.org/10.1002/app.31458>
- Ching Y.C., Gunathilake T.U., Ching K.Y., Chuah C.H., Sandu V., Singh R., Liou K.Y. Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites. In: *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Elsevier; 2019. P. 407–426. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102290-0.00018-0>
- Sukhareva K.V., Mikhailov I.A., Mamin E.A., Monakhova T.V., Kasparov V.V., Kolesnikov E.A., Popov A.A. Modification of nitrile-butadiene rubber surface by immersion into 1,1,2-trifluoro-1,2,2-trichloroethane and its physio-chemical properties. *Polym. Eng. Sci.* 2023;63(9):2891–2904. <https://doi.org/10.1002/pen.26413>
- Ramesan M.T., Kumar T.A. Preparation and properties of different functional group containing styrene butadiene rubber. *J. Chil. Chem. Soc.* 2009;54(1):23–27. <http://doi.org/10.4067/S0717-97072009000100006>
- Sukhareva K.V., Sukharev N.R., Levina I.I., Offor P.O., Popov A.A. Solvent Swelling-Induced Halogenation of Butyl Rubber Using Polychlorinated N-Alkanes: Structure and Properties. *Polymers.* 2023;15(20):4137. <https://doi.org/10.3390/polym15204137>
- Li G.-Y., Koenig J.L. A Review of Rubber Oxidation. *Rubber Chemistry and Technology.* 2005;78(2):355–390. <https://doi.org/10.5254/1.3547888>

About the authors

Irina S. Almatova, Postgraduate Student, Basic Department of Chemistry of Innovative Materials and Technologies, Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyannyi per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: AlmatovaIS@rea.ru. <https://orcid.org/0009-0005-3415-9196>

Ksenia V. Sukhareva, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Associate Professor, Higher Engineering School “New Materials and Technologies,” Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyannyi per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: Sukhareva.KV@rea.ru. Scopus Author ID 57191042974, RSCI SPIN-code 1883-8039, <https://orcid.org/0000-0002-0282-7015>

Lyudmila R. Lyusova, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the F.F. Koshelev Department of Chemistry and Technology of Processing of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: lyusova@mirea.ru. Scopus Author ID 6508196636, RSCI SPIN-code 6390-2313, <https://orcid.org/0000-0001-9515-6347>

Svetlana G. Karpova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia). E-mail: karpova@sky.chph.ras.ru. Scopus Author ID 16218970000, RSCI SPIN-code 4449-9506, <https://orcid.org/0000-0003-3514-5843>

Tatyana V. Monakhova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia). E-mail: monakhova-81@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0731-8412>

Natalya O. Belyaeva, Research Assistant, Basic Department of Chemistry of Innovative Materials and Technologies; Student, Higher Engineering School "New Materials and Technologies," Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyannyi per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: nataly12022004@yandex.ru. Scopus Author ID 59172652500, RSCI SPIN-code 2652-3760, <https://orcid.org/0009-0004-1566-2952>

Об авторах

Алматова Ирина Сергеевна, аспирант, базовая кафедра химии инновационных материалов и технологий, ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: AlmatovaIS@rea.ru. <https://orcid.org/0009-0005-3415-9196>

Сухарева Ксения Валерьевна, к.х.н., старший научный сотрудник, доцент, Высшая инженерная школа «Новые материалы и технологии», ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: Sukhareva.KV@rea.ru. Scopus Author ID 57191042974, SPIN-код РИНЦ 1883-8039, <https://orcid.org/0000-0002-0282-7015>

Люсова Людмила Ромуальдовна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: lyusova@mirea.ru. Scopus Author ID 6508196636, SPIN-код РИНЦ 6390-2313, <https://orcid.org/0000-0001-9515-6347>

Карпова Светлана Геннадьевна, к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: karpova@sky.chph.ras.ru. Scopus Author ID 16218970000, SPIN-код РИНЦ 4449-9506, <https://orcid.org/0000-0003-3514-5843>

Монахова Татьяна Вадимовна, к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4). E-mail: monakhova-81@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0731-8412>

Беляева Наталья Олеговна, лаборант-исследователь, базовая кафедра химии инновационных материалов и технологий; студент, Высшая инженерная школа «Новые материалы и технологии», ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: nataly12022004@yandex.ru. Scopus Author ID 59172652500, SPIN-код РИНЦ 2652-3760, <https://orcid.org/0009-0004-1566-2952>

*The text was submitted by the authors in English
and edited for English language and spelling by Thomas A. Beavitt*

УДК 66.01

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-47-54>

EDN KJJVQA



RESEARCH ARTICLE

Synthesis and characterization of rare earth metal complexes with novel Schiff base

Gulu G. Abbasova[@], Ajdar A. Medjidov, Rayyat H. Ismayilov, Aydin M. Pashajanov,
Perizad A. Fatullayeva

Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis
and Inorganic Chemistry, AZ 1143 Baku, Azerbaijan

✉ Corresponding author; e-mail: veliyeva_g23@yahoo.com

Abstract

Objectives. The work set out to synthesize Schiff base ligands containing a hydrazone moiety of (Z)-2-((E)-1-hydroxyethylidene)-hydrazineylidene)-2-phenylacetic acid, as well as their praseodymium, samarium, europium, and gadolinium complexes, and to study their structure.

Methods. The structure of ligands was identified by infrared (IR), ultraviolet (UV), and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The structure of the complexes was confirmed by elemental analysis, IR and UV spectroscopy, and thermogravimetric analysis.

Results. The Schiff base ligands containing a hydrazone moiety of (Z)-2-((E)-1-hydroxyethylidene)hydrazineylidene)-2-phenylacetic acid, as well as their praseodymium, samarium, europium, and gadolinium complexes, were synthesized using the authors' procedure.

Conclusions. NMR and IR spectroscopic data confirm that the Schiff base ligand is in the keto form. There are three absorption bands in the wavelength range of 205–306 nm in the UV spectrum of the ligand. A bathochromic shift is observed in the spectrum of all complexes. The molar ratio of ligand and metal in the complexes was 3 : 1.

Keywords

hydrazones, phenylglyoxylic acid, Schiff base, rare earth elements, complexing

Submitted: 30.05.2024

Revised: 14.10.2024

Accepted: 24.12.2024

For citation

Abbasova G.G., Medjidov A.A., Ismayilov R.H., Pashajanov A.M., Fatullayeva P.A. Synthesis and characterization of rare earth metal complexes with novel Schiff base. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):47–54. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-47-54>

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез и характеристика комплексов металлов редкоземельных элементов на новом основании Шиффа

Г.Г. Аббасова[@], А.А. Меджидов, Р.Х. Исмаилов, А.М. Пашаджанов, П.А. Фатуллаева

Министерство науки и образования Азербайджанской республики, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева, Баку, AZ 1143 Азербайджан

✉ Автор для переписки, e-mail: veliyeva_g23@yahoo.com

Аннотация

Цели. Синтезировать лиганды основания Шиффа, содержащие гидразоновую часть (Z)-2-((E)-1-гидроксиэтилиден)гидразинилиден)-2-фенилуксусной кислоты, и их комплексы празеодима, самария, европия и гадолиния, а также исследовать их структуру.

Методы. Структура лигандов была идентифицирована с помощью инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Структура комплексов была подтверждена с помощью элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии и термогравиметрического анализа.

Результаты. Лиганды основания Шиффа, содержащие гидразоновую часть (Z)-2-((E)-1-гидроксиэтилиден)гидразинилиден)-2-фенилуксусной кислоты, и их комплексы с празеодимом, самарием, европием и гадолинием были синтезированы по методике авторов.

Выводы. Данные ЯМР- и ИК-спектроскопии подтверждают, что лиганд на основе Шиффа находится в кето-форме. В УФ-спектре лиганда имеются три полосы поглощения в диапазоне длин волн 205–306 нм. В спектре всех комплексов наблюдается bathochromic сдвиг. Молярное соотношение лиганда и металла в комплексах составило 3 : 1.

Ключевые слова

гидразоны, фенилглиоксиловая кислота, основание Шиффа, редкоземельные элементы, комплексообразование

Поступила: 30.05.2024

Доработана: 14.10.2024

Принята в печать: 24.12.2024

Для цитирования

Abbasova G.G., Medjido A.A., Ismayilov R.H., Pashajanov A.M., Fatullayeva P.A. Synthesis and characterization of rare earth metal complexes with novel Schiff base. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):47–54. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-47-54>

INTRODUCTION

With the existence of an azomethine bond affecting biological activity [1–3], Schiff bases are a special type of ligands with a variety of donor atoms that exhibit remarkable ways of coordinating to transition metals [4–6]. The salen-type Schiff bases obtained by the condensation of salicylaldehyde (sal) and primary ethylenediamine (en) are thought to be workable ligands for coordination chemistry, due to the possibility of arranging their steric and electronic features by the primary amine and aldehyde. Due to the inclusion of donor centers for metal ions in their composition, which allow for the design of different geometries with other ligands, a significant number of metal complexes have been synthesized using salen-type Schiff bases [7]. Schiff bases, containing imine or azomethine groups,

and their metal complexes are used in encapsulation and separation processes, in industry, and in supramolecular chemistry as catalysts, corrosion inhibitors, pigments, and dyes [8–14]. Over the past few decades, numerous studies have been carried out on the use of this class of compounds, especially in medicine, due to the presence of diverse biological and pharmacological properties, including antimicrobial, anti-inflammatory, analgesic, antifungal, anti-tuberculosis, antiviral, anticancer, antiplatelet, antimalarial, anticonvulsant, cardioprotective, anthelmintic, antiprotozoal, antitrypanosomal, and antischistosomal [15–30].

Versatile applications of Schiff bases and their metal complexes stimulate interest in developing their synthesis methods. Hence the development of new effective, easy, and selective synthesis methods is still relevant for chemists. The aim of the work is to synthesize

Schiff base ligands, containing a hydrazone moiety of (Z)-2-((E)-1-hydroxyethylidene)hydrazineylidene)-2-phenylacetic acid, along with their praseodymium, samarium, europium, and gadolinium complexes.

EXPERIMENTAL

Materials and methods

All chemicals and solvents were purchased from commercial suppliers and were reagent grade. Salts were obtained from *Merck*, Germany, while solvents were procured from *Qualikems*, India. Phenyl glyoxylic acid and acetyl chloride purchased from *Sigma-Aldrich* (USA) were used without further purification.

Electronic absorption spectra were recorded on an Evolution 60S ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrophotometer (*Thermo Fisher Scientific*, USA) in ethanol. Infrared (IR) spectra (KBr pellets) were recorded on a spectrophotometer Nicolet IS10 (*Thermo Fisher Scientific*, USA) in the range 500–4000 cm^{-1} .

^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker (300 MHz) spectrometer (*Bruker*, Germany) in CD_3O at room temperature (19–20°C). Thermogravimetric analysis was performed using a NETZSCH STA 449F3 derivatograph (*NETZSCH*, Germany). The elemental analyses were performed at the Tubitak analytical laboratory, in Ankara, Turkey, using a CHNS-932 analyzer (*Leco*, Germany).

Synthesis

of (Z)-2-(2-acetylhydrazineylidene)-2-phenylacetic acid (LH_2)

The starting hydrazide was synthesized according to the following procedure.

The mixture of 4 mL of triethylamine and 10 mL of anhydrous hydrazine was stirred with a magnetic stirrer. To this mixture, 14.4 mL of acetyl chloride was added with the rate of 1 drop in every 5 s. The reaction mixture was cooled with ice to avoid overheating. The resulting white slurry was separated and recrystallized from ethanol to give pure needle acetylhydrazine, having a melting temperature $T_{\text{m.p.}} = 70 \pm 3^\circ\text{C}$.

To obtain the target (Z)-2-(2-acetylhydrazineylidene)-2-phenylacetic acid (LH_2), phenylglyoxylic acid and

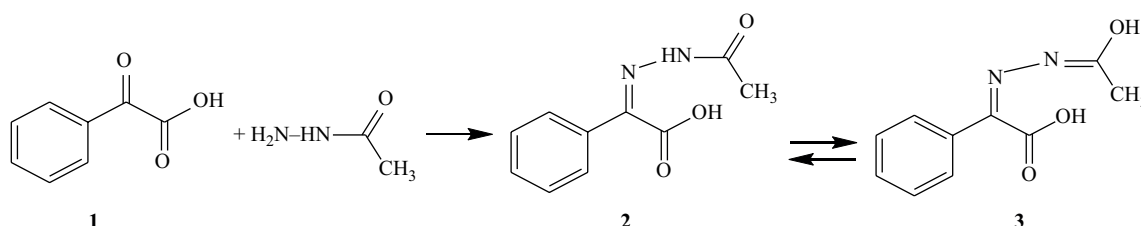
acetylhydrazine was taken in a molar ratio of 1 : 1. After dissolving 450 mg (5 mmol) of phenylglyoxylic acid in 5 mL of ethanol, 222 mg (5 mmol) of the acetylhydrazine solution in 5 mL water was added with stirring and heating to 70°C. From the resulting yellowish homogenous solution, bright yellow thin needle-like crystals precipitated within one day. The obtained crystals were filtered, recrystallized from ethanol, and dried over CaCl_2 in a desiccator. $T_{\text{m.p.}}$: $157 \pm 2^\circ\text{C}$. Yield was 525 mg (85%). Calculated for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$: C 58.25; H 4.85; N 13.59%. Found: C 58.35; H 4.98; N 12.95%. ^1H NMR (300 MHz, CD_3O): δ 7.91–7.48 (4d, t, 5H at benzene ring); 2.10 (s, 3H CH_3).

Preparation of metal complexes with LH_2

To obtain metal complexes with LH_2 , solutions of the corresponding metal salts in methanol and the ligand in ethanol were used. For this purpose, solutions of $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts in molar ratio of 1 : 3 to the ligand were used. Solutions of metal salts and the ligand were stirred upon mild heating. Following filtration, the obtained light yellow and yellowish-orange precipitates were washed with distilled water, and then with alcohol. The obtained complexes were dried over CaCl_2 in a desiccator until constant weight was reached. The melting points of praseodymium, samarium, europium, and gadolinium complexes were 200°C, over 260°C, 230°C and over 250°C. Yields were 172, 179, 197, and 173 mg, for 75, 72, 79, and 69%, respectively. Calculated for $\text{Me}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3)_3$: C 47.65; H 3.59; N 11.11%; C 47.06; H 3.56; N 10.98%; C 46.96; H 3.55; N 10.95%; C 46.64; H 3.52; N 10.88%. Found: C 47.59; H 3.65; N 11.35%; C 46.95; H 3.65; N 11.05%; C 46.91; H 3.68; N 11.02%; C 46.72; H 3.59; N 11.01%, respectively, for praseodymium, samarium, europium, and gadolinium complexes.

RESULTS AND DISCUSSION

(Z)-2-(2-acetylhydrazineylidene)-2-phenylacetic acid is a potential tridentate dianionic ligand. Such a two-charged ligand can be realized at the expense of carboxylic and enolized acetyl groups (compound **3**) as presented in Scheme 1. However, NMR and IR spectroscopy data point to the presence of the keto form in ligand (compound **2**).



Scheme 1. Synthesis of the ligand and its tautomeric forms. **1.** Phenylglyoxylic acid. **2.** Keto form. **3.** Enol form

Electronic spectra

Electronic absorption spectra of compounds were recorded in ethanol in the UV region at room temperature (Fig. 1). There are three absorption bands in the wavelength range of 205–306 nm in the spectrum of the ligand.

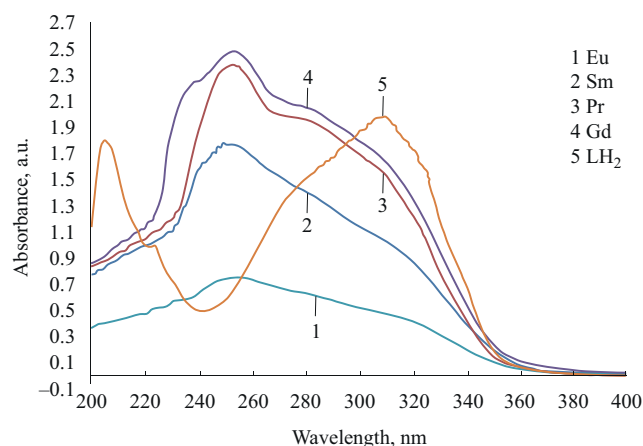


Fig. 1. UV-spectra of LH_2 and complexes

The band appearing at 306 nm and corresponding to low energy side is considered to be $n-\pi^*$ transition of conjugation between the lone pair of electrons of nitrogen atom in azomethine group and a conjugated π bond of benzene ring.

Other peaks appearing at higher energy sides of 205 and 223 nm are associated with $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ transitions of carbonyl moiety and aromatic ring [28, 31]. Complexation of ligand with metal ions results in a bathochromic shift in the spectra of all complexes. Thus, in the spectra of all complexes, a broad peak is observed in the wavelength range of 250–260 nm due to the coordination and the formation of chelate rings in the complexes [32].

IR spectroscopy

The IR spectra of ligand and its complexes are studied. It is known from the literature that the band of stretching vibrations of the non-ionized and non-coordinated

COO^- group lies in the range of $1750\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, while the ionized and coordinated COO^- group lies in the range of $1650\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ [33]. No ligand absorption band at 1745 cm^{-1} corresponding to the non-coordinated carboxyl group is observed in the spectra of complexes. On the contrary, peaks corresponding to the coordinated carboxyl group are observed in the spectra of all complexes at 1570, 1589, 1571 and 1507 cm^{-1} , for Pr, Sm, Eu, and Gd, respectively. These bands are observed because the hydroxyl group of the ligand is ionized to form a bond with the central ion.

As described in [33], bands of stretching vibrations of the $\text{C}=\text{N}$ group appear at $1590\text{--}1604\text{ cm}^{-1}$. Bands resulting from CN stretching vibration are observed in the spectra of complexes as shifted peaks (1603 , 1608 , 1604 , 1575 cm^{-1} , respectively, for Pr, Sm, Eu, and Gd complexes) comparatively with the ligand (1605 cm^{-1}) due to involvement of the iminic nitrogen atom in coordination [34]. Bands corresponding to the peptide bond ($1655\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$) [35] are slightly shifted (1676 , 1669 , 1629 , and 1594 cm^{-1} , respectively, for Pr, Sm, Eu, and Gd) as compared with the bands in the spectrum of the ligand (1685 cm^{-1}) due to $\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$ coupled vibrations. This indicates that oxygen atom in the amide group is involved in coordination. The spectra of both the ligand and the complexes have some medium peaks that may be attributed to stretching vibration of $\nu(\text{NH})$ $3000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. It shows that NH group was not coordinated with metal. This band also proves that the coordination form of the ligand is the keto form. All bands characterizing the ligand and complexes are given in the Table.

NMR spectroscopic studies

The NMR spectrum of the obtained ligand is consistent with literature data. The ^1H NMR spectrum of the ligand exhibits some peaks in the range of 7.91–2.10 ppm (Fig. 2). Peaks in the range of 7.91–7.48 ppm are accepted as benzene ring protons. One s upfield peak observed at 2.10 ppm is suitable for representing the hydrogen atoms in the methyl group.

Table. Absorption bands of the ligand and its complexes

Substance	Non-coordinated carboxyl group	Coordinated carboxyl group	$\text{C}=\text{N}$ stretching vibration	$\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})$
Ligand	1745	–	1605	1685
Praseodymium	–	1570	1603	1676
Samarium	–	1589	1608	1669
Europium	–	1571	1604	1629
Gadolinium	–	1507	1575	1594

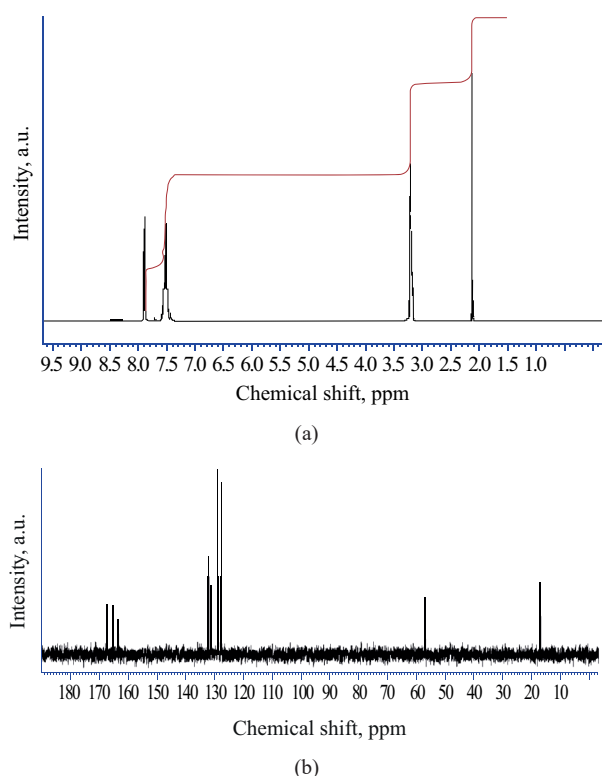


Fig. 2. (a) ^1H NMR spectrum of LH_2 in CD_4O ;
(b) ^{13}C NMR spectrum of LH_2 in CD_4O

Thermogravimetric analysis

The thermal decomposition of the obtained complexes was studied in the temperature range 25–995°C with a heating rate of 40.0°C/min, according to the data of

thermogravimetric analysis. Figures 3 and 4 depict thermogravimetry and differential thermal analysis curves for the samarium and europium complexes, respectively.

Thermogravimetric analysis data show that the decomposition proceeds in four stages. For the europium complex at the first stage (25–198°C), a weight loss of 6.861–23.652% occurs due to the removal of crystallization water. The second stage, which is observed with the weight loss of 16.381% in the temperature range of 198–322°C, occurs due to the elimination of carbonyl group and coordination bond between nitrogen and metal. At the next stage, decomposition starts at the temperature of 322°C, and lasts until 448°C; the corresponding weight loss (16.321%) is accompanied by breaking the bond of the carboxyl group to the metal. The last stage observed in the temperature range of 447–980°C, which involves a weight loss of 14.322%, corresponds to the complete destruction of the organic part. The remaining mass (~22.5%) corresponded to the europium content (19.8% theoreti.) in the sample.

In the case of samarium complex (Fig. 4), the first stage is accompanied by a weight loss of 6.467% at a temperature of 25–137°C. The second stage of decomposition occurs in a temperature range of 137–198°C with a weight loss of 28.656%, while the third stage is observed in the temperature range of 198–398°C. The significant weight loss observed during decomposition, which mainly occurs in stages 2 and 3, is due to the elimination of carbonyl group and coordination bond between nitrogen and metal. The last stage, which

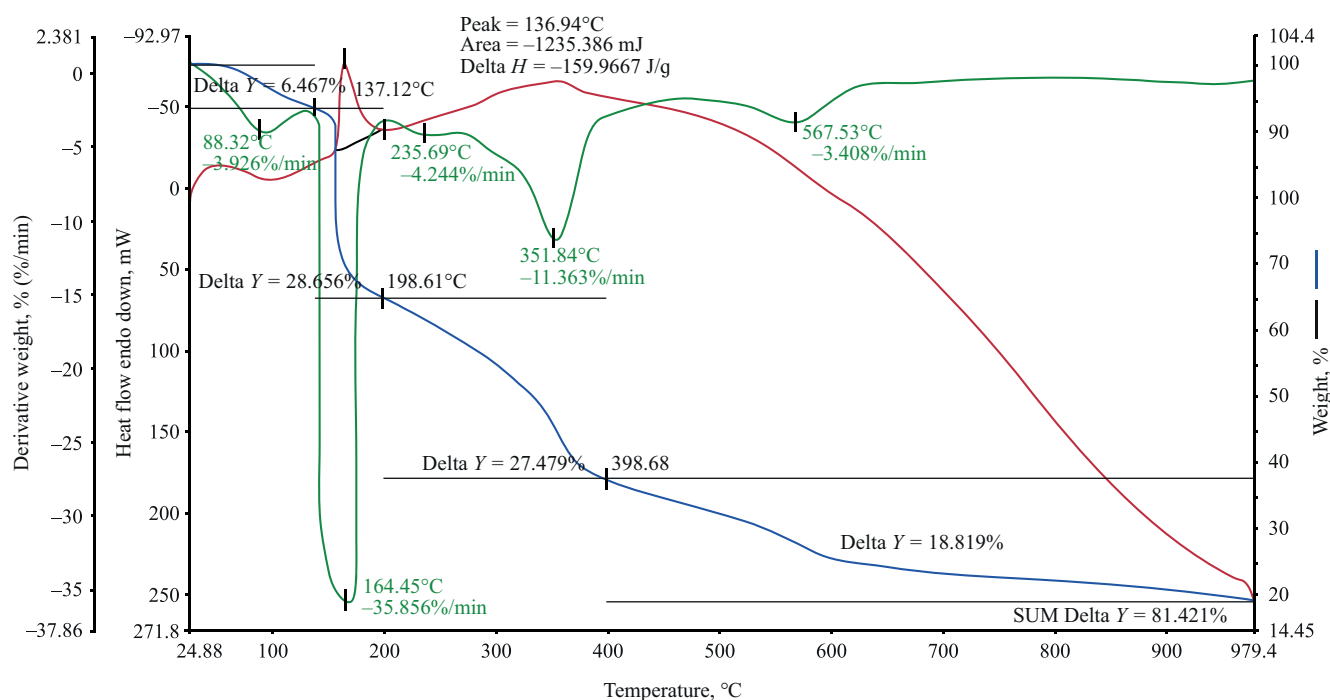


Fig. 3. Derivatogram of the complex of Sm with Schiff base

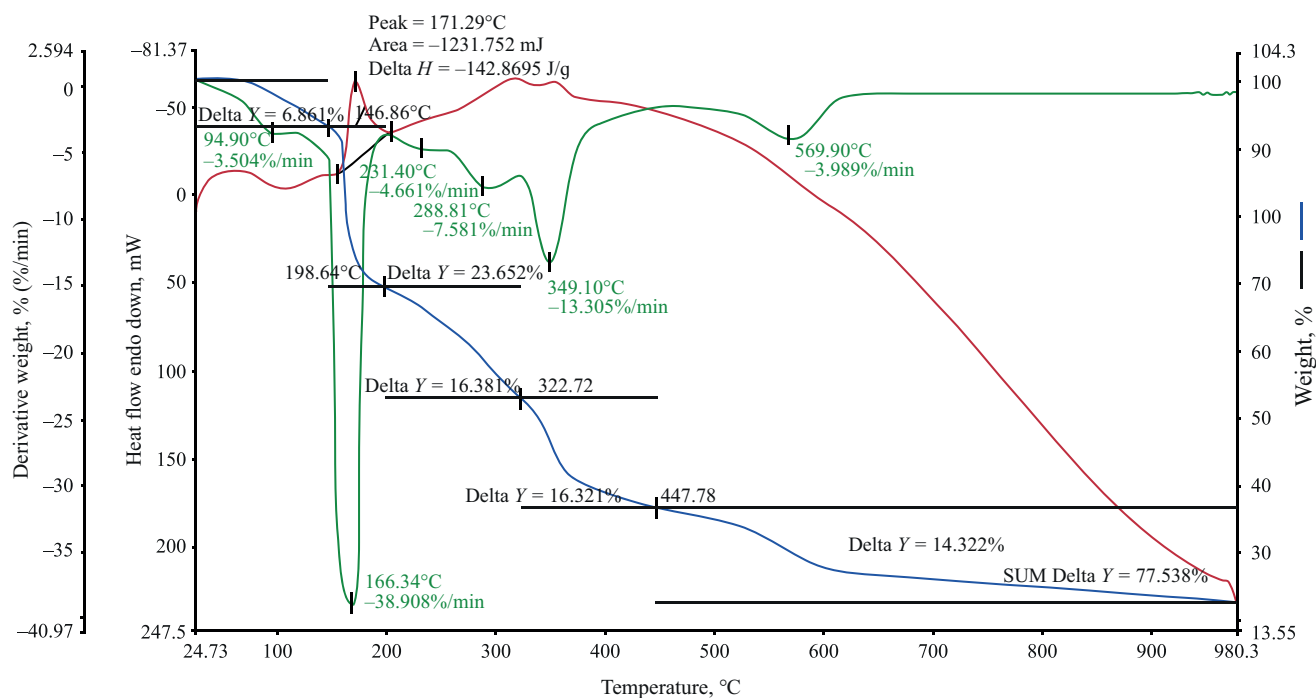
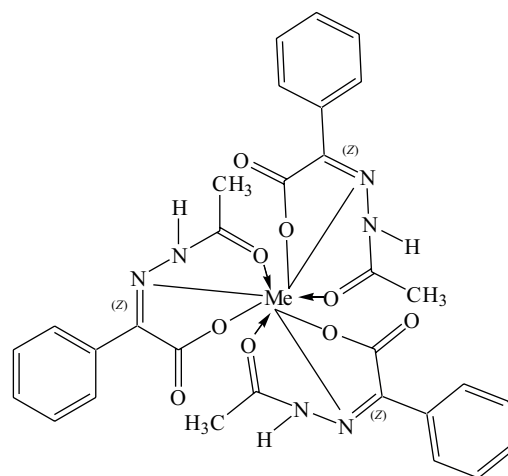


Fig. 4. Derivatogram of the complex of Eu with Schiff base

is observed in the temperature range of 398–980°C and involves a weight loss of 18.819%, corresponds to the fragmentation and complete destruction of the organic ligand. The remaining mass ~18.6% (19.6% theoreti.) following heating up to 980°C is predicted to be Sm_2O_3 . In all cases, metal percentages calculated from thermogravimetric curves are suitable for the results of elemental analyses.

Based on the results of physicochemical studies and the spectral data of the literature [28–35], the following proposed structure of the metal complexes is assumed (Scheme 2).



Scheme 2. Proposed structure of the metal complexes

Authors' contribution

All authors equally contributed to the research work.

The authors declare no conflicts of interest. This research received no specific funding.

CONCLUSIONS

A new Schiff base ligand was synthesized together with its complexes with rare earth elements. The ligand and complexes were characterized by various physicochemical methods. Metal to ligand stoichiometry in the composition of complexes was found as 1 : 3.

REFERENCES

1. Golcu A., Tumer M., Demirelli H., Wheatley R.A. Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity. *Inorg. Chim. Acta.* 2005;358(6):1785–1797. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.11.026>
2. Sinha D., Tiwari A.K., Singh S., Shukla G., Mishra P., Chandra H., Mishra A.K. Synthesis, characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde. *Eur. J. Med. Chem.* 2008;43(1): 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2007.03.022>
3. Abbasova G.D., Pashajanov A.M., Ganbarova M.I., Gasanova S.M., Mammadova Z.A., Nasibova A.M. Synthesis and characterization of new metal complexes with tridentate hydrazone ligand. *Azerbaijan Chemical Journal.* 2023;4: 84–90. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-4-84-90>
4. Mohamed G.G. Synthesis, characterization and biological activity of bis(phenylimine) Schiff base ligands and their metal complexes. *Spectrochim. Acta A.* 2006;64(1):188–195. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.05.044>
5. Tofazzal M., Tarafder H., Ali M.A., Saravanan N., Weng W.Y., Kumar S., Tsafe N.U., Crouse K.A. Coordination chemistry and biological activity of two tridentate ONS and NNS Schiff bases derived from S-benzylthiocarbamate. *Trans. Met. Chem.* 2000;25:295–298. <https://doi.org/10.1023/A:1007044910814>
6. Chandra S., Jain D., Sharma A.K., Sharma P. Coordination Modes of a Schiff Base Pentadentate Derivative of 4-Aminoantipyrine with Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Metal Ions: Synthesis, Spectroscopic and Antimicrobial Studies. *Molecules.* 2009;14(1):174–190. <https://doi.org/10.3390/molecules14010174>
7. Karmakar M., Chattopadhyay S. A comprehensive overview of the orientation of tetradentate N₂O₂ donor Schiff base ligands in octahedral complexes of trivalent 3d metals. *J. Molec. Struct.* 2019;1186:155–186. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.091>
8. Abu-Dief A.M., Mohamed I.M.A. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* 2015;4(2):119–133. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2015.05.004>
9. More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K., Khanna P.K. Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Mater. Today. Chem.* 2019;14:100195. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100195>
10. Khalil M.M.H., Ismail E.H., Mohamed G.G., Zayed E.M., Badr A. Synthesis and characterization of a novel Schiff base metal complexes and their application in determination of iron in different types of natural water. *Open J. Inorg. Chem.* 2012;2(2):13–21. <http://dx.doi.org/10.4236/ojic.2012.22003>
11. Kajal A., Bala S., Kamboj S., Sharma N., Saini V. Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore. *J. Catalysts.* 2013;2013:893512. <https://doi.org/10.1155/2013/893512>
12. Alsaygh A., Al-Humaidi J., Al-Najjar I. Synthesis of Some New Pyridine-2-yl-Benzylidene-Imines. *Int. J. Org. Chem.* 2014;4(2). <http://doi.org/10.4236/ijoc.2014.42013>
13. Utreja D., Vibha B.S.P., Singh S., Kaur M. Schiff Bases and their Metal Complexes as Anti-Cancer Agents: A Review. *Current Bioactive Compounds.* 2015;11(4):215–230. <http://doi.org/10.2174/1573407212666151214221219>
14. Chaudhary N.K. Synthesis and medicinal use of Metal complexes of Schiff Bases. *Bibechana.* 2013;9:75–80. <https://doi.org/10.3126/bibechana.v9i0.7178>
15. Sheikhshoaie I., Ebrahimipour S.Y., Sheikhshoaie M., Rudbari H.A., Khaleghi M., Bruno G. Combined experimental and theoretical studies on the X-ray crystal structure, FT-IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, UV–Vis spectra, NLO behavior and antimicrobial activity of 2-hydroxyacetophenone benzoylhydrazone. *Spectrochim. Acta A.* 2014;124:548–555. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.043>
16. Krishnamoorthy P., Sathyadevi P., Butorac R.R., Cowley A.H., Bhuvanesh N.S., Dharmaraj N. Copper(I) and nickel(II) complexes with 1 : 1 vs. 1 : 2 coordination of ferrocenyl hydrazone ligands: Do the geometry and composition of complexes affect DNA binding/cleavage, protein binding, antioxidant and cytotoxic activities? *Dalton Trans.* 2012;41:4423–4436. <https://doi.org/10.1039/C2DT11938B>
17. Sharma M., Chauhan K., Srivastava R.K., Singh S.V., Srivastava K., Saxena J.K., Puri S.K., Chauhan P. Design and Synthesis of a New Class of 4-Aminoquinolinyl- and 9-Anilinoacridinyl Schiff Base Hydrazones as Potent Antimalarial Agents. *Chem. Biol. Drug Des.* 2014;84(2): 175–181. <https://doi.org/10.1111/cbdd.12289>
18. Vyas K.M., Jadeja R., Patel D., Devkar R., Gupta V.K. A new pyrazolone based ternary Cu(II) complex: Synthesis, characterization, crystal structure, DNA binding, protein binding and anti-cancer activity towards A549 human lung carcinoma cells with a minimum cytotoxicity to non-cancerous cells. *Polyhedron.* 2013;65:262–274. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.08.051>
19. Kratz F., Beyer U., Roth T., Tarasova N., Collery P., Lechenault F., Cazabat A., Schumcher P., Unger C., Falken U. Transferrin Conjugates of Doxorubicin: Synthesis, Characterization, Cellular Uptake, and *in Vitro* Efficacy. *J. Pharm. Sci.* 1998;87(3): 338–346. <https://doi.org/10.1021/js970246a>
20. Jaividhya P., Dhivya R., Akbarsha M.A., Palaniandavar M. Efficient DNA cleavage mediated by mononuclear mixed ligand copper(II) phenolate complexes: The role of co-ligand planarity on DNA binding and cleavage and anticancer activity. *J. Inorg. Biochem.* 2012;114:94–105. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.04.018>
21. Apelgot S., Coppey J., Fromentin A., Guille E., Poupon M., Roussel A. Altered distribution of copper (64Cu) in tumor-bearing mice and rats. *Anticancer Res.* 1986;6(2):159–164. <https://europepmc.org/article/med/3707051#impact>
22. Hasinoff B.B., Yadav A.A., Patel D., Wu X. The cytotoxicity of the anticancer drug elesclomol is due to oxidative stress indirectly mediated through its complex with Cu(II). *J. Inorg. Biochem.* 2014;137:22–30. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.04.004>
23. Ebrahimipour S.Y., Sheikhshoaie I., Crochet A., Khaleghi M., Fromm K.M. A new mixed-ligand copper(II) complex of (E)-N'-(2-hydroxybenzylidene) acetohydrazide: Synthesis, characterization, NLO behavior, DFT calculation and biological activities. *J. Mol. Struct.* 2014;1072:267–276. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.05.024>
24. Marzano C., Pellei M., Tisato F., Santini C. Copper complexes as anticancer agents. *Anticancer Agents Med. Chem.* 2009;9(2): 185–211. <https://doi.org/10.2174/187152009787313837>
25. Garbutcheon-Singh K.B., Grant M.P., Harper B.W., Krause-Heuer A.M., Manohar M., Orkey N., Aldrich-Wright J.R. Transition Metal Based Anticancer Drugs. *Curr. Top. Med. Chem.* 2011;11(5):521–542. <https://doi.org/10.2174/156802611794785226>
26. Vogel H.G. (Ed.). *Drug Discovery and Evaluation: Pharmacological Assays.* Berlin: Springer; 2008. 2068 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-70995-4>

27. Ebrahimipour S.Y., Sheikhshoaie I., Castro J., Haase W., Mohamadi M., Foro S., Sheikhshoaie M., Mahani S.E. A novel cationic copper(II) Schiff base complex: Synthesis, characterization, crystal structure, electrochemical evaluation, anti-cancer activity, and preparation of its metal oxide nanoparticles. *Inorganica Chimica Acta*. 2015;430:245–252. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.03.016>
28. Sheikhshoaie I., Ebrahimipour S.Y., Sheikhshoaie M., Mohamadi M., Abbasnejad M., Rudbari H.A., Bruno G. Synthesis, characterization, X-ray crystal structure, electrochemical evaluation and anti-cancer studies of a mixed ligand Cu(II) complex of (*E*)-*N'*-(2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)acetohydrazide *J. Chem. Sci.* 2015;127(12): 2193–2200. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0978-8>
29. Guliyeva E.A., Fatullayeva P.A., Hagverdiyeva T.M. Synthesis and studies of Cu(II), Ni(II), Co(II) complexes with bis(salicylidene)-hydrazon. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023;2:116–122. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-2-116-122>
30. Abbasova G., Medjidov A. One-pot Synthesis of a New Hydroxamic Acid and its Complexes with Metals. *Letters in Organic Chemistry*. 2022;19(10):837–841. <http://doi.org/10.2174/1570178619666220111121743>
31. Sarwar A., Shamsuddin M.B., Lingtang H. Synthesis, Characterization and Luminescence Studies of Metal-Diimine Complexes. *Mod. Chem. Appl.* 2018;6(3):1000262. <http://doi.org/10.4172/2329-6798.1000262>
32. Naemi H., Moradian M. Synthesis and characterization of nitro-Schiff bases derived from 5-nitro-salicylaldehyde and various diamines and their complexes of Co(II). *J. Coord. Chem.* 2010;63(1):156–162. <http://doi.org/10.1080/00958970903225866>
33. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley; 1991. 410 p.
34. Calinescu M., Manea L., Pavelescu G. Synthesis and spectroscopic properties of new complex compounds of europium(III) and terbium(III) with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde acetylhydrazone and heterocyclic bases. *Rev. Roum. Chim.* 2011;56(3):231–237. <http://web.icf.ro/rrech/>
35. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii (IR Spectra of the Main Classes of Organic Compounds)*. Moscow; MSU; 2012. 54 p. (in Russ.).

About the authors

Gulu G. Abbasova, PhD, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan). E-mail: veliyeva_g23@yahoo.com. Scopus Author ID 57836278800, <https://orcid.org/0000-0003-0553-8873>

Ajdar A. Medjidov, Academician at the Azerbaijan National Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan). E-mail: ajdarmedjidov@gmail.com. Scopus Author ID 57208439465, <https://orcid.org/0000-0002-1766-5450>

Rayyat H. Ismayilov, Dr. Sci., Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan). E-mail: ismayilov.rayyat@gmail.com. Scopus Author ID 12799990200, <https://orcid.org/0000-0003-0553-8873>

Aydin M. Pashajanov, PhD, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan). E-mail: aydin.pashajanov@gmail.com. Scopus Author ID 57373936700, <https://orcid.org/0000-0002-5923-0420>

Perizad A. Fatullayeva, Dr. Sci., Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Avenue, Baku, AZ 1143, Azerbaijan). E-mail: pfatullayeva@gmail.com. Scopus Author ID 17134702200, <https://orcid.org/0000-0002-2702-7321>

Об авторах

Аббасова Гюлю Ганимат, к.х.н., Министерство науки и образования Азербайджанской республики, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (Азербайджан, AZ 1143, Баку, пр-т Гусейна Джавида, 113). E-mail: veliyeva_g23@yahoo.com. Scopus Author ID 57836278800, <https://orcid.org/0000-0003-0553-8873>

Меджидов Аждар Акпер, Академик Национальной академии наук Азербайджана, д.х.н., Министерство науки и образования Азербайджанской республики, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (Азербайджан, AZ 1143, Баку, пр-т Гусейна Джавида, 113). E-mail: ajdarmedjidov@gmail.com. Scopus Author ID 57208439465, <https://orcid.org/0000-0002-1766-5450>

Исмаилов Райят Гусейн, д.х.н., Министерство науки и образования Азербайджанской республики, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (Азербайджан, AZ 1143, Баку, пр-т Гусейна Джавида, 113). E-mail: ismayilov.rayyat@gmail.com. Scopus Author ID 12799990200, <https://orcid.org/0000-0003-0553-8873>

Пашаджанов Айдын Магомед, к.х.н., Министерство науки и образования Азербайджанской республики, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (Азербайджан, AZ 1143, Баку, пр-т Гусейна Джавида, 113). E-mail: aydin.pashajanov@gmail.com. Scopus Author ID 57373936700, <https://orcid.org/0000-0002-5923-0420>

Фатуллаева Перизат Амрулла, д.х.н., Министерство науки и образования Азербайджанской республики, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (Азербайджан, AZ 1143, Баку, пр-т Гусейна Джавида, 113). E-mail: pfatullayeva@gmail.com. Scopus Author ID 17134702200, <https://orcid.org/0000-0002-2702-7321>

*The text was submitted by the authors in English
and edited for English language and spelling by Thomas A. Beavitt*

Химия и технология неорганических материалов
Chemistry and technology of inorganic materials

УДК 548.55

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-55-62>

EDN WCZOAO



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Оптимизация процесса роста монокристалла КРС-5 с помощью расчета градиента температуры методом конечных элементов

С.В. Ерохин[✉], К.С. Зараменских, М.С. Кузнецов, С.М. Пилюшко

Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности
«Гиредмет» имени Н.П. Сажина, Москва, 111524 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: fizteh1993@gmail.com

Аннотация

Цели. Галогениды таллия, в частности, КРС-5 (TlBr–TlI), являются одними из наиболее перспективных оптических кристаллов среднего и дальнего инфракрасного диапазона. Однако высокие требования к качеству материала приводят к существенным сложностям производства данных монокристаллов, т.к. при несоблюдении точных условий роста образцы получают поликристаллическими, непригодными для коммерческого использования. Для определения оптимальных условий роста необходимо проведение десятков дорогостоящих экспериментов. В таком случае альтернативным решением является компьютерное моделирование. В зависимости от требований можно анализировать ключевые параметры по отдельности, не усложняя модель множеством неизвестных одновременно. Целью данной работы является определение условий роста кристалла КРС-5 вычислительными методами для установления причин поликристалличности образцов и нахождения оптимальных параметров получения монокристаллов.

Методы. Для решения поставленной задачи использовали метод конечных элементов, с помощью которого можно выполнить расчеты температурного распределения, механических напряжений, конвективных эффектов, скорости распространения фронта кристаллизации, деформаций из-за теплового расширения и других явлений, возникающих в процессе кристаллообразования. Для построения модели ампулы использовался пакет MATLAB с модулем для решения уравнений в частных производных. Задача о температурном градиенте решалась в осесимметричном приближении.

Результаты. С помощью компьютерного моделирования рассчитано распределение температур в материале в процессе роста, на основе чего определено положение и форма фронта кристаллизации. Сделан вывод, что поликристаллические образцы растут в результате прохождения фронта кристаллизации плоской формы. Определена оптимальная температура в печи, необходимая для формирования выпуклого фронта кристаллизации. Продемонстрирован выращенный монокристалл КРС-5.

Выводы. Расчеты позволили быстро определить причину поликристалличности образцов, получить оптимальные параметры роста монокристаллов и на основе их провести эксперимент роста КРС-5. В полученном образце не наблюдалась блочная структура, и кристалл успешно подвергнулся механической обработке.

Ключевые слова

метод конечных элементов, расчет градиента температур, оптические кристаллы, галогенид таллия, КРС-5

Поступила: 20.09.2024

Доработана: 30.10.2024

Принята в печать: 24.12.2024

Для цитирования

Ерохин С.В., Зараменских К.С., Кузнецов М.С., Пилюшко С.М. Оптимизация процесса роста монокристалла КРС-5 с помощью расчета градиента температуры методом конечных элементов. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):55–62. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-55-62>

RESEARCH ARTICLE

Optimization of KRS-5 single crystal growth process by calculation of temperature gradient using finite element method

Sergey V. Erohin✉, Ksenia S. Zaramenskikh, Mikhail S. Kuznetsov, Stanislav M. Pilyushko

Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (Giredmet), Moscow, 111524 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: fizteh1993@gmail.com

Abstract

Objectives. Thallium halides, in particular KRS-5 (TlBr–TlI), represent one of the most promising classes of optical crystals for applications in the mid- and far-infrared ranges. Nevertheless, the high-quality standards applied to materials used for such applications present considerable challenges in the manufacture of single thallium halide crystals. In particular, when failing to adhere to exacting growth conditions, the samples exhibit polycrystalline characteristics, rendering them unsuitable for utilization. Given the high cost of experiments carried out to ascertain the optimal conditions for growth, computer modeling may present a viable alternative. When taking such an approach to satisfy the specific requirements, it becomes possible to analyze key effects as standalone entities, thus avoiding unnecessary complications resulting from the introduction of a high number of simultaneous unknown variables. Thus, the aim of the present work is to simulate the growth conditions of KRS-5 crystal to ascertain the causes of polycrystallinity in the samples and identify the optimal parameters for obtaining single crystals.

Methods. In order to solve the problem, the finite element method was used. This method is employed for the calculation of temperature distribution, mechanical stresses, convective effects, the rate of spreading of the crystallization front, deformations due to thermal expansion, and other phenomena that arise during the process of crystal formation. The MATLAB package, which includes a module for solving partial differential equations, was used to simulate the crystal growth ampoule. The problem of temperature gradient was solved in axisymmetric approximation.

Results. A computer simulation was employed to calculate the temperature distribution within the material during the growth process. This was used to determine the position and shape of the crystallization front. It is established that polycrystalline samples develop as a consequence of the crystallization front assuming a flat configuration. The optimum temperature in the furnace was determined. The work demonstrated the successful growth of a KRS-5 crystal under the calculated conditions.

Conclusions. The calculations used to identify the underlying cause of polycrystallinity in the samples enabled a determination of the optimal parameters for single crystal growth. On the basis of the calculations, a growth experiment was conducted on the KRS-5 sample. The obtained sample met the requisite criteria for commercial utilization.

Keywords

finite element method, temperature gradient calculation, optical crystals, thallium halide, KRS-5

Submitted: 20.09.2024

Revised: 30.10.2024

Accepted: 24.12.2024

For citation

Erohin S.V., Zaramenskikh K.S., Kuznetsov M.S., Pilyushko S.M. Optimization of KRS-5 single crystal growth process by calculation of temperature gradient using finite element method. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):55–62. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-55-62>

ВВЕДЕНИЕ

Галогениды таллия обладают равномерной прозрачностью в очень широком диапазоне длин волн, охватывающем видимую и среднюю инфракрасную области спектра от 0.35 до 50 мкм. Пропускание составляет до 70% при коэффициенте отражения 30%, полосы поглощения в диапазоне пропускания отсутствуют. В зависимости от состава галогениды таллия находят применение в различных областях. Среди галогенидов таллия кристаллы КРС-5 (нем. Kristalle aus dem Schmelzfluss,

42.5% TlBr, 57.5% TlI) являются наиболее перспективными для применения в космической астрофизике, тепловидении и спектрофотометрии. Кристаллы обладают механической, химической и вибрационной прочностью и влагостойкостью, благодаря чему пригодны для работы в атмосферных условиях без специальной защиты. Сочетание характеристик кристаллов КРС-5 может позволить улучшить свойства оборудования в диапазоне до 10 мкм и послужить основой создания не имеющих аналогов новых устройств, работающих в диапазоне от 10 до 50 мкм [1, 2].

Бромид таллия — полупроводник с запрещенной зоной 2.68 эВ — также перспективен. Благодаря большим атомным номерам (81 и 35) и высокой плотности (7.56 г/см^3) он обладает превосходной останавливающей способностью гамма-излучения [3, 4], что делает его идеальным для обнаружения радиации при комнатной температуре. Также бромид таллия является перспективным материалом для позитронно-эмиссионной томографии, поскольку он обеспечивает очень хорошее энергетическое разрешение и возможность 3D-сегментации, а также эффективность обнаружения, превосходящую таковую у широко используемых сцинтилляторов [5, 6]. Несмотря на хорошее разрешение детекторов на основе TlBr, все же наблюдается нестабильность их работы. Данную проблему пытаются решить добавлением в состав кристалла атомов йода I или хлора Cl [7], а также легированием компенсационными примесями [8, 9].

Выращивание кристаллов галогенидов таллия может быть выполнено методом Бриджмена–Стокбаргера, который подходит для получения монокристаллов данного состава [10]. Тем не менее присутствует ряд проблем в производстве данных кристаллов, особенно с диаметрами свыше 50 мм. Ключевыми свойствами данных материалов являются чистота и структурное совершенство, однако методы достижения чистоты материала с уровнем содержания примесей не более 10^{-5} мас. % недостаточно отработаны, а бездефектность кристаллов часто оказывается далека от совершенства [11–13]. Кроме того, материал является токсичным, что также усложняет технологический процесс получения его монокристаллов. Степень блочности кристалла КРС-5 существенно зависит от параметров роста в мультizonной печи. Также износ оборудования может приводить к тому, что ранее отработанные режимы не будут давать монокристаллы необходимого качества, а поиск новых условий роста путем проб и ошибок может повлечь за собой неприемлемые затраты как дорогостоящего материала, так и времени.

В таком случае решением может послужить проведение компьютерного моделирования [14]. Численные методы давно зарекомендовали себя, как эффективный способ решения технологических задач. В зависимости от требований можно рассматривать ключевые эффекты по отдельности, не усложняя модель учетом множества неизвестных одновременно. Например, расчеты распределения температур, механических напряжений, эффектов конвекции, скорости распространения фронта кристаллизации,

деформаций в результате теплового расширения и других явлений, возникающих в процессе роста кристаллов, доступны в рамках численных методов. В данной работе демонстрируется пример решения упрощенной задачи поиска распределения температур, которая позволяет определить параметры роста качественных образцов кристаллов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все расчеты были выполнены в пакете MATLAB¹ с использованием модуля для решения уравнений в частных производных Partial Differential Equation Toolbox (PDEs²). Задача распределения температур решалась в осесимметричном приближении. Высота модели ампулы составляла 0.35 м, радиус 0.04 м, угол при вершине конуса 45°C. Модель ампулы разбивалась на сетку с треугольными элементами размером не больше 0.005 м с квадратичным разбиением узлов сетки, со скоростью изменения сетки 1.5.

Были взяты следующие свойства кристалла КРС-5: теплоемкость $C = 151 \text{ Вт}\cdot\text{с}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$, теплопроводность $k = 0.544 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$ и плотность $\rho = 7.37 \text{ г/см}^3$ [15]. Рост кристалла осуществлялся в АО *Гиредмет* (Россия) из шихты соединения двух солей иодида и бромида таллия (*Гиредмет*, Россия) в печи EDG11-D4 Sunfire (*MELLEN*, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост монокристаллов вертикально направленной кристаллизации может быть реализован в мультizonной печи без использования мембраны, разделяющей холодную и горячую зону. В этом случае вместо перемещения ампулы с расплавом можно менять температуру нагревательных элементов и тем самым сдвигать положение изотермы кристаллизации (рис. 1).

В ампулу из термостойкого стекла помещается шихта состава КРС-5, после чего ампула подвешивается внутри печи (рис. 1б). Затем температура внутри всей рабочей зоны повышается до температур выше температуры плавления, и материал переходит в расплавленное состояние. Далее температура нагревательных элементов последовательно опускается до значений ниже температуры кристаллизации КРС-5, начиная с расположенных ниже ампулы с материалом элементов, после чего внутри ампулы формируется кристаллическая фаза. Однако общей информации о параметрах роста недостаточно для получения качественных образцов.

¹ MATLAB. version 9.14.0 (R2023a). Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.; 2023.

² Partial Differential Equation Toolbox. version 9.14 (R2023a). Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.; 2023.

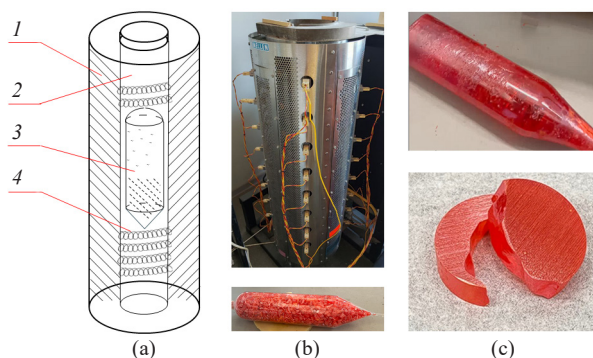


Рис. 1. (а) Схематичное изображение мультizonной печи: 1 — изолятор; 2 — рабочая зона; 3 — ампула с КРС-5; 4 — нагревательные элементы. Температура на каждом нагревательном элементе контролируется отдельно, и за счет этого в ампуле одновременно сосуществуют кристаллическая фаза и расплав (показано пунктирными линиями и волнами). (б) Фото мультizonной печи и ампулы с шихтой, которая подвешивается в нагревательной зоне. (в) Кристалл КРС-5, выращенный в печи (фото сверху). При неправильном температурном режиме кристалл разваливается при обработке (фото внизу).

Fig. 1. (a) Schematic representation of a multizone furnace: (1) insulator; (2) working zone; (3) ampoule with KRS-5; (4) heating elements. The temperature of each heating element is regulated independently, allowing for the coexistence of the crystal phase and the melt within the ampoule (illustrated by dotted lines and waves). (b) Photo of a multizone furnace and an ampoule with powder that is suspended within the heating zone. (c) KRS-5 crystal grown in the furnace (photo above). If the temperature regime is not correct, the crystal falls apart during processing (photo below)

Например, на рис. 1с показан образец поликристаллического КРС-5, полученный при поддержании градиента температуры до 10°C/см и скорости роста кристалла не более 1.5 мм/ч. Поскольку одним из ключевых применений КРС-5 является оптика, то полученные образцы подвергаются механической обработке. Поликристаллические образцы не выдерживают такой обработки и потому непригодны. Причин для роста поликристаллов может быть несколько: форма фронта кристаллизации, напряжения на границе контакта ампулы/материал, механизмы конвекции, множественные центры кристаллизации и т.д. Искать решение подбором параметров крайне затратно и трудоемко, по этой причине было решено использовать численное моделирование.

В рамках данной работы было решено, что для проверки формы фронта кристаллизации достаточно сфокусироваться на расчете изотерм внутри ампулы без учета конвекции или механических напряжений на границе контакта материала с ампулой. Последние эффекты могут быть добавлены в усложненную модель при необходимости.

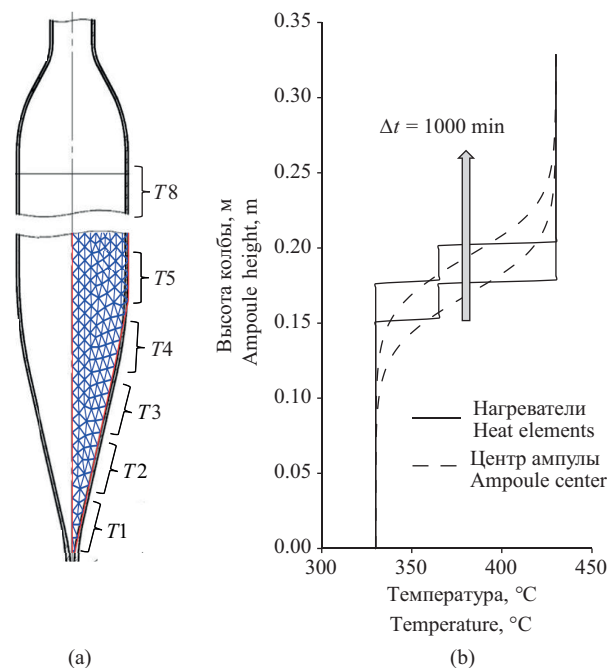


Рис. 2. (а) Модель ампулы из термостойкого стекла. Для расчетов пространство разбивалось сеткой треугольных элементов, которым задавались свойства материала КРС-5. Отрезки T1–T8 отмечают положение нагревательных элементов. (б) Температура на нагревательных элементах (сплошная линия) и соответствующая температура в центре ампулы (пунктирная линия) в два момента времени. Стрелкой указано, куда во времени смещаются зависимости.

Fig. 2. (a) Model of the ampoule made of heat-resistant glass. The blue color shows the mesh. Each element has the properties of the KRS-5 material. The positions of the heating elements are indicated by T1–T8. (b) The temperature of the heating elements (solid line) and the corresponding temperature at the center of the flask (dashed line) at two points in time are illustrated. The arrow indicates where the dependencies shift over time

Для проведения моделирования методом конечных элементов в пакете MATLAB была создана осесимметричная 2D-модель ампулы с материалом, см. рис. 2а. В рамках задачи решалось стандартное уравнение теплопроводности:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (k \nabla T),$$

где T — температура, t — время. Элементам задавались характеристики теплоемкости (C_p), теплопроводности (k) и плотности (ρ), соответствующие кристаллу КРС-5. В задаче не учитывалась теплота кристаллизации, поскольку при достаточно медленном процессе роста кристалла система успевает прийти в тепловое равновесие. Учет нагревательных элементов задавался фиксированной температурой на краях модели. Размеры участков с контролируемой

температурой, как и размер модели соответствовали экспериментальной установке. Далее предполагалось, что положение фронта кристаллизации соответствует положению изотермы кристаллизации ($T_{кр} = 414^\circ\text{C}$).

Температура нагревательных элементов менялась во времени по следующему алгоритму: сначала температура всех нагревателей была равна максимальной температуре: $T1 = T2 = \dots = T8 = T_{\max}$. Затем температура первого нагревателя менялась по соотношению

$$T1 = T_{\max} - \left(\frac{t - t_1}{1000 \cdot (T_{\max} - T_{\min})} \right),$$

где t_1 — время начала охлаждения элемента $T1$ (мин), t — время расчета (мин). После охлаждения элемента $T1$ до $T_{\min}$, аналогичным образом менялась температура на элементе $T2$. Температуры $T_{\min}$ и $T_{\max}$ варьировались в различных расчетах в диапазонах $330\text{--}360^\circ\text{C}$ и $430\text{--}460^\circ\text{C}$. Профиль температур и нагревателей в зависимости от высоты приведен на рис. 2б. При указанных параметрах изотерма кристаллизации за 1000 мин смещается на 2.5 см, что соответствует скорости роста кристалла 1.5 мм/ч.

На рис. 3 представлены 3D поверхности части модели с температурой ниже температуры кристаллизации 414°C и видно изменение формы изотерм при переключении температуры нагревателей как в области

конуса, так и в цилиндрической области ампулы. На рис. 3а и 3б показано сравнение двух температурных режимов, в которых при одной и той же разнице максимальной и минимальной температур наблюдается принципиально разная форма изотермы кристаллизации. В случае, если диапазон сдвинут так, что максимальная температура близка к температуре кристаллизации $T_{кр}$, форма изотермы получается выпуклой (рис. 3а). В противоположном случае, если минимальная температура близка к $T_{кр}$, форма изотермы кристаллизации получается вогнутой.

В квазистационарном режиме, когда скорость роста существенно медленнее, чем скорость установления температурного равновесия, предполагается, что положение фронта кристаллизации соответствует изотерме кристаллизации. Форма фронта кристаллизации оказывает существенное влияние на качество растущего кристалла. Например, согласно исследованиям, проведенным еще в XX веке [16], выпуклая граница фронта кристаллизации препятствует появлению новых центров зародышеобразования на пути дальнейшего роста главного кристалла, так как наиболее продвинувшаяся в расплав часть кристалла дальше всего удалена от стенок, где наиболее вероятно формирование новых зародышей. Также важно отметить, что конус ампулы является местом с наибольшей вероятностью роста таких дефектов. Чем больше угол при вершине конуса, тем больше

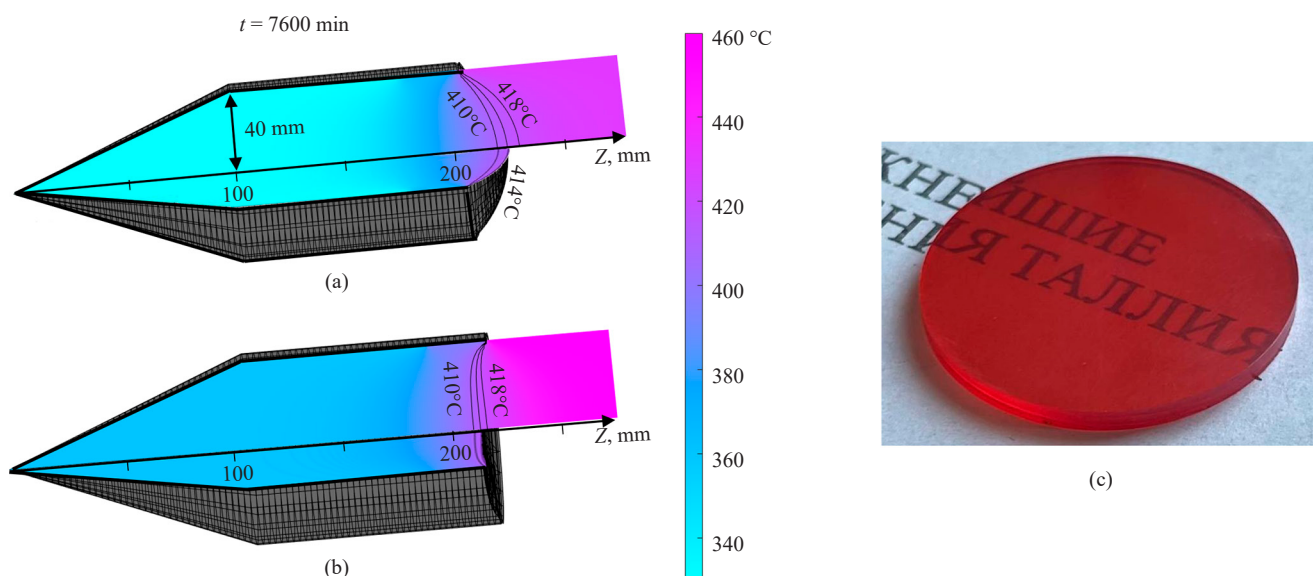


Рис. 3. (а), (б) 3D модели кристаллизованной части материала внутри ампулы в случае двух температурных режимов: (а) $330\text{--}430^\circ\text{C}$; (б) $360\text{--}460^\circ\text{C}$. Градиентом цвета показано распределение температуры внутри материала. Черными линиями отмечены три изотермы 410, 414 и 418°C . (с) Обработанный образец кристалла КРС-5, полученный при использовании температурного режима (а).

Fig. 3. (а), (б) 3D models of the crystallized part of the material inside the ampoule in the case of two temperature regimes: (а) $330\text{--}430^\circ\text{C}$; (б) $360\text{--}460^\circ\text{C}$. The color gradient shows the temperature distribution within the material. Three isotherms, for 410, 414, and 418°C , are marked with black lines. (с) Processed sample of KRS-5 crystal obtained using the temperature regime (а)

вероятность поликристалличности, и по этой причине форма ампулы имеет большое значение.

Кроме того, степень блочности кристалла может зависеть от формы фронта кристаллизации. Поскольку блочность часто формируется в результате скопления дислокаций, а дислокации перемещаются преимущественно перпендикулярно границе роста, то при выпуклом фронте дислокации могут “выталкиваться” из кристалла, не создавая высокой плотности дефектов [17]. Таким образом, для получения высококачественных образцов необходимо использовать режим, представленный на рис. 3а. Из расчетов также можно определить величину градиента в зоне фронта кристаллизации. По изотермам на рис. 3а и 3б было получено, что для первого режима градиент в центре ампулы составляет 11°C/см, а для второго 14°C/см.

Согласно рассчитанному режиму, был выращен новый кристалл КРС-5 в мультizonной печи. Образец представлен на рис. 3с. Контроль качества кристаллов проводился визуально, без использования микроскопа или других оптических средств при ярком освещении. Наблюдение проводилось под острыми углами к поверхности образцов. При таких условиях осмотра выявляются блоки, обусловленные несовершенством структуры кристалла. В полученном образце не наблюдалась блочная структура, и кристалл успешно подвергался механической обработке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода конечных элементов, реализованного в пакете MATLAB, было получено распределение температур в мультizonной печи. Основываясь на предположении, что при

достаточно медленном росте кристалла фронт кристаллизации располагается вдоль изотермы кристаллизации, было определено, что причина поликристалличности ранее выращенных кристаллов связана с плоской формой фронта кристаллизации, что в свою очередь способствует появлению множественных центров кристаллизации и, как следствие, формированию поликристаллической структуры. Затем были определены новые параметры роста и установлены соответствующие значения температур на нагревательных элементах, что позволило вырастить кристалл КРС-5 с низкой степенью блочности, подходящий для коммерческого использования.

Вклад авторов

С.В. Ерохин — проведение расчетов, написание текста статьи.

К.С. Зараменских — отработка режимов роста, написание текста статьи.

М.С. Кузнецов — рост кристаллов в мультizonной печи, планирование эксперимента.

С.М. Пилушко — подготовка образцов и их механическая обработка.

Authors' contributions

S.V. Erohin — carrying out calculations, writing the text of the article.

K.S. Zaramenskikh — developing growth regimes, writing the text of the article.

M.S. Kuznetsov — growing crystals in a multizone furnace, planning the experiment.

S.M. Pilyushko — preparing samples and mechanical processing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Работа выполнена без финансовой поддержки.

The authors declare no conflict of interest. The work was done without financial support.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов М.С., Зараменских К.С., Лисицкий И.С., Полякова Г.В., Морозов М.В., Пимкин Н.А., Сосков О.В., Бутвина Л.Н. Градиентные материалы на основе кристаллов галогенидов таллия для оптических элементов и оптоволокон в ИК-диапазоне. *Фотон-Экспресс*. 2021;6(174): 76–77. <https://doi.org/10.24412/2308-6920-2021-6-76-77>
2. Khorkin V.S., Voloshinov V.B., Kuznetsov M.S. Anisotropic acousto-optic interaction in a KRS-5 crystal. *Appl. Opt.* 2022;61(15):4397–4403. <https://doi.org/10.1364/AO.453606>
3. Kim H., Ogorodnik Y., Kargar A., Cirignano L., Thrall C.L., Koehler W., O'Neal S.P., He Z., Swanberg E., Payne S.A., Squillante M.R., Shah K. Thallium Bromide Gamma-Ray Spectrometers and Pixel Arrays. *Front Phys.* 2020;8:55. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00055>
4. Hitomi K., Kim C., Nogami M., Shimazoe K., Takahashi H. Characterization of coincidence time resolutions of $\text{TlBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ crystals as Cherenkov radiators. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2023;62:081001. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ace5fa>

REFERENCES

1. Kuznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitskii I.S., Polyakova G.V., Morozov M.V., Pimkin N.A., Soskov O.V., Butvina L.N. Gradient materials based on thallium halide crystals for optical elements and optical fibers of the IR range. *Foton-Ekspress = Photon-Express*. 2021;6(174):76–77 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2308-6920-2021-6-76-77>
2. Khorkin V.S., Voloshinov V.B., Kuznetsov M.S. Anisotropic acousto-optic interaction in a KRS-5 crystal. *Appl. Opt.* 2022;61(15):4397–4403. <https://doi.org/10.1364/AO.453606>
3. Kim H., Ogorodnik Y., Kargar A., Cirignano L., Thrall C.L., Koehler W., O'Neal S.P., He Z., Swanberg E., Payne S.A., Squillante M.R., Shah K. Thallium Bromide Gamma-Ray Spectrometers and Pixel Arrays. *Front Phys.* 2020;8:55. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00055>
4. Hitomi K., Kim C., Nogami M., Shimazoe K., Takahashi H. Characterization of coincidence time resolutions of $\text{TlBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ crystals as Cherenkov radiators. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2023;62:081001. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ace5fa>

5. Ariño-Estrada G., Du J., Kim H., Cirignano L.J., Shah K.S., Cherry S.R., Mitchell G.S. Development of TlBr detectors for PET imaging. *Phys. Med. Biol.* 2018;63(13):13NT04. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/aac27e>
6. Ellin J., Reboló L., Backfish M., Prebys E., Ariño-Estrada G. Prompt gamma timing for proton range verification with TlBr and TlCl as pure Cherenkov emitters. *Phys. Med. Biol.* 2024;69(11):115002. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/ad4304>
7. Kim H., Churilov A., Ciampi G., Cirignano L., Higgins W., Kim S., O'Dougherty P., Olschner F., Shah K. Continued development of thallium bromide and related compounds for gamma-ray spectrometers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equip.* 2011;629(1):192–196. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.10.097>
8. Смирнов И.С., Говорков А.В., Кожухова Е.А., Лисицкий И.С., Кузнецов М.С., Зараменских К.С., Поляков А.Я. Влияние условий выращивания и легирования донорными примесями на механизм проводимости и спектры глубоких уровней в кристаллах TlBr. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2013;3:4–12. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2013-3-4-12>
9. Bishop S.R., Higgins W., Ciampi G., Churilov A., Shah K.S., Tuller H.L. The Defect and Transport Properties of Donor Doped Single Crystal TlBr. *J. Electrochem. Soc.* 2011;158(2):J47. <http://doi.org/10.1149/1.3525243>
10. Salimgareev D., Lvov A., Yuzhakova A., Pestereva P., Shmygalev A., Korsakov A., Zhukova L. Optical materials for IR fiber optics based on solid solutions of $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75} - \text{TlCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}$, $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ systems. *Opt. Mat.* 2023;143(3):114304. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114304>
11. Лисицкий И.С., Голованов В.Ф., Кузнецов М.С., Полякова Г.В. Макроскопические дефекты монокристаллов галогенидов таллия, выращенных из расплава методом Стокбаргера. *Цветные металлы.* 2004;2:81–84.
12. Kozlov V., Leskelä M., Sipilä H. Annealing and characterisation of TlBr crystals for detector applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equip.* 2005;546(1):200–204. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.03.025>
13. Kozlov V., Leskelä M., Prohaska T., Schultheis G., Stinger G., Sipilä H. TlBr crystal growth, purification and characterisation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equip.* 2004;531(1):165–173. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.06.002>
14. Аронов П.С., Гусев А.О., Родин А.С. Моделирование напряженно-деформированного состояния кристалла, выращенного методом Бриджмена. *Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша.* 2023;8:26 с. <https://doi.org/10.20948/prepr-2023-8>
15. Авдиенко К.И., Артюшенко В.Г., Белоусов А.С. и др. Кристаллы галогенидов таллия. Получение, свойства и применение. Новосибирск: Наука; 1989. 151 с.
16. Лодиз Р.А., Паркер Р.Л. Рост монокристаллов: пер. с англ. М.: Мир; 1974. 540 с.
17. Aust K.T., Chalmers B. Control of lineage structure in aluminum crystals grown from the melt. *Can. J. Phys.* 1958;36(7):977–980. <https://doi.org/10.1139/p58-103>
5. Ariño-Estrada G., Du J., Kim H., Cirignano L.J., Shah K.S., Cherry S.R., Mitchell G.S. Development of TlBr detectors for PET imaging. *Phys. Med. Biol.* 2018;63(13):13NT04. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/aac27e>
6. Ellin J., Reboló L., Backfish M., Prebys E., Ariño-Estrada G. Prompt gamma timing for proton range verification with TlBr and TlCl as pure Cherenkov emitters. *Phys. Med. Biol.* 2024;69(11):115002. <https://doi.org/10.1088/1361-6560/ad4304>
7. Kim H., Churilov A., Ciampi G., Cirignano L., Higgins W., Kim S., O'Dougherty P., Olschner F., Shah K. Continued development of thallium bromide and related compounds for gamma-ray spectrometers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equip.* 2011;629(1):192–196. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.10.097>
8. Smirnov I.S., Govorkov A.V., Kozhukhova E.A., Lisitsky I.S., Kuznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Polyakov A.Ya. The influence of growth conditions and donor doping on conductivity mode and deep traps spectra in TlBr single crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2013;3:4–12 (in Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2013-3-4-12>
9. Bishop S.R., Higgins W., Ciampi G., Churilov A., Shah K.S., Tuller H.L. The Defect and Transport Properties of Donor Doped Single Crystal TlBr. *J. Electrochem. Soc.* 2011;158(2):J47. <http://doi.org/10.1149/1.3525243>
10. Salimgareev D., Lvov A., Yuzhakova A., Pestereva P., Shmygalev A., Korsakov A., Zhukova L. Optical materials for IR fiber optics based on solid solutions of $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75} - \text{TlCl}_{0.74}\text{Br}_{0.26}$, $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75} - \text{TlBr}_{0.46}\text{I}_{0.54}$ systems. *Opt. Mat.* 2023;143(3):114304. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114304>
11. Lisitsky I.S., Golovanov V.F., Kuznetsov M.S., Polyakova G.V. Macroscopic defects of thallium halide single crystals grown from the melt by the Stockbarger method. *Tsvetnye Metally.* 2004;2:81–84 (in Russ.).
12. Kozlov V., Leskelä M., Sipilä H. Annealing and characterisation of TlBr crystals for detector applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equip.* 2005;546(1):200–204. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.03.025>
13. Kozlov V., Leskelä M., Prohaska T., Schultheis G., Stinger G., Sipilä H. TlBr crystal growth, purification and characterisation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equip.* 2004;531(1):165–173. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.06.002>
14. Aronov P.S., Gusev A.O., Rodin A.S. Modeling of the stress-strain state of the crystal grown by Bridgman method. *Preprinty IPM im. M.V. Keldysha = Keldysh Inst Prepr.* 2023;8:26 p. (in Russ.). <https://doi.org/10.20948/prepr-2023-8>
15. Avdienko K.I., Artyushenko V.G., Belousov A.S., et al. *Kristally galogenidov talliya. Poluchenie, svoistva i primeneniye* (Crystals of Thallium Halides. Synthesis, Properties and Applications). Novosibirsk: Nauka; 1989. 151 p. (in Russ.).
16. Laudise R.A., Parker R.L. *Rost monokristallov (The Growth of Single Crystals)*: transl. from Engl. Moscow: Mir; 1974. 540 p. (in Russ.). [Laudise R.A. *The Growth of Single Crystals*. N.Y.: Prentice-Hall Publ., 1970. 352 p.]
17. Aust K.T., Chalmers B. Control of lineage structure in aluminum crystals grown from the melt. *Can. J. Phys.* 1958;36(7):977–980. <https://doi.org/10.1139/p58-103>

Об авторах

Ерохин Сергей Владимирович, к.ф.-м.н., научный сотрудник, лаборатория высокочистых галогенидных материалов для оптики, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сагина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1). E-mail: fizteh1993@gmail.com. Scopus Author ID 57003750600, ResearcherID AFR-7212-2022, SPIN-код РИНЦ 6549-5344, <https://orcid.org/0000-0002-7464-8454>

Зараменских Ксения Сергеевна, к.х.н., лаборатория высокочистых галогенидных материалов для оптики, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сагина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1). E-mail: kszaramenskikh@rosatom.ru. Scopus Author ID 56743216200, SPIN-код РИНЦ 3904-6167, <https://orcid.org/0000-0001-8573-3470>

Кузнецов Михаил Сергеевич, начальник лаборатории высокочистых галогенидных материалов для оптики, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сагина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1). E-mail: gradan@mail.ru. Scopus Author ID 55421893200, <https://orcid.org/0000-0002-8441-4424>

Пилюшко Станислав Михайлович, инженер-технолог, лаборатория высокочистых галогенидных материалов для оптики, АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сагина (111524, Россия, Москва, Электродная ул., д. 2, стр. 1). E-mail: vorpat2402@bk.ru. Scopus Author ID 57854000900, SPIN-код РИНЦ 4397-6926, <https://orcid.org/0009-0005-3650-4694>

About the authors

Sergey V. Erohin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory of High-Purity Halogenide Materials for Optics, Giredmet (2-1, Elektrodная ul., Moscow, 111524, Russia). E-mail: fizteh1993@gmail.com. Scopus Author ID 57003750600, ResearcherID AFR-7212-2022, RSCI SPIN-code 6549-5344, <https://orcid.org/0000-0002-7464-8454>

Ksenia S. Zaramenskikh, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of High-Purity Halogenide Materials for Optics, Giredmet (2-1, Elektrodная ul., Moscow, 111524, Russia). E-mail: kszaramenskikh@rosatom.ru. Scopus Author ID 56743216200, RSCI SPIN-code 3904-6167, <https://orcid.org/0000-0001-8573-3470>

Mikhail S. Kuznetsov, Head of the Laboratory of High-Purity Halogenide Materials for Optics, Giredmet (2-1, Elektrodная ul., Moscow, 111524, Russia). E-mail: gradan@mail.ru. Scopus Author ID 55421893200, <https://orcid.org/0000-0002-8441-4424>

Stanislav M. Pilyushko, Process Engineer, Laboratory of High-Purity Halogenide Materials for Optics, Giredmet (2-1, Elektrodная ul., Moscow, 111524, Russia). E-mail: vorpat2402@bk.ru. Scopus Author ID 57854000900, RSCI SPIN-code 4397-6926, <https://orcid.org/0009-0005-3650-4694>

УДК 544.032

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-63-74>

EDN XZSYPF



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Структура и свойства Li феррита, синтезированного из порошков $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$

Е.Н. Лысенко[✉], В.А. Власов, Ю.С. Елькина, А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: lysenkoen@tpu.ru

Аннотация

Цели. Исследование структуры и свойств литиевых ферритов, полученных путем предварительного твердофазного синтеза образцов на основе порошковых смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ с различной концентрацией оксида самария (0, 4.7, 14.7 мас. %) при 900°C и последующего их высокотемпературного спекания при 1150°C.

Методы. Структурные и морфологические характеристики синтезированных и спеченных образцов исследованы методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов, дифференциально-сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии.

Результаты. В результате предварительного синтеза происходит образование двухфазной композиционной структуры, содержащей незамещенный литиевый феррит $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ со структурой шпинели и перовскитоподобную фазу SmFeO_3 . Увеличение содержания Sm_2O_3 с 4.7 до 14.7 мас. % в исходной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению во время синтеза количества вторичной фазы SmFeO_3 с 4.9 до 18.2 мас. % в образцах. Высокие значения температуры Кюри, равные 631–632°C, а также полученные значения энтальпии фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta$ в литиевом феррите свидетельствуют об основном образовании упорядоченной α -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ во всех синтезированных образцах. Последующее спекание при повышенной температуре приводит к уменьшению содержания фазы SmFeO_3 и увеличению фазы литиевого феррита. При этом образец, не модифицированный самарием, содержит значительное количество разупорядоченной β -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, что было подтверждено заниженными значениями температуры Кюри и энтальпии фазового перехода. Плотность такого образца 4.4 г/см³. Введение ионов самария приводит к сохранению во время спекания упорядоченной α -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. При этом плотность спеченных образцов уменьшилась до 4.3 и 4.1 г/см³ с увеличением концентрации вводимого на этапе синтеза оксида самария соответственно до 4.7 и 14.7 мас. %.

Выводы. Введение малых концентраций оксида самария (до 4.7 мас. %) при синтезе феррита приводит к формированию во время спекания двухфазной композиционной структуры, характеризующейся основным содержанием незамещенной литиевой ферритовой фазы с более правильными многогранными зернами и небольшим содержанием вторичной перовскитоподобной фазы. Формирование вторичной фазы, которая имеет отличные от феррита свойства, а также полученные характеристики для таких образцов, включающие незначительное уменьшение их плотности с сохранением высокого значения температуры Кюри, соответствующей основной магнитной фазе, делают ферриты, модифицированные низкими концентрациями редкоземельных элементов, перспективными для дальнейшего изучения их электромагнитных свойств в сверхвысокочастотном диапазоне.

Ключевые слова

литиевый феррит, оксид самария, перовскит, микроструктура, твердофазный синтез, спекание

Поступила: 10.09.2024

Доработана: 09.11.2024

Принята в печать: 25.12.2024

Для цитирования

Лысенко Е.Н., Власов В.А., Елькина Ю.С., Суржиков А.П. Структура и свойства Li феррита, синтезированного из порошков $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):63–74. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-63-74>

RESEARCH ARTICLE

Structure and properties of Li ferrite synthesized from Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – Sm_2O_3 powders

Elena N. Lysenko✉, Vitaly A. Vlasov, Yuliya S. Elkina, Anatoly P. Surzhikov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: lysenkoen@tpu.ru

Abstract

Objectives. To study the structure and properties of lithium ferrites obtained by preliminary solid-phase synthesis of samples based on Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – Sm_2O_3 powder mixtures having various concentrations of samarium oxide (0, 4.7, and 14.7 wt %) at 900°C and their subsequent high-temperature sintering at 1150°C.

Methods. The structural and morphological characteristics of the synthesized and sintered samples were studied by X-ray powder diffraction analysis, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry.

Results. The preliminary synthesis gives a two-phase composite structure containing unsubstituted lithium ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ having a spinel structure and a perovskite-like SmFeO_3 phase. An increase in the Sm_2O_3 content from 4.7 to 14.7 wt % in the initial Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – Sm_2O_3 mixture leads to an increase in the amount of the secondary SmFeO_3 phase in the synthesized samples from 4.9 to 18.2 wt %. The high Curie temperature values (631–632°C) and obtained values of the enthalpy of the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transitions in lithium ferrite indicate that the main product in all synthesized samples is the ordered α - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ phase. Subsequent sintering at elevated temperatures leads to a decrease in the SmFeO_3 phase content to 3.8 and 16.5 wt % and to an increase in the content of the lithium ferrite phase. The sample not modified with samarium contains a significant amount of the disordered β - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ phase, as confirmed by the reduced values of the Curie temperature and phase transition enthalpy. The density of such a sample is 4.4 g/cm³. The introduction of samarium ions leads to the preservation of the ordered α - $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ phase during sintering. The density of the sintered samples decreases to 4.3 and 4.1 g/cm³ with an increase in the concentration of samarium oxide introduced at the synthesis stage to 4.7 and 14.7 wt %, respectively.

Conclusions. The introduction of samarium oxide to low concentrations (up to 4.7 wt %) during ferrite synthesis leads to the formation of a two-phase composite structure during sintering, which mainly consists of an unsubstituted lithium ferrite phase having more regular polyhedral grains and a low content of the secondary perovskite-like phase. The formation of the secondary phase, whose properties differ from those of ferrite, along with the characteristics obtained for such samples, which include a slight decrease in density while maintaining a high Curie temperature corresponding to the main magnetic phase, make ferrites modified with low concentrations of rare earth elements promising for further study of their electromagnetic properties in the microwave range.

Keywords

lithium ferrite, samarium oxide, perovskite, microstructure, solid-phase synthesis, sintering

Submitted: 10.09.2024

Revised: 09.11.2024

Accepted: 25.12.2024

For citation

Lysenko E.N., Vlasov V.A., Elkina Yu.S., Surzhikov A.P. Structure and properties of Li ferrite synthesized from Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – Sm_2O_3 powders. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):63–74. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-63-74>

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты со структурой шпинели широко используются в микроволновых устройствах, например, изоляторах, циркуляторах, фазовращателях, поглотителях [1–5], а также при создании магнитоуправляемых фотокатализаторов [6]. Ужесточение условий эксплуатации устройств на их основе определяет актуальность исследований по созданию новых ферритовых материалов с требуемым комплексом свойств, а также по разработке

и усовершенствованию технологии их производства.

Незамещенный литиевый феррит $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (или LiFe_5O_8), обладающий высокой температурой Кюри и намагниченностью насыщения, успешно применяется на практике, например, в качестве ферритовых сердечников в запоминающих устройствах, для преобразования мощности в электронике, в антеннах и высокоскоростных цифровых лентах [7, 8]. Использование литиевых ферритов в микроволновой технике ограничено их чрезмерными магнитными

и диэлектрическими потерями. Поэтому часто литийсодержащие ферриты имеют более сложные составы [9–12], позволяющие уменьшить потери, анизотропию, коэрцитивную силу, увеличить плотность и т.д.

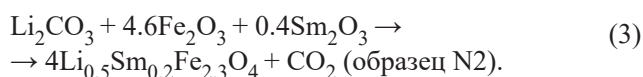
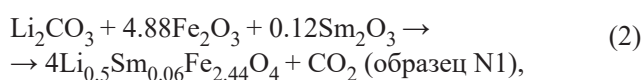
В последнее время наблюдается активность по исследованию свойств ферритов с редкоземельными элементами (РЗЭ). Многие ученые изучали влияние различных РЗЭ на свойства Li- [13], Ni- [14–16], Co- [17, 18], Li–Ni- [19–21], Ni–Zn- [22], Ni–Mn- [23], Co–Mn- [24], Cu–Co-ферритов [25]. При этом в работах [14, 16, 20, 22, 24, 25] показано, что свойства ферритов могут быть модифицированы путем замещения РЗЭ ионов в структуре феррита. Для этого применяют различные химические методы синтеза, такие как золь–гель [14, 22, 25], цитратный [16], со-осаждение [18], микроэмульсионный [20], гидротермальный [24] и др. В других работах [13, 15, 17, 21, 23] при получении ферритов различными способами, включая широко распространенный твердофазный метод синтеза, было показано, что в результате добавления РЗЭ одновременно с замещенными ферритовыми фазами происходит образование небольшого количества вторичных перовскитоподобных фаз на основе РЗЭ. Такие фазы оказывают существенное влияние на свойства синтезируемых ферритов. При этом недостаточно данных по получению литиевых ферритов с РЗЭ с помощью предварительного синтеза ферритов твердофазным способом и последующего высокотемпературного спекания.

По результатам ранее проведенных нами исследований было показано [26], что при твердофазном синтезе литиевых ферритов из смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$, независимо от режимов механической активации исходных порошков, происходит образование двухфазного продукта, состоящего из незамещенного литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и SmFeO_3 . Данная работа посвящена исследованиям структуры и свойств литиевого феррита, изготовленного с помощью двухстадийной технологии, основанной на предварительном твердофазном синтезе феррита с добавлением РЗЭ (Sm_2O_3) разной концентрации и последующего высокотемпературного спекания с целью получения ферритовой керамики. Также подробно рассмотрены технологические режимы синтеза и спекания данной группы ферритов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Технологические схемы изготовления исследуемых ферритов (рис. 1) основаны на механическом смешивании порошков окислов и карбонатов. Рассмотрим более подробно технологические этапы синтеза и спекания исследуемого феррита.

Процесс предварительного синтеза (ферритизации) литиевого феррита включал следующие этапы (рис. 1а). Перед процедурой синтеза порошки исходных реагентов Li_2CO_3 (ос.ч. 20-2, ЗАО «Вектон», Россия), Fe_2O_3 (ч.д.а., ЗАО «Вектон», Россия) и Sm_2O_3 (99.99%, MOS International Co., Китай) просушивали в лабораторной печи при температуре 200°C в течение 180 мин и затем взвешивали их на весах AUW-D (Shimadzu, Япония) для получения весовых пропорций в соответствии с предполагаемыми формулами:



Затем исходные реагенты перемешивали для получения порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ с весовым соотношением 91.5/8.5/0 (образец N0), 87.1/8.2/4.7 (образец N1) и 77.5/7.8/14.7 (образец N2) в два этапа. На первом этапе методом постепенного смешивания проводили перетирание порошков через мелкие стальные сита с размером ячейки 100 мкм. На втором этапе, для более тщательного перемешивания и для получения более однородной по объему смеси, порошки механически измельчали в планетарной шаровой мельнице при 300 об/мин в течение 15 мин со стальными мелющими стаканами и шарами.

Далее проводили компактирование образцов в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 3 мм для улучшения контакта между частицами и более полного и качественного протекания реакции при синтезе. Синтез образцов проводили в лабораторной печи на воздухе при температуре 900°C и времени выдержки 240 мин. После операции синтеза производили контроль фазового состава и температуры Кюри полученных образцов.

Процесс высокотемпературного спекания литиевого феррита включал следующие технологические этапы (рис. 1б). Для начала синтезированные образцы были подвергнуты вторичному помолу и перемешиванию. Далее проводили повторное компактирование образцов в таблетки вышеуказанной формы.

Как правило, для улучшения формовости порошков в них вводят различные связки (пластификаторы), способствующие взаимному сцеплению отдельных частиц, с последующим перетиранием массы в ступке. Основное требование для всех

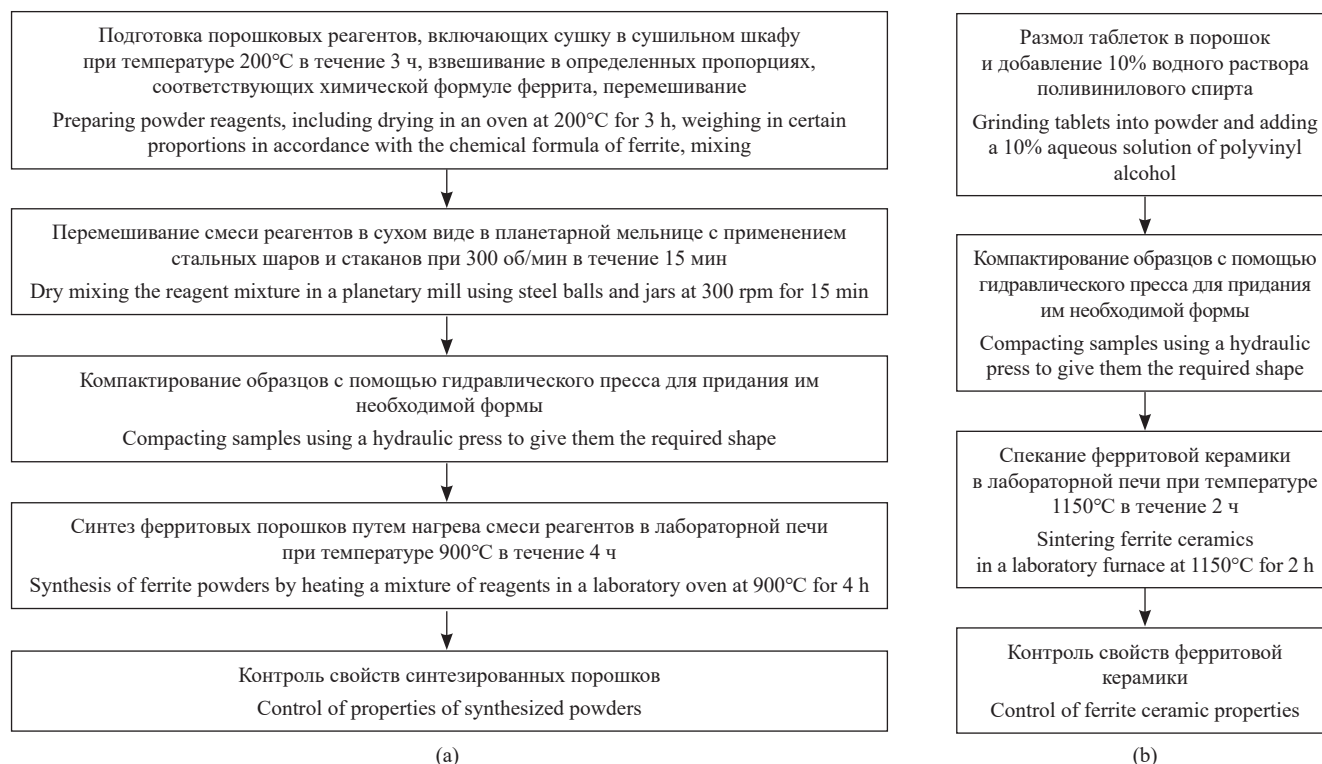


Рис. 1. Технологические схемы синтеза (а) и спекания (б) ферритов

Fig. 1. Process flow diagrams for the (a) synthesis and (b) sintering of ferrites

связующих веществ — возможность их полного удаления из сформованных деталей при нагревании до 600°C. В работе в качестве связующего был использован 10%-ный водный раствор поливинилового спирта.

Прессование образцов производили на гидравлическом прессе с использованием пресс-форм из стали. Известно, что давление прессования зависит от размера таблетки и конструкции пресс-формы. В работе опытным путем был подобран режим компактирования образцов: давление прессования 200 МПа, время прессования 3 мин. Установленное давление было на 20% ниже максимального, при котором еще не происходит расслоение образца.

Отформованные образцы спекали при температуре 1150°C в течение 120 мин. Высокотемпературное спекание в печи состояло из 3 стадий: нагрев с определенной скоростью до температуры спекания, изотермическая выдержка при этой температуре и охлаждение. В работе скорость нагрева и охлаждения составляла 5°C/мин.

Цель операции спекания — получение ферритовых изделий с определенным комплексом свойств. Известно, что во время спекания протекают процессы

рекристаллизации, заключающиеся в образовании и миграции межзеренных границ. Это формирует микроструктуру, которая в значительной мере определяет свойства получаемых ферритов. Таким образом, цель процесса высокотемпературного спекания в данной работе — образование литиевого феррита кубической структуры, обладающего определенным размером зерна, определенной пористостью и минимальными внутренними напряжениями в кристаллитах при заданном химическом составе.

Спеченные образцы отправляли на исследование их фазового состава, микроструктуры и температуры Кюри. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (*Thermo Fisher Scientific*, Швейцария). Идентификация фаз осуществлялась с помощью базы данных порошков PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD¹). Сканирующий электронный микроскоп TM-3000 (*Hitachi*, Япония) был использован для исследования микроструктуры образцов. По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) рассчитывали средний размер зерна. Плотность образцов определяли методом гидростатического

¹ URL: <http://www.icdd.com>. Дата обращения 03.10.2023 г. / Accessed October 3, 2023.

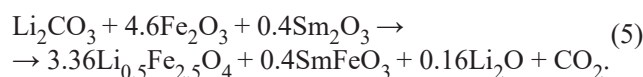
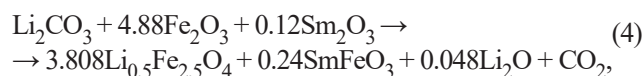
взвешивания. Температура Кюри литиевых ферритов и фазовые переходы в них исследовались соответственно методом термогравиметрии (ТГ) с приложением внешнего магнитного поля (термомагнитометрии) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на термическом анализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 2) установлено, что в процессе предварительного синтеза и высокотемпературного спекания образцов без РЗЭ (образец N0) происходит формирование шпинельной магнитной фазы. Рентгенограммы образца N0 соответствуют упорядоченной фазе $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (PDF № 04-015-5965) и неупорядоченной фазе $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (PDF № 00-017-0114) с кубическими пространственными группами ($Fd\bar{3}m$).

В случае с образцами N1 и N2 наряду со шпинельной фазой происходит образование вторичной кристаллической фазы, идентифицируемой как SmFeO_3 (PDF № 00-039-1490). SmFeO_3 — это ортоферрит с перовскитоподобной кристаллической структурой, имеющий орторомбическую пространственную группу ($Pnma$).

Таким образом исходные реакции (2) и (3) для образцов N1 и N2 будут иметь иной вид. В случае образования фаз $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и SmFeO_3 в продуктах реакции будет происходить выделение избыточного лития, изначально заложенного на этапе смешивания исходных реагентов. Согласно работе [27] часть оксида лития, образовавшегося в процессе разложения карбоната лития во время синтеза литиевых ферритов, возгоняется при температуре выше 900°C и улетучивается совместно с кислородом. Поэтому реакции взаимодействия в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ могут протекать для образцов N1 и N2 соответственно по следующим уравнениям:



На рис. 3 приведены кристаллические решетки идентифицированных фаз, взятых из программы обработки дифрактометрических данных PowderCell 2.4². Количественное содержание синтезированных фаз, указанное в табл. 1, зависит от концентрации введенного Sm_2O_3 . Увеличение

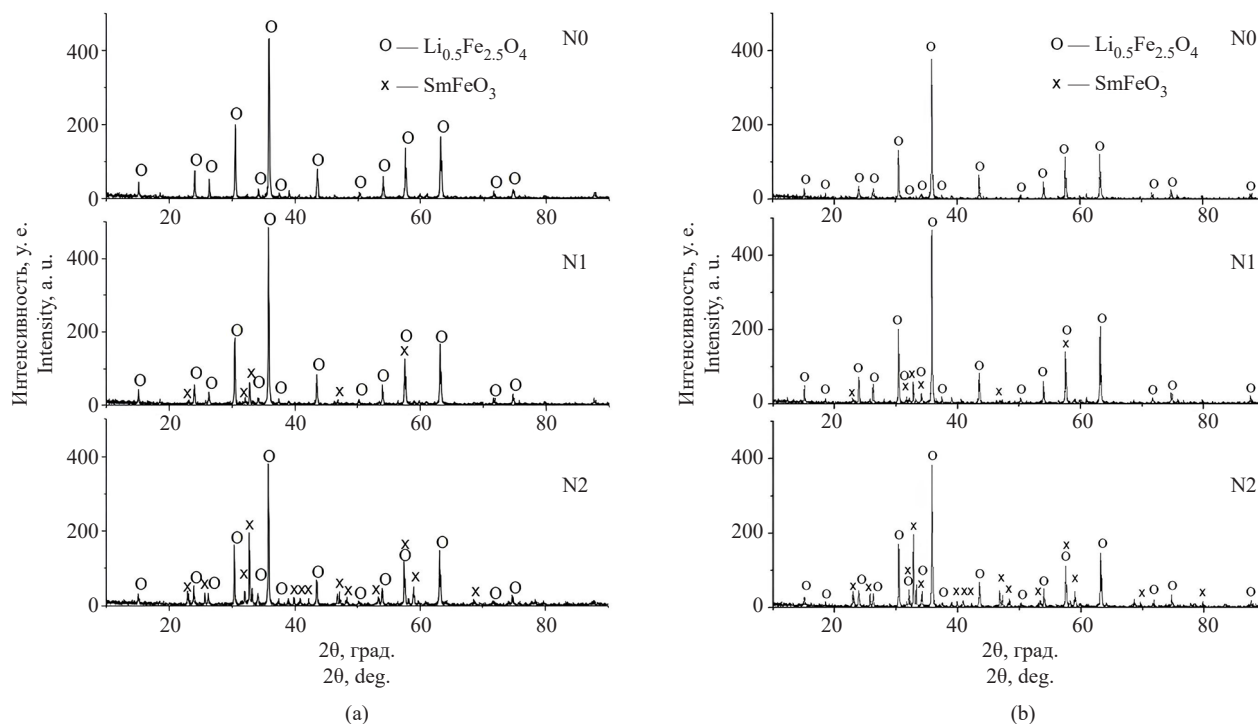


Рис. 2. РФА синтезированных (а) и спеченных (б) ферритов N0, N1 и N2

Fig. 2. X-ray powder diffraction analysis of (a) synthesized and (b) sintered ferrites N0, N1, and N2

² Kraus W., Nolze G. POWDERCELL – a program for representation and manipulation of crystal structures and calculations of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 1996;29:301–303.

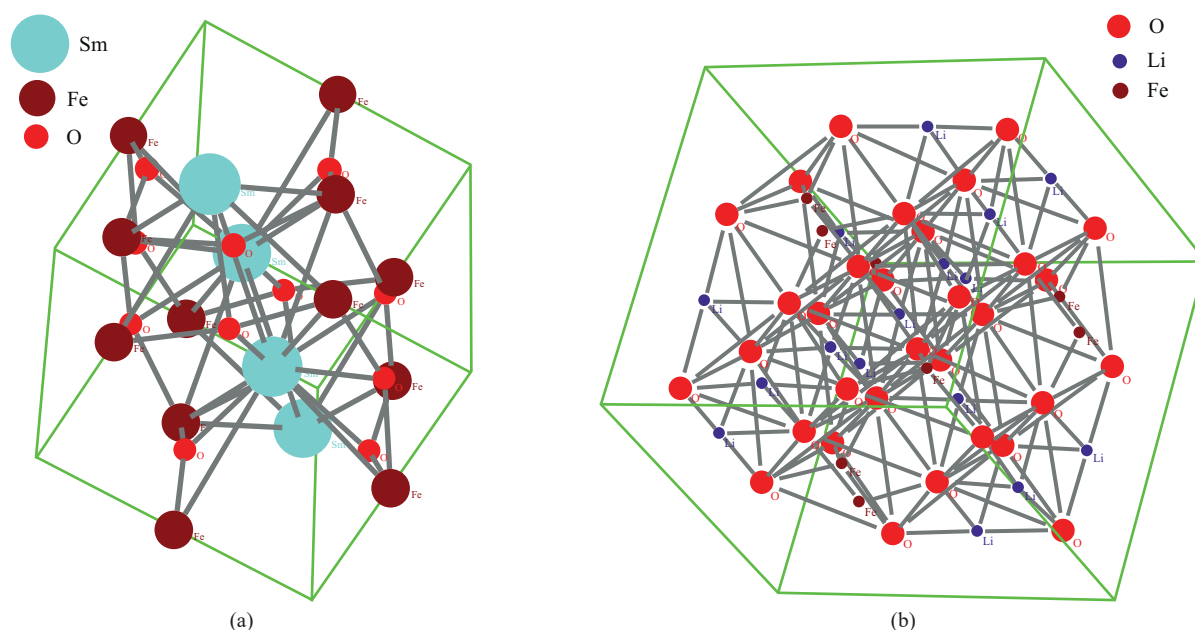


Рис. 3. Кристаллические решетки SmFeO_3 (a) и $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (b)

Fig. 3. Crystal lattices of (a) SmFeO_3 and (b) $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

Таблица 1. Фазовый состав и свойства синтезированных ферритов

Table 1. Phase composition and properties of synthesized ferrites

Образец Sample	Фазовый состав Phase composition	Параметр решетки, Å Lattice parameter, Å	C, мас. % C, wt %	T_C , °C
N0	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.329 (\pm 0.002)$	100.0	632.4
N1	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.330 (\pm 0.002)$	95.1	632.5
	SmFeO_3	$a = 5.592 (\pm 0.002);$ $b = 7.706 (\pm 0.003);$ $c = 5.400 (\pm 0.003)$	4.9	
N2	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.331 (\pm 0.002)$	81.8	631.9
	SmFeO_3	$a = 5.594 (\pm 0.002);$ $b = 7.705 (\pm 0.003);$ $c = 5.400 (\pm 0.003)$	18.2	

Примечание: C — концентрация, T_C — температура Кюри.

Note: C is the concentration; T_C is the Curie temperature.

содержания Sm_2O_3 с 4.7 (образец N1) до 14.7 мас. % (образец N2) в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению количества (C) вторичной фазы SmFeO_3 с 4.9 до 18.2 мас. % в синтезированных образцах. Соответственно, содержание литиевого феррита при этом убывает (табл. 1).

Во время спекания (рис. 2b, табл. 2) происходит небольшое увеличение концентрации фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ и уменьшение количества вторичной фазы SmFeO_3 по сравнению с операцией синтеза. Параметры решетки, полученные в этой работе,

удовлетворительно согласуются с литературными данными [27].

Следует отметить, что количественный анализ содержания фаз двух модификаций $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (α и β) из полученных в данном исследовании дифрактограмм затруднен вследствие угловых совпадений этих рефлексов (имеют близкие параметры кристаллических решеток). Модификация $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, в отличие от β , имеет сверхструктурные рефлексы при $2\theta \approx 15^\circ$ (110), 23.9° (210) и 26.2° (211). Присутствие высокоинтенсивных сверхструктурных отражений

Таблица 2. Фазовый состав и свойства спеченных ферритов

Table 2. Phase composition and properties of sintered ferrites

Образец Sample	Фазовый состав Phase composition	Параметр решетки, Å Lattice parameter, Å	C, мас. % C, wt %	D, мкм D, μm	ρ, г/см ³ ρ, g/cm ³	T _C , °C
N0	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.332 (\pm 0.002)$	100.0	7.9	4.4	622.6
N1	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.327 (\pm 0.002)$	96.2	2.9	4.3	628.5
	SmFeO_3	$a = 5.594 (\pm 0.002);$ $b = 7.706 (\pm 0.003);$ $c = 5.401 (\pm 0.003)$	3.8			
N2	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a = b = c = 8.329 (\pm 0.002)$	83.5	1.7	4.1	630.0
	SmFeO_3	$a = 5.592 (\pm 0.002);$ $b = 7.707 (\pm 0.003);$ $c = 5.400 (\pm 0.003)$	16.5			

Примечание: C — концентрация, D — средний размер зерна, ρ — плотность, T_C — температура Кюри.

Note: C is the concentration, D is the average grain size, ρ is the density, and T_C is the Curie temperature.

в дифрактограммах свидетельствуют об упорядочении структуры литиевой шпинели. Вследствие вышеназванной причины, нами была дана оценка и объяснение полученных результатов на основе анализа изменений интенсивностей сверхструктурных рефлексов (110), (210) и (211) (табл. 3). Согласно этим данным при предварительном синтезе у образцов N0, N1 интенсивности сверхструктурных рефлексов высокие, и их сумма больше, чем у образца N2. Это говорит о большом количестве $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ в этих образцах, тогда как малое значение интенсивностей у N2 образцов обусловлено, по-видимому, увеличением количества перовскитовой фазы.

Интенсивности сверхструктурных рефлексов у спеченного образца N0 невысокие, и их сумма меньше, чем у образцов N1 и N2. Это указывает на наличие большого количества фазы $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, которая могла образоваться во время высокотемпературного спекания вследствие нарушения стехиометрического состава по кислороду в пределах однофазного состава [28].

Таблица 3. Интенсивности максимумов сверхструктурных рефлексов (110), (210) и (211) для $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

Table 3. Intensities of the maxima of superstructural reflections (110), (210), and (211) for $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

Образец Sample	Синтез Synthesis				Спекание Sintering			
	(110)	(210)	(211)	Σ	(110)	(210)	(211)	Σ
N0	51	79	66	196	30	35	29	94
N1	54	83	58	195	50	73	53	176
N2	27	36	30	93	29	45	37	111

Результаты СЭМ, представленные на рис. 4, указывают на различную морфологию частиц в исследуемых образцах. Структура с высокой плотностью ($\rho = 4.4 \text{ г/см}^3$, табл. 2), малой пористостью и крупным размером зерна неправильной формы (средний размер зерна $D = 7.9 \text{ мкм}$, табл. 2) характерна для литиевого феррита без добавления РЗЭ.

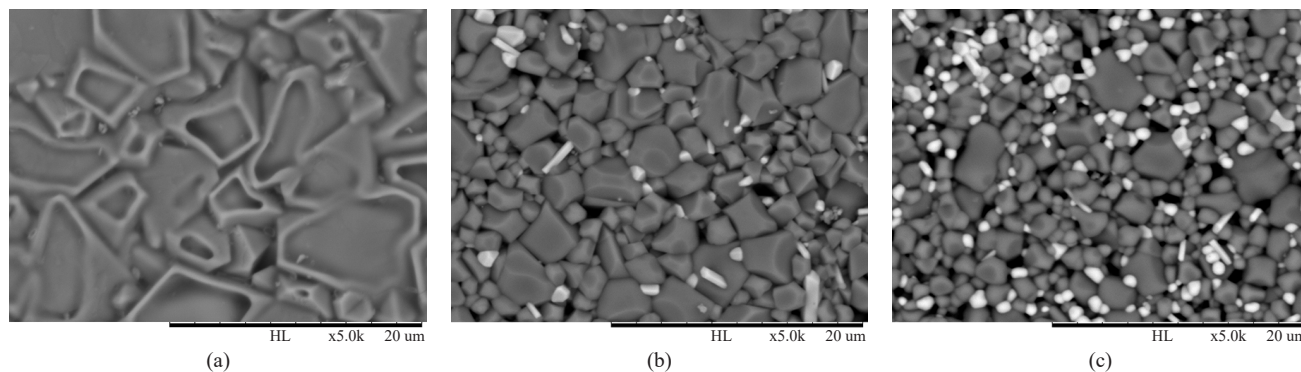


Рис. 4. СЭМ спеченных образцов: (a) N0, (b) N1 и (c) N2

Fig. 4. Scanning electron microscopy of sintered samples: (a) N0, (b) N1, and (c) N2

СЭМ анализ для образцов N1 и N2 подтверждает сделанные ранее выводы о формировании двухфазного продукта при получении феррита из порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$. На данных снимках можно отчетливо различить два цветовых оттенка, принадлежащих основной шпинельной ферритовой фазе (серый оттенок) и вторичной фазе SmFeO_3 (белый оттенок). Причем присутствие вторичной фазы приводит к уменьшению плотности образцов при спекании (табл. 2), особенно при больших концентрациях вводимого Sm_2O_3 , а также к уменьшению среднего размера зерна. При этом образец N1 с малой добавкой РЗЭ имеет ферритовые зерна в форме более правильных многогранников, характерных литиевому ферриту.

Зафиксированные пики на кривых ДСК (рис. 5), связанные с фазовым переходом $\alpha \rightarrow \beta$ в $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, подтверждают образование во время синтеза и спекания определенного количества упорядоченной

α -фазы литиевого феррита. Величины площадей данных пиков зависят от количества литиевого феррита. Известно, что энтальпия $\alpha \rightarrow \beta$ перехода при высоком содержании $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ составляет 12–13 Дж/г [29]. При предварительном синтезе ферритов площади пика ДСК примерно соответствуют данному диапазону энтальпий для всех образцов (рис. 5а). Диапазон температур Кюри $\sim 630\text{--}632^\circ\text{C}$, полученный по деривативным ТГ-кривым, согласно работам [30–32], соответствуют незамещенному литиевому ферриту с химической формулой $\alpha\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

В результате высокотемпературного спекания в dilatометре образцов без добавления РЗЭ происходит увеличение весового скачка при ТГ-измерениях, что связано с высокой намагниченностью полученных образцов (рис. 5б). При этом значение температуры Кюри занижено (622°C), что может быть следствием нарушения стехиометрического

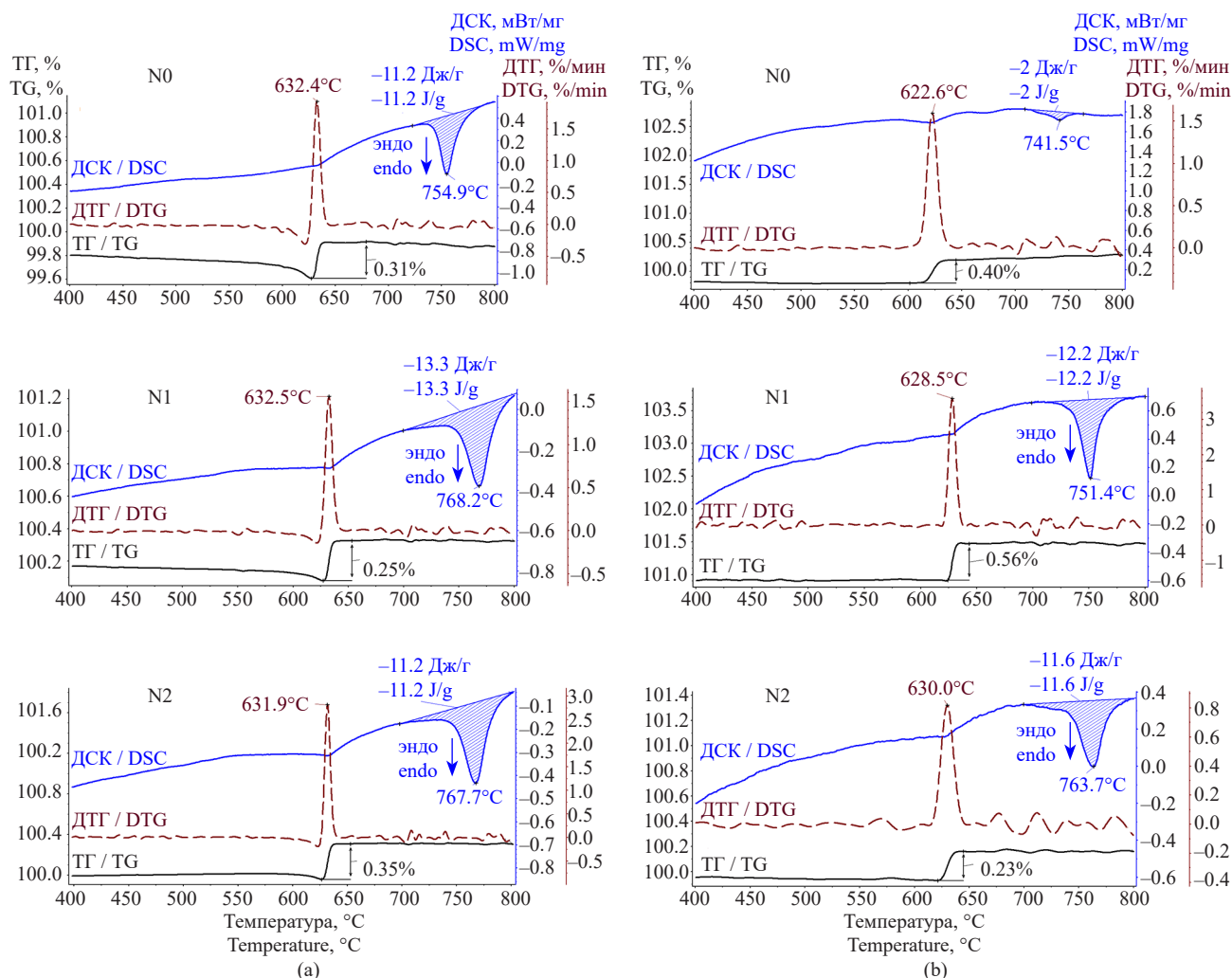


Рис. 5. Термомагнитометрический и ДСК анализы образцов N0, N1 и N2, полученных при предварительном синтезе (а) и после спекания (б)

Fig. 5. Thermomagnetometric and differential scanning calorimetric analyzes of samples N0, N1, and N2 obtained by (a) preliminary synthesis and (b) sintering

состава образцов за счет выделения лития и кислорода с образованием разупорядоченной β -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Слишком низкая температура Кюри для $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ подтверждена литературными данными [33]. Малая площадь пика ДСК для образцов N0, равная 2 Дж/г, также указывает на высокое содержание разупорядоченной β фазы.

Площадь пиков ДСК для образцов N1 и N2 (рис. 5) составляет 12.2 и 11.6 Дж/г, и эти значения близки к энтальпии $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в литиевом феррите. В спеченном образце N2, который содержит большое количество РЗЭ, наблюдается уменьшение весовой ступени при ТГ-измерениях, что связано со снижением концентрации магнитной фазы литиевого феррита. В исследуемых образцах рентгенофазовый и термический анализы не выявили образования замещенных фаз литиевого феррита ни при предварительном синтезе, ни при высокотемпературном спекании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с использованием РФА, ТГ, ДСК и СЭМ анализов проведены исследования структуры и свойств литиевого феррита, полученного путем предварительного твердофазного синтеза и последующего высокотемпературного спекания из исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$. Установлено, что взаимодействие между исходными реагентами приводило к образованию продукта, состоящего в основном из литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ (α и β модификаций) со структурой шпинели и фазы SmFeO_3 с перовскидоподобной структурой. При этом происходило повышение количества последней с увеличением Sm_2O_3 в исходной смеси. Высокие значения температуры Кюри, а также полученные значения энтальпии фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta$ в литиевом феррите свидетельствуют об основном образовании упорядоченной α -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ во всех синтезированных образцах. Спекание при повышенной температуре приводило к незначительному уменьшению содержания фазы SmFeO_3 и увеличению фазы литиевого феррита. При этом образец, не модифицированный самарием, содержал значительное количество разупорядоченной β -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, что было подтверждено заниженными значениями температуры Кюри и энтальпии фазового перехода. Введение ионов самария на этапе синтеза приводило к сохранению во время спекания упорядоченной α -фазы $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, морфология которой зависит

от концентрации вторичной фазы SmFeO_3 . При введении Sm_2O_3 малой концентрации (до 4.7 мас. %) структура образцов характеризовалась наличием более правильных многогранных зерен. При этом происходило незначительное уменьшение плотности образцов с сохранением высокого значения температуры Кюри, соответствующей незамещенному литиевому ферриту. Полученные результаты могут послужить поводом для дальнейших тщательных исследований электромагнитных свойств в сверхвысокочастотном диапазоне литиевых ферритов, модифицированных малыми концентрациями РЗЭ.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

Acknowledgments

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the State Assignment in the Field of Scientific Activity (project FSWW-2023-0011).

Вклад авторов

Е.Н. Лысенко — постановка задачи, анализ и обсуждение результатов, редактирование текста статьи.

В.А. Власов — разработка методики проведения экспериментов, участие в проведении опытных работ, обсуждение полученных результатов, написание и оформление текста статьи.

Ю.С. Елькина — участие в проведении экспериментов, обработка полученных данных, поиск научных публикаций по теме статьи, формирование списка литературы, участие в редактировании текста статьи.

А.П. Суржиков — постановка и планирование экспериментов, обсуждение полученных результатов.

Authors' contributions

E.N. Lysenko — research idea, analyzing and discussing the results, and editing the text of the article.

V.A. Vlasov — development of a methodology for conducting the experiment, participation in experimental work, discussion of the results, and writing and formatting the text of the article.

Yu.S. Elkina — participation in experiments, processing the obtained data, search for scientific publications on the topic of the article, formation of the list of references, and participation in editing the text of the article.

A.P. Surzhikov — setting up and planning experiments, and discussion of the results.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trukhanov A.V., Tishkevich D.I., Timofeev A.V., et al. Structural and electrodynamic characteristics of the spinel-based composite system. *Ceram. Int.* 2024;50(12):21311–21317. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.241>
2. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б., Исаев И.М. Перспективы применения ферритов с высокими значениями магнитной и диэлектрической проницаемости в качестве радиопоглощающих материалов. *Russ. Technol. J.* 2020;8(6):87–108. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-6-87-108>
3. Kostishin V.G., Isaev I.M., Salogub D.V. Radio-Absorbing Magnetic Polymer Composites Based on Spinel Ferrites: A Review. *Polymers.* 2024;16(7):1003. <https://doi.org/10.3390/polym16071003>
4. Шерстюк Д.П., Стариков А.Ю., Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Михайлов Г.Г., Винник Д.А. Изучение влияния замещения кобальтом на структуру никель-цинкового феррита. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия.* 2020;20(2):51–56. <https://doi.org/10.14529/met200205>
5. Никишина Е.Е. Гетерофазный синтез феррита кобальта. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(6):502–511. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-502-511>
6. Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А., Кондрашкова И.С., Красилин А.А. Формирование нанокристаллов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в условиях растворного горения: влияние типа “топлива” на структуру и морфологию. *Физика и химия стекла.* 2023;49(4):459–470. <https://doi.org/10.31857/S013266512260090X>
7. Ahmad M., Shahid M., Alanazi Y.M., ur Rehman A., Asif M., Dunnill C.W. Lithium ferrite ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$): synthesis, structural, morphological and magnetic evaluation for storage devices. *J. Mater. Res. Technol.* 2022;18:3386–3395. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.113>
8. Askarzadeh N., Shokrollahi H. A review on synthesis, characterization and properties of lithium ferrites. *Results in Chemistry.* 2024;10:101679. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101679>
9. Nikolaeva S.A., Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Vlasov V.A., Surzhikov A.P. Microstructure and electromagnetic properties of $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ – Bi_2O_3 – ZrO_2 composite ceramics. *J. Alloy. Compd.* 2023;941:169025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169025>
10. Lysenko E., Nikolaev E., Vlasov V., Surzhikov A. Microstructure and reactivity of Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – ZnO ferrite system ball-milled in a planetary mill. *Thermochim. Acta.* 2018; 664:100–107. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.04.015>
11. Мартинсон К.Д., Иванов А.А., Пантелеев И.Б., Попков В.И. Предкерамические наноструктурированные порошки LiZnMn -феррита: получение, структура и электромагнитные свойства. *Стекло и керамика.* 2020;6:16–23.
12. Исаев И.М., Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Шипко М.Н., Тимофеев А.В., Миронович А.Ю., Салогуб Д.В., Шакирзянов Р.И. Кристаллохимия и магнитные свойства поликристаллических ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Журн. неорганической химии.* 2021;66(12):1792–1800. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120059>
13. Mahmoudi M., Kavanlouei M., Maleki-Ghaleh H. Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$. *Powd. Metal. Metal. Ceram.* 2015;54:31–39. <https://doi.org/10.1007/s11060-015-9676-9>
14. Slimani Y., Almessiere M.A., Güner S., Kurtan U., Shirsath S.E., Bayka A., Ercan I. Magnetic and microstructural features of Dy^{3+} substituted NiFe_2O_4 nanoparticles derived by sol–gel approach. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2020;95:202–210. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05292-1>

REFERENCES

1. Trukhanov A.V., Tishkevich D.I., Timofeev A.V., et al. Structural and electrodynamic characteristics of the spinel-based composite system. *Ceram. Int.* 2024;50(12):21311–21317. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.241>
2. Kostishin V.G., Vergazov R.M., Menshova S.B., Isaev I.M. Prospects for the use of ferrites with high magnetic permeability and permittivity as radio-absorbing materials. *Russ. Technol. J.* 2020;8(6):87–108 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-6-87-108>
3. Kostishin V.G., Isaev I.M., Salogub D.V. Radio-Absorbing Magnetic Polymer Composites Based on Spinel Ferrites: A Review. *Polymers.* 2024;16(7):1003. <https://doi.org/10.3390/polym16071003>
4. Sherstyuk D.P., Starikov A.Yu., Zhivulin V.E., Zherebtsov D.A., Mikhailov G.G., Vinnik D.A. Study of the effect of cobalt substitution on the structure of nickel-zinc ferrite. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Metallurgiya = Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy.* 2020;20(2):51–56 (in Russ.). <https://doi.org/10.14529/met200205>
5. Nikishina E.E. Heterophase synthesis of cobalt ferrite. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(6):502–511. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-502-511>
6. Gavrilova M.A., Gavrilova D.A., Kondrashkova I.S., Krasilin A.A. Formation of $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanocrystals in Conditions of Solution Combustion: Effect of the Type of Fuel on the Structure and Morphology. *Fizika i khimiya stekla.* 2023;49(4):459–470 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S013266512260090X>
7. Ahmad M., Shahid M., Alanazi Y.M., ur Rehman A., Asif M., Dunnill C.W. Lithium ferrite ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$): synthesis, structural, morphological and magnetic evaluation for storage devices. *J. Mater. Res. Technol.* 2022;18:3386–3395. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.113>
8. Askarzadeh N., Shokrollahi H. A review on synthesis, characterization and properties of lithium ferrites. *Results in Chemistry.* 2024;10:101679. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101679>
9. Nikolaeva S.A., Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Vlasov V.A., Surzhikov A.P. Microstructure and electromagnetic properties of $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4$ – Bi_2O_3 – ZrO_2 composite ceramics. *J. Alloy. Compd.* 2023;941:169025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169025>
10. Lysenko E., Nikolaev E., Vlasov V., Surzhikov A. Microstructure and reactivity of Fe_2O_3 – Li_2CO_3 – ZnO ferrite system ball-milled in a planetary mill. *Thermochim. Acta.* 2018; 664:100–107. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.04.015>
11. Martinson K.D., Ivanov A.A., Panteleev I.B., et al. Pre-Ceramic Nanostructured LiZnMn -Ferrite Powders: Synthesis, Structure, and Electromagnetic Properties. *Glass and Ceramics.* 2020;77(5–6):215–220. <https://doi.org/10.1007/s10717-020-00274-9> [Original Russian Text: Martinson K.D., Ivanov A.A., Panteleev I.B., Popkov V.I. Pre-Ceramic Nanostructured LiZnMn -Ferrite Powders: Synthesis, Structure, and Electromagnetic Properties. *Steklo i keramika.* 2020;6:16–23 (in Russ.).]
12. Isaev I.M., Kostishin V.G., Korovushkin V.V., et al. Crystal chemistry and magnetic properties of polycrystalline spinel ferrites $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021;66(12):1917–1924. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120056> [Original Russian Text: Isaev I.M., Kostishin V.G., Korovushkin V.V., Shipko M.N., Timofeev A.V., Mironovich A.Yu., Salogub D.V., Shakirzyanov R.I. Crystal chemistry and magnetic properties of polycrystalline spinel ferrites $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2021;66(12):1792–1800 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120059>]

15. Jacob B.P., Thankachan S., Xavier S., Mohammed E.M. Effect of Tb^{3+} substitution on structural, electrical and magnetic properties of sol-gel synthesized nanocrystalline nickel ferrite. *J. Alloys Compd.* 2013;578:314–319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.147>
16. Heiba Z.K., Mohamed M.B., Arda L., Dogan N. Cation distribution correlated with magnetic properties of nanocrystalline gadolinium substituted nickel ferrite. *Magn. Magn. Mater.* 2015;391:195–202. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.003>
17. Ahmad S.I., Ansari S.A., Kumar D.R. Structural, morphological, magnetic properties and cation distribution of Ce and Sm co-substituted nano crystalline cobalt ferrite. *Mater. Chem. Phys.* 2018;208:248–257. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.050>
18. Nikumbh A.K., Pawar R.A., Nighot D.V., Gugale G.S., Sangale M.D., Khanvilkar M.B., Nagawade A.V. Structural, electrical, magnetic and dielectric properties of rare-earth substituted cobalt ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *Magn. Magn. Mater.* 2014;355:201–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.052>
19. Ahmad I., Abbas T., Ziya A.B., Maqsood A. Structural and magnetic properties of erbium doped nanocrystalline Li–Ni ferrites. *Ceram. Int.* 2014;40(6):7941–7945. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.142>
20. Junaid M., Khan M.A., Iqbal F., Murtaza G., Akhtar M.N., Ahmad M., Shakir I., Warsi M.F. Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of Tb–Dy doped Li–Ni nano-ferrites synthesized via microemulsion route. *Magn. Magn. Mater.* 2016;419:338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.043>
21. Al-Hilli M.F., Li S., Kassim K.S. Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium–nickel mixed ferrites. *Magn. Magn. Mater.* 2012;324(5):873–879. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.005>
22. Li D.-Y., Sun Y.-K., Xu Y., Ge H.-L., Wu Q., Yan C. Effects of Dy^{3+} substitution on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by a sol-gel self-combustion method. *Ceram. Int.* 2015;41(3B):4581–4589. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.156>
23. Zhao L., Yang H., Yu L., Cui Y., Feng S. Effects of Gd_2O_3 on structure and magnetic properties of Ni–Mn ferrite. *J. Mater. Sci.* 2006;41:3083–3087. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1545-3>
24. Almessiere M.A., Slimani Y., Guner S., Nawaz M., Baykal A., Aldakheel F., Sadaqat A., Ercan I. Effect of Nb substitution on magneto-optical properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *J. Mol. Struct.* 2019;1195:269–279. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.075>
25. Lin Q., Yuan G., He Y., Wang L., Dong J., Yu Y. The Influence of La-substituted $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles on its structural and magnetic properties. *Mater. Des.* 2015;78: 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.029>
26. Lysenko E.N., Vlasov V.A., Nikolaeva S.A., Nikolaev E.V. TG, DSC, XRD, and SEM studies of the substituted lithium ferrite formation from milled $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ precursors. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2023;148:1445–1453. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11665-1>
27. Ridley D.H., Lessoff H., Childress J.D. Effect of lithium and oxygen losses on magnetic and crystallographic properties of spinel lithium ferrite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1970;53(6):304–311. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12113.x>
28. Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Lysenko E.N. Investigation of structural states and oxidation processes in $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{4-\delta}$ using TG analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012;108:1207–1212. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1734-z>
29. Lysenko E.N., Malyshev A.V., Vlasov V.A., Nikolaev E.V., Surzhikov A.P. Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high-energy ball mill. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;134:127–133. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7549-4>
13. Mahmoudi M., Kavanlouei M., Maleki-Ghaleh H. Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$. *Powd. Metal. Metal. Ceram.* 2015;54:31–39. <https://doi.org/10.1007/s11106-015-9676-9>
14. Slimani Y., Almessiere M.A., Güner S., Kurtan U., Shirsath S.E., Bayka A., Ercan I. Magnetic and microstructural features of Dy^{3+} substituted NiFe_2O_4 nanoparticles derived by sol-gel approach. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2020;95:202–210. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05292-1>
15. Jacob B.P., Thankachan S., Xavier S., Mohammed E.M. Effect of Tb^{3+} substitution on structural, electrical and magnetic properties of sol-gel synthesized nanocrystalline nickel ferrite. *J. Alloys Compd.* 2013;578:314–319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.147>
16. Heiba Z.K., Mohamed M.B., Arda L., Dogan N. Cation distribution correlated with magnetic properties of nanocrystalline gadolinium substituted nickel ferrite. *Magn. Magn. Mater.* 2015;391:195–202. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.003>
17. Ahmad S.I., Ansari S.A., Kumar D.R. Structural, morphological, magnetic properties and cation distribution of Ce and Sm co-substituted nano crystalline cobalt ferrite. *Mater. Chem. Phys.* 2018;208:248–257. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.050>
18. Nikumbh A.K., Pawar R.A., Nighot D.V., Gugale G.S., Sangale M.D., Khanvilkar M.B., Nagawade A.V. Structural, electrical, magnetic and dielectric properties of rare-earth substituted cobalt ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *Magn. Magn. Mater.* 2014;355: 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.052>
19. Ahmad I., Abbas T., Ziya A.B., Maqsood A. Structural and magnetic properties of erbium doped nanocrystalline Li–Ni ferrites. *Ceram. Int.* 2014;40(6):7941–7945. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.142>
20. Junaid M., Khan M.A., Iqbal F., Murtaza G., Akhtar M.N., Ahmad M., Shakir I., Warsi M.F. Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of Tb–Dy doped Li–Ni nano-ferrites synthesized via microemulsion route. *Magn. Magn. Mater.* 2016;419:338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.043>
21. Al-Hilli M.F., Li S., Kassim K.S. Structural analysis, magnetic and electrical properties of samarium substituted lithium–nickel mixed ferrites. *Magn. Magn. Mater.* 2012;324(5):873–879. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.005>
22. Li D.-Y., Sun Y.-K., Xu Y., Ge H.-L., Wu Q., Yan C. Effects of Dy^{3+} substitution on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles prepared by a sol-gel self-combustion method. *Ceram. Int.* 2015;41(3B):4581–4589. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.156>
23. Zhao L., Yang H., Yu L., Cui Y., Feng S. Effects of Gd_2O_3 on structure and magnetic properties of Ni–Mn ferrite. *J. Mater. Sci.* 2006;41:3083–3087. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1545-3>
24. Almessiere M.A., Slimani Y., Guner S., Nawaz M., Baykal A., Aldakheel F., Sadaqat A., Ercan I. Effect of Nb substitution on magneto-optical properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles. *J. Mol. Struct.* 2019;1195:269–279. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.075>
25. Lin Q., Yuan G., He Y., Wang L., Dong J., Yu Y. The Influence of La-substituted $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles on its structural and magnetic properties. *Mater. Des.* 2015;78: 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.029>
26. Lysenko E.N., Vlasov V.A., Nikolaeva S.A., Nikolaev E.V. TG, DSC, XRD, and SEM studies of the substituted lithium ferrite formation from milled $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ precursors. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2023;148:1445–1453. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11665-1>

30. Berbenni V., Marini A., Capsoni D. Solid state reaction study of the system $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Z. Naturforschung – Sect. J. Phys. Sci.* 1998;53:997–1003. <https://doi.org/10.1515/zna-1998-1212>
31. An S.Y., Shim I.B., Kim C.S. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol–gel process. *Magn. Mater.* 2005;290–291:1551–1554. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.244>
32. Mazen S.A., Abu-Elsaad N.I. Characterization and magnetic investigations of germanium-doped lithium ferrite. *Ceram. Int.* 2014;40:11229–11237. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.167>
33. Ahniyaz A., Fujiwara T., Song S.-W., Yoshimura M. Low temperature preparation of β - LiFe_5O_8 fine particles by hydrothermal ball milling. *J. Solid State Ion.* 2002;151:419–423. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00548-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00548-9)
27. Ridley D.H., Lessoff H., Childress J.D. Effect of lithium and oxygen losses on magnetic and crystallographic properties of spinel lithium ferrite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1970;53(6):304–311. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12113.x>
28. Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Lysenko E.N. Investigation of structural states and oxidation processes in $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{4-8}$ using TG analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012;108:1207–1212. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1734-z>
29. Lysenko E.N., Malyshev A.V., Vlasov V.A., Nikolaev E.V., Surzhikov A.P. Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high-energy ball mill. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;134:127–133. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7549-4>
30. Berbenni V., Marini A., Capsoni D. Solid state reaction study of the system $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Z. Naturforschung – Sect. J. Phys. Sci.* 1998;53:997–1003. <https://doi.org/10.1515/zna-1998-1212>
31. An S.Y., Shim I.B., Kim C.S. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol–gel process. *Magn. Mater.* 2005;290–291:1551–1554. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.244>
32. Mazen S.A., Abu-Elsaad N.I. Characterization and magnetic investigations of germanium-doped lithium ferrite. *Ceram. Int.* 2014;40:11229–11237. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.167>
33. Ahniyaz A., Fujiwara T., Song S.-W., Yoshimura M. Low temperature preparation of β - LiFe_5O_8 fine particles by hydrothermal ball milling. *J. Solid State Ion.* 2002;151:419–423. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00548-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00548-9)

Об авторах

Лысенко Елена Николаевна, д.т.н., профессор, заведующая лабораторией, Проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники диэлектриков и полупроводников, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30). E-mail: lysenkoen@tpu.ru. Scopus Author ID 25027787100, ResearcherID K-1582-2013, SPIN-код РИНЦ 6536-9390, <https://orcid.org/0000-0002-5093-2207>

Власов Виталий Анатольевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники диэлектриков и полупроводников, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30). E-mail: vlvitan@tpu.ru. Scopus Author ID 7202194125, ResearcherID K-1257-2013, SPIN-код РИНЦ 2003-8431, <https://orcid.org/0000-0002-5946-2117>

Елькина Юлия Сергеевна, аспирант, инженер, Проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники диэлектриков и полупроводников, Исследовательская школа физики высокоэнергетических процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30). E-mail: ysm7@tpu.ru. Scopus Author ID 58892380200, ResearcherID HNS-0003-2022, SPIN-код РИНЦ 6717-1540, <https://orcid.org/0000-0002-2708-9872>

Суржиков Анатолий Петрович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры, Отделение контроля и диагностики, Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30). E-mail: surzhikov@tpu.ru. Scopus Author ID 6603494148, ResearcherID K-1224-2013, SPIN-код РИНЦ 1875-0293, <https://orcid.org/0000-0003-2795-398X>

About the authors

Elena N. Lysenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: lysenkoen@tpu.ru. Scopus Author ID 25027787100, ResearcherID K-1582-2013, RSCI SPIN-code 6536-9390, <https://orcid.org/0000-0002-5093-2207>

Vitaly A. Vlasov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: vlvitan@tpu.ru. Scopus Author ID 7202194125, ResearcherID K-1257-2013, RSCI SPIN-code 2003-8431, <https://orcid.org/0000-0002-5946-2117>

Yuliya S. Elkina, Postgraduate Student, Engineer, Research Laboratory for Electronics, Semiconductors and Dielectrics, Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: ysm7@tpu.ru. Scopus Author ID 58892380200, ResearcherID HNS-0003-2022, RSCI SPIN-code 6717-1540, <https://orcid.org/0000-0002-2708-9872>

Anatoly P. Surzhikov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Department, Division for Testing and Diagnostics, School of Non-Destructive Testing, Tomsk Polytechnic University (30, Lenina pr., Tomsk, 634034, Russia). E-mail: surzhikov@tpu.ru. Scopus Author ID 6603494148, ResearcherID K-1224-2013, RSCI SPIN-code 1875-0293, <https://orcid.org/0000-0003-2795-398X>

Математические методы и информационные системы
в химической технологии

Mathematical methods and information systems
in chemical technology

УДК 66.081.6:66.011

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-75-88>

EDN WUFZQJ



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Моделирование процесса мембранного разделения жидкой смеси в среде Aspen HYSYS

А.В. Малыгин[✉], И.И. Емельянов, Р.В. Семин, А.Р. Фазлыев, Н.Н. Зиятдинов, А.В. Клинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: MalyginAV@corp.knrtu.ru

Аннотация

Цели. Разработка и последующая верификация на основе экспериментальных данных расчетного блока процесса массопереноса в перапорационном мембранном модуле на основе керамической мембраны HybSi[®].

Методы. Задача решалась при помощи математического моделирования в прикладном пакете Aspen HYSYS, предназначенном для моделирования химико-технологических процессов. Дифференциальные уравнения математической модели были представлены в виде системы разностных уравнений, которая решалась численным способом с адаптивным шагом по площади. Мембранный перапорационный модуль площадью S в ходе его моделирования разбивается на n интервалов, исходя из обеспечения внутри i -го интервала условия, чтобы изменение температуры ΔT было меньше 1°C . Работоспособность программного модуля проверялась на основе сравнения результатов расчета с имеющимися экспериментальными данными по обезвоживанию этанола и изопропанола. Моделирование работы разработанного мембранного модуля проводилось в изотермических и адиабатических режимах.

Результаты. Используемая в разработанном расчетном перапорационном мембранном модуле математическая модель процесса перапорации учитывает изменение концентрации и температуры потока сырья вдоль поверхности мембраны HybSi[®]. Показано хорошее согласование для трех изотерм (60 , 70 и 80°C) и двух вариантов давления со стороны пермеата (5 и 20 мм рт. ст.). Моделирование мембранного модуля площадью 1 м^2 в адиабатическом режиме работы показало, что процессы обезвоживания спиртов на мембранах HybSi[®] сопровождаются значительными тепловыми эффектами, связанными с расходом тепла на испарение через мембрану ввиду больших трансмембранных потоков для данной мембраны.

Выводы. Сравнительный анализ результатов моделирования мембранного модуля HybSi[®] в изотермическом и адиабатическом режимах работы показал, что расчет мембранного модуля без учета тепловых эффектов приводит к существенным ошибкам: в определении расхода пермеата — до 50% , в определении концентрации воды в ретанте до 1.3 – 1.8 раз. Поэтому выполнение проектных расчетов без учета тепловых эффектов будет приводить к существенному занижению требуемой поверхности мембранного модуля.

Ключевые слова

моделирование, перапорация, мембрана HybSi[®], Aspen HYSYS, обезвоживание спирта

Поступила: 26.08.2024

Доработана: 06.11.2024

Принята в печать: 25.12.2024

Для цитирования

Малыгин А.В., Емельянов И.И., Семин Р.В., Фазлыев А.Р., Зиятдинов Н.Н., Клинов А.В. Моделирование процесса мембранного разделения жидкой смеси в среде Aspen HYSYS. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):75–88. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-75-88>

RESEARCH ARTICLE

Modeling of membrane separation of liquid mixture in Aspen HYSYS

Alexander V. Malygin✉, Ilya I. Emel'yanov, Roman V. Semin, Azat R. Fazlyev, Nadir N. Ziyatdinov, Alexander V. Klinov

Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: MalyginAV@corp.knrtu.ru

Abstract

Objectives. To develop and subsequently verify the calculation block of the mass transfer process in the pervaporation membrane module based on a HybSi[®] ceramic membrane using experimental data as a basis for the verification process.

Methods. The task was implemented using a mathematical simulation within the Aspen HYSYS application package, which is designed for modeling chemical engineering processes. The differential equations of the mathematical model were represented as a system of difference equations, which were then solved numerically with an adaptive area step. The membrane pervaporation module of area S during its modeling is divided into n intervals, based on ensuring within the i th interval the condition that the temperature change ΔT is less than 1°C. A model was constructed to simulate the performance of the membrane module under isothermal and adiabatic operating conditions.

Results. The mathematical model of the pervaporation process employed in the developed computational membrane pervaporation module considers variations in the concentration and temperature of the feedstock flux along the surface of the HybSi[®] membrane. The performance of the software module was evaluated by comparing the calculated results with the available experimental data for the dehydration of ethanol and isopropanol. The results demonstrated a high degree of agreement for three isotherms (60, 70, and 80°C) and two variations of pressure on the permeate side (5 and 20 mm Hg). Modeling of the operation of the membrane module with the area of 1 m² in adiabatic mode showed that the processes of alcohol dehydration on HybSi[®] membranes are accompanied by significant thermal effects associated with heat consumption to provide evaporation through the membrane due to large transmembrane fluxes.

Conclusions. The comparative analysis of the results of modeling the HybSi[®] membrane module in isothermal and adiabatic modes of operation demonstrated that the calculation of the membrane module without consideration of thermal effects results in significant errors. These include an overestimation of the permeate flow rate by up to 50% and an underestimation of the water concentration in the retentate by up to 1.3–1.8 times. It can be reasonably deduced that the omission of thermal effects in design calculations will result in a considerable underestimation of the requisite membrane module surface area.

Keywords

modeling, pervaporation, HybSi[®] membrane, Aspen HYSYS, alcohol dehydration

Submitted: 26.08.2024

Revised: 06.11.2024

Accepted: 25.12.2024

For citation

Malygin A.V., Emel'yanov I.I., Semin R.V., Fazlyev A.R., Ziyatdinov N.N., Klinov A.V. Modeling of membrane separation of liquid mixture in Aspen HYSYS. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):75–88. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-75-88>

ВВЕДЕНИЕ

Неотъемлемой частью химической технологии являются процессы разделения многокомпонентных жидких смесей. Наиболее энергоемкими из них являются процессы разделения азеотропных смесей, к числу которых относятся экстрактивная и азеотропная ректификация, экстракция и пр. [1]. В рамках повышения эффективности разделения жидких смесей исследуются различные мероприятия как по теплоинтеграции потоков технологических схем процессов, так и по изменению рабочих агентов, участвующих

в процессе разделения [2, 3]. В этом случае альтернативой данным процессам может выступать разделение жидких смесей методом перапарации, которое относится к перспективному направлению развития мембранных технологий. Изначально перапарация рассматривалась как технология для обезвоживания спиртов. Первая промышленная установка перапарации была предназначена для обезвоживания этанола на целлюлозно-бумажной фабрике в Германии [4]. В настоящее время, в зависимости от применяемой мембраны, перапарация может быть успешной альтернативой для решения сложных процессов

разделения: дегидратации органических растворителей [5–7], извлечения органических соединений из водных растворов [8], разделения органических смесей [9, 10], удаления сернистых компонентов [11], опреснения воды [12]. В процессах перапарации используются мембраны из органических (полимерных), неорганических (керамических, цеолитных) и гибридных (комбинированных органических и неорганических) материалов [13].

Вопросу разработки, проектирования и внедрения мембранных технологий в производство уделяется в последнее время все большее внимание. Одним из основных инструментов для исследования, проектирования и оптимизации промышленных процессов является математическое моделирование. На практике для решения этих задач используются универсальные моделирующие программы (УМП) математического моделирования химико-технологических процессов и систем. Для моделирования мембранных процессов разделения наиболее широко используются продукты компаний *Aspen Technologies*, *Chemstations*, *Invensys Systems* [14]. К сожалению, в библиотеках расчетных модулей УМП, в том числе и в Aspen HYSYS (*Aspen Technologies*, США), который использовался в данной работе, отсутствует модуль для моделирования процесса перапарации. Преимуществом Aspen HYSYS является открытая архитектура, которая дает возможность создавать пользовательские термодинамические и кинетические модели, а также модели единиц оборудования с помощью встроенного языка программирования. Такая возможность позволила разработать в Aspen HYSYS расчетный модуль процесса перапарации. Включение расчетного модуля перапарации в УМП дает возможность пользователям проектировать как сами отдельные мембранные установки, так и технологические системы, включающие в свой состав данные установки.

При моделировании процессов разделения жидких смесей методом перапарации с использованием УМП в основном рассматриваются вопросы обезвоживания растворителей: этанола при подаче исходной смеси в жидком виде [15–17] (на промышленной мембране PERVAP 2210 и мембране на основе диоксида кремния) и при подаче исходной смеси в парофазном состоянии [18] (мембрана с селективным слоем из поливинилтриметилсилана); изопропанола (на промышленной мембране PERVAP 2210) [19]; изобутанола (на промышленных мембранах PERVAP 4060 и 1510) [17, 20]; уксусной кислоты (на мембране на основе диоксида кремния) [16].

В исследованиях больше всего представлены полимерные композиционные мембраны PERVAP, поскольку они были одними из первых доступными для

коммерческого применения. При описании процесса перапарации на полимерных мембранах используется модель «растворения–диффузии», предложенная изначально Р. Райтенбахом [21]. В дальнейшем она была улучшена [22], т.к. имела проблемы при описании процесса перапарации водно-спиртовых смесей с высоким содержанием воды в исходной смеси. Данная модель хорошо зарекомендовала себя при расчете органофильных и гидрофильных процессов перапарации на полимерных композиционных мембранах [20, 23]. Разделительные свойства полимерных мембран сильно зависят от их конструктивных материалов и применяемых методов изготовления, также существенное влияние оказывают толщина мембраны и условия эксплуатации, такие как перепады температуры и парциального давления над мембраной. Это приводит к тому, что параметры модели трансмембранного потока для каждой мембраны должны определяться по экспериментальным данным [24].

В настоящей работе рассматривалась керамическая перапарационная мембрана HybSi® [25–27], которая тоже является коммерчески доступной и предназначена для решения задач обезвоживания спиртов. Мембрана HybSi® является трехслойной композиционной мембраной, в которой селективный слой из органо-неорганического гибридного материала с неорганической основой из диоксида кремния нанесен на поддерживающий слой из аморфного диоксида кремния, расположенный в свою очередь на внутренней поверхности керамических пористых трубок из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Математическая модель мембранного перапарационного модуля

Для создания модели мембранного модуля за основу была взята трехпараметрическая математическая модель стационарного процесса перапарационного разделения водно-спиртовой бинарной смеси на мембране HybSi® [27]:

$$\beta(x_A^F - x_A^B) + jx_A^B = P_A^m \frac{(p_A^B - p_A^P)}{\delta_m} \varepsilon_a, \quad (1)$$

$$\beta(x_A^B - x_A^F) + j(1 - x_A^B) = P_B^m \frac{(p_B^B - p_B^P)}{\delta_m} \varepsilon_a, \quad (2)$$

$$x_A^P = \frac{\beta(x_A^F - x_A^B) + jx_A^B}{j}, \quad (3)$$

где j — общий мольный поток двух компонентов через мембрану, моль/(м²·с); x_A , x_B — мольная доля компонента A (вода) и B (спирт); верхние индексы F , B , P соответствуют концентрациям компонентов в исходной смеси, на границе с мембраной и

в пермеате соответственно; δ_m — толщина селективного слоя материала HybSi[®], $\delta_m = 200$ нм; β — коэффициент массоотдачи, моль/(м²·с); p_A^B и p_A^P — парциальное давление компонента A на границе с мембраной в растворе и в пермеате соответственно, Па; P_A^m и P_B^m — коэффициент проницания для компонента A и B соответственно, моль/(м·с·Па); ε_a — доля активных пор селективного слоя мембраны:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{1 + Cx_B k_B}, \quad (4)$$

где C — молярная плотность смеси, моль/м³; k_B — безразмерный коэффициент:

$$k_B = 8.078 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{5446.374}{T}\right).$$

Коэффициенты проницания P_A^m и P_B^m для компонентов определялись по следующему выражению:

$$P^m = \frac{(C_1 T + C_2) \delta_m}{M(p^V - p)}, \quad (5)$$

где T — температура, °С, M — молекулярная масса компонента; p^V — давление насыщенных паров компонента, Па; p — давление со стороны пермеата, Па; C_1 и C_2 — коэффициенты линейной аппроксимации потока чистого компонента через мембрану (см. таблицу).

Таблица. Коэффициенты линейной аппроксимации для потока вещества [27]

Table. Linear approximation coefficients for the flow of matter [27]

Вещество Substance	C_1	C_2
Вода Water	0.2775	-10.2183
Этанол Ethanol	0.004	-0.16
Изопропанол Isopropanol	0.000915	-0.05315

Парциальное давление компонента со стороны исходной смеси определялось по формуле $p_A^B = p_A^V \gamma_A^B x_A^B$, где p_A^V — давление насыщенных паров компонента A , γ_A^B — коэффициент активности компонента A в жидкой фазе. В расчетах использовалась модель Non-Random Two Liquid. Парциальное давление в пермеате определялось по формуле $p_A^P = p \cdot x_A^P$.

Особенностью процесса первапарации является наличие фазового перехода компонентов из жидкого

состояния в парообразное, для осуществления которого необходима энергия — теплота парообразования. В работе [27] в ходе экспериментов обеспечивался изотермический режим первапарации для определения характеристик мембраны при постоянной движущей силе процесса. На практике же, внутри мембранного модуля процесс идет в адиабатических условиях, и энергия для образования пермеата отбирается из сырьевого потока, следовательно во время этого процесса температура ретанта будет понижаться. Согласно модели «растворения–диффузии» [28], падение температуры может влиять на скорость сорбции пермеата на мембране, диффузионную способность пермеата внутри мембраны и движущую силу первапарации. Следовательно, общая селективность и поток пермеата будут значительно изменяться с падением температуры, что может не наблюдаться в других мембранных процессах, протекающих без фазового перехода. Поэтому применяемая площадь мембраны в модуле должна быть ограничена размером, обеспечивающим приемлемый перепад температуры. Если температура опускается ниже 50°С, процесс первапарации обычно прекращают [17].

В большинстве случаев в ходе процесса первапарации тепло испарения подводится только от исходной смеси, поэтому градиент температуры развивается в основном в направлении потока исходной смеси. В этом случае тепловой баланс для мембранного модуля запишется следующим образом [29]:

$$FC_p^F \Delta T = -P \Delta H, \quad (6)$$

где F и P — мольный расход исходной смеси и пермеата; C_p^F — теплоемкость исходной смеси; ΔH — теплота парообразования пермеата; ΔT — падение температуры между входным и выходным потоками модуля. Из уравнения (6) можно определить падение температуры в мембранном модуле:

$$\Delta T = -\frac{P \Delta H}{F C_p^F}. \quad (7)$$

Для описания структуры потоков внутри мембранного модуля HybSi[®], состоящего из цилиндрических трубок, внутри которых сырьевой поток должен двигаться с линейной скоростью не менее 2 м/с [26, 27], в работе использовалась модель идеального вытеснения:

$$\frac{dF}{dz} = -\frac{j(T) dS}{dz}, \quad (8)$$

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{j(T) \Delta H}{F C_p^F} \frac{dS}{dz}. \quad (9)$$

Система уравнений (8) и (9), с учетом модели переноса вещества через мембрану (1)–(3), позволяет провести расчет процесса первапорации в мембранном модуле площадью S .

В HYSYS отсутствуют встроенные математические функции, поэтому система дифференциальных уравнений (8) и (9) была представлена в виде системы разностных уравнений, которая решалась численным способом с адаптивным шагом по площади. Условия протекания процесса должны быть близки к изотермическим $\Delta T \leq 1^\circ\text{C}$, поэтому на каждом шаге проверялась величина изменения температуры. В случае невыполнения данного условия, шаг по площади уменьшался до тех пор, пока процесс не становился изотермичным. В задаче было принято допущение о постоянстве состава и температуры сырья на каждом шаге. Таким образом, мембранный первапорационный модуль площадью S разбивался на n интервалов. На рис. 1 представлена схема моделирования мембранного модуля.

Количество пермеата, прошедшего через мембрану на i -м шаге, определялось следующим образом:

$$P_i = \left(\sum_{l=1}^k J_l \right) \Delta S_i, \quad (10)$$

где ΔS_i — шаг по площади, J_l — поток l -го компонента, k — количество компонентов, проходящих через мембрану. Сырьевой поток F_n , определенный на последнем шаге, будет являться ретантом R , выходящим из мембранного модуля.

Создание пользовательского мембранного первапорационного модуля в Aspen HYSYS

Уравнения математической модели (8) и (9) и соответствующие им методы решения для процесса первапорации были доработаны для непосредственного использования в HYSYS без необходимости внешнего специального программирования.

Программный код мембранного модуля реализуется с использованием встроенного редактора «MacroLanguageEditor» и включает три основные подпрограммы:

- 1) Initialize(), определяющую вид окна технологического объекта;
- 2) Execute(), включающую уравнения математической модели и вызов методов расчета свойств смеси компонентов;
- 3) StatusQuery(), формирующую сообщения о статусе исполнения программного кода.

Разработанный модуль процесса первапорации универсален к входной смеси компонентов. Выбор ключевых компонентов пермеата и ретанта осуществляется пользователем на основе их ID в списке компонентов смеси. Расчет парожидкостного равновесия, физико-химических и термодинамических свойств смесей веществ производится в режиме реального времени на основе выбранного пользователем пакета свойств в HYSYS. Модуль первапорации имеет в HYSYS уникальный идентификатор, позволяющий обращаться к нему из сторонних приложений. Укрупненный алгоритм расчета первапорационного модуля, объекты и их основные свойства представлены на рис. 2.

Контейнер .Feeds1 определяет объект входного потока модуля (.Item(1)), его свойства и методы доступа. Контейнер .Products1 содержит совокупность выходных потоков пермеата и ретанта (.Item(0), .Item(1)). Исходные данные процесса определяются в виде пользовательских переменных посредством графического интерфейса, текущие значения внутренних переменных отображаются в виде электронной таблицы .SpreadsheetOp с использованием объекта .Operations.

Обращение к параметрам компонентов, составляющих смесь, выполняется по имени компонента «CompName» в виде:

ActiveCase.Flowsheet.FluidPackage.Components.
Item(«CompName»).

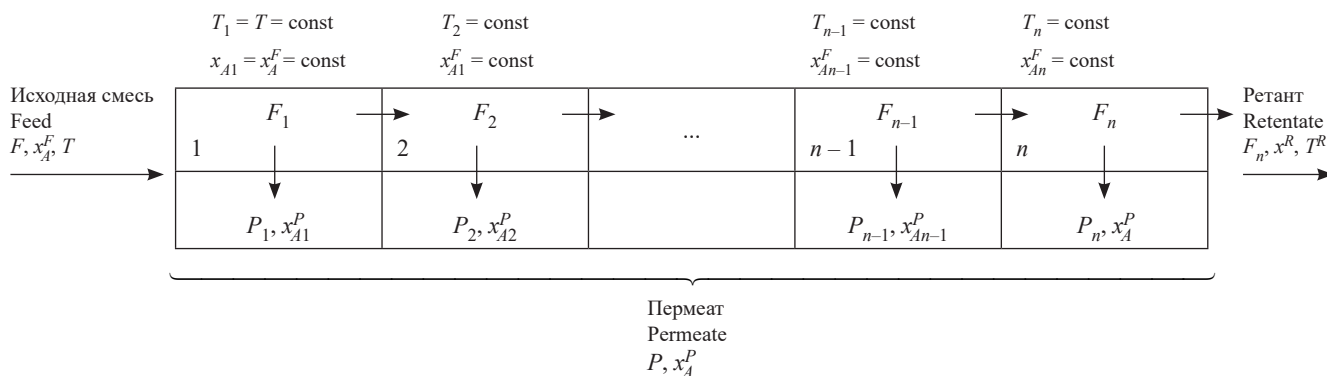


Рис. 1. Схема моделирования мембранного модуля

Fig. 1. Schematic of membrane module modeling

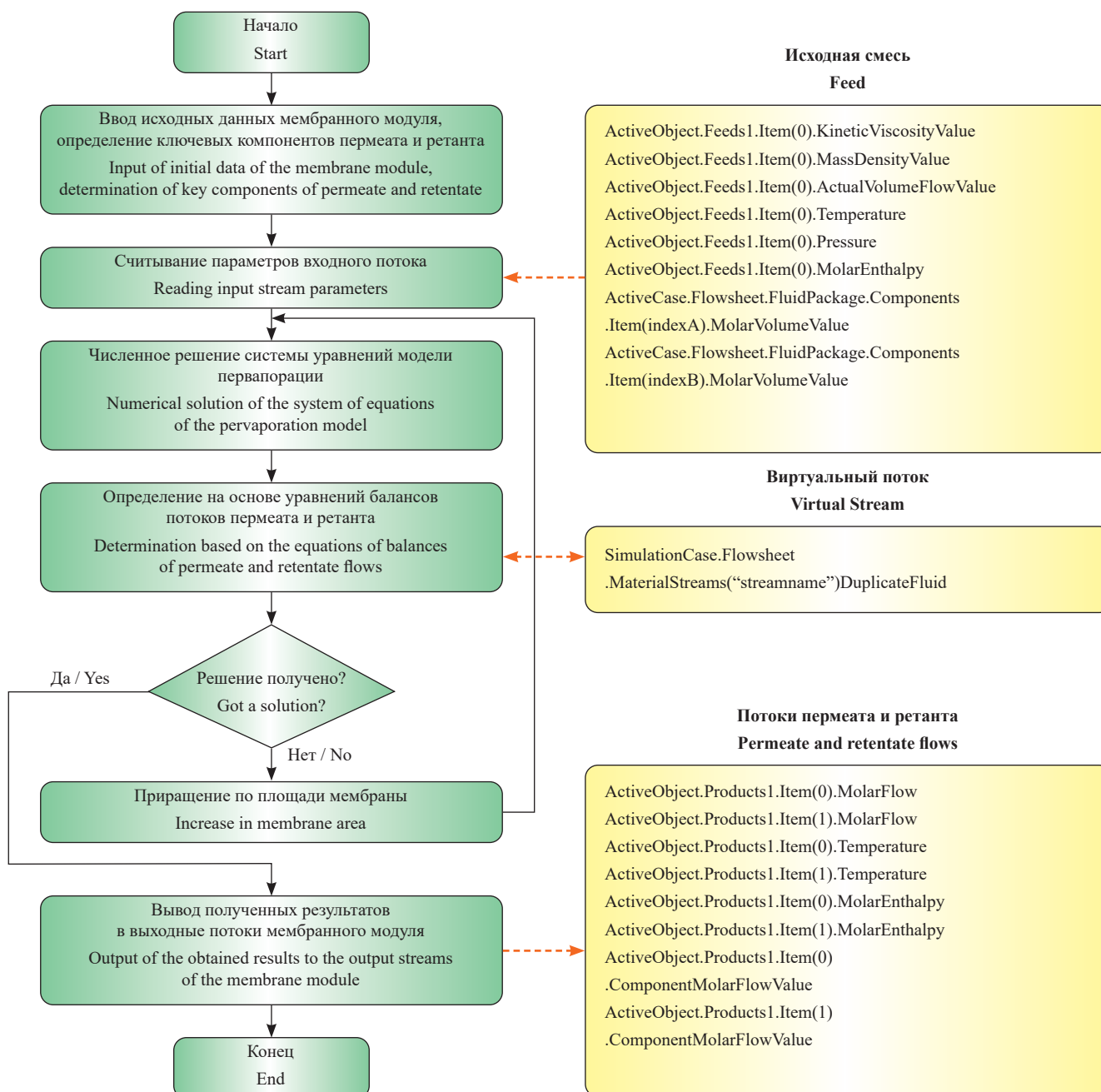


Рис. 2. Укрупненный алгоритм расчета мембранного модуля

Fig. 2. Enlarged algorithm for calculating the membrane module

Обращение к параметрам выбранного термодинамического пакета производится через свойство .PropertyPackage объекта FluidPackage:

ActiveCase.Flowsheet.FluidPackage.PropertyPackage.

Добавляемый пользователем в проекте мембранный модуль настраивается на условия проведения процесса первaporation и осуществляется расчет. В результате решения из разработанного модуля в среду HYSYS передаются потоки пермеата и ретантата в требуемом формате пакета HYSYS, которые могут быть направлены дальше по схеме процесса разделения.

Сравнение результатов расчета в Aspen HYSYS с экспериментальными данными

Проверку адекватности созданного модуля проводили для бинарных водно-спиртовых смесей. На рис. 3 и 4 приведено сравнение результатов расчета процесса первaporation для смесей этанол–вода и изопропанол–вода при давлении со стороны пермеата 5 и 20 мм рт. ст. с экспериментальными данными, представленными в работе [27].

Как видно из представленных результатов моделирования работы мембранного модуля в изотермическом режиме, полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными для

3-х изотерм при разных давлениях со стороны пермеата, что является проверкой работоспособности модуля и правильности использования в нем структуры данных HYSYS.

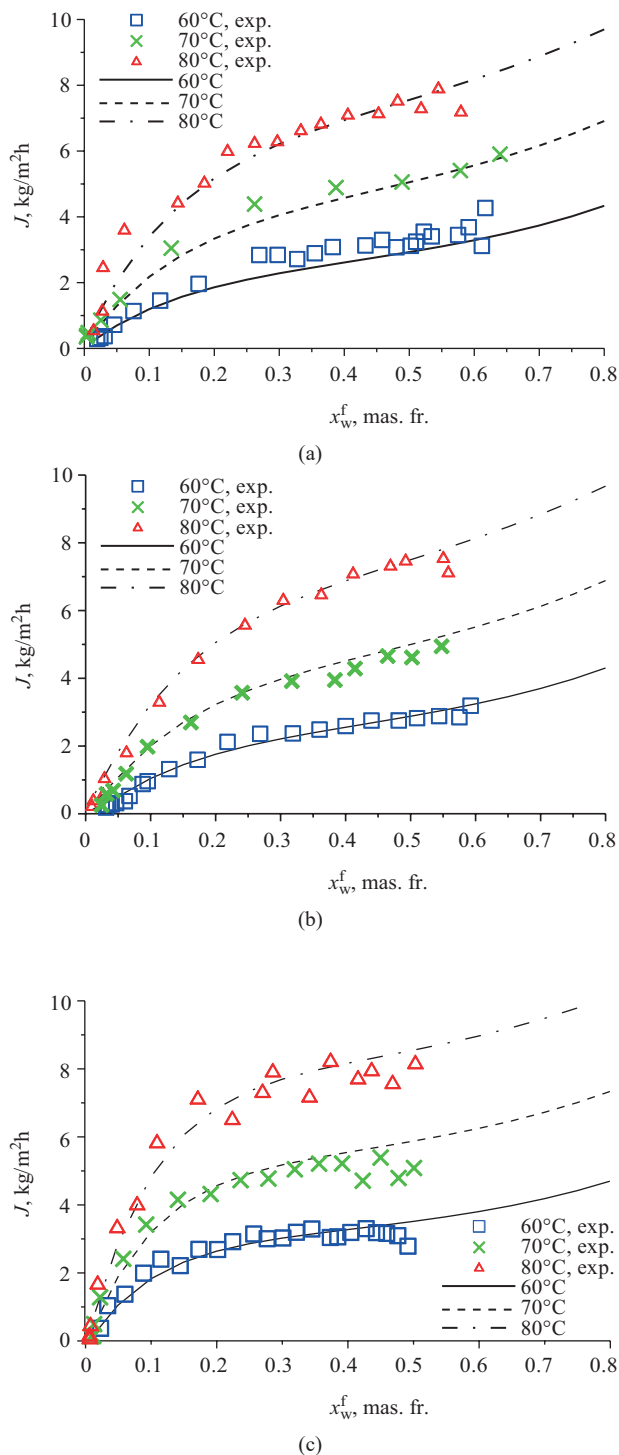


Рис. 3. Суммарный поток пермеата J через мембрану HybSi® в зависимости от концентрации воды в исходной смеси x_w^f : (a) этанол–вода, 5 мм рт. ст.; (b) этанол–вода, 20 мм рт. ст.; (c) изопропанол–вода, 20 мм рт. ст. Геометрические фигуры — экспериментальные данные [27]

Fig. 3. Total permeate flow J through the HybSi® membrane depending on the concentration of water in the feed x_w^f : (a) ethanol–water, 5 mm Hg; (b) ethanol–water, 20 mm Hg; (c) isopropanol–water, 20 mm Hg. Geometric shapes are experimental data [27]

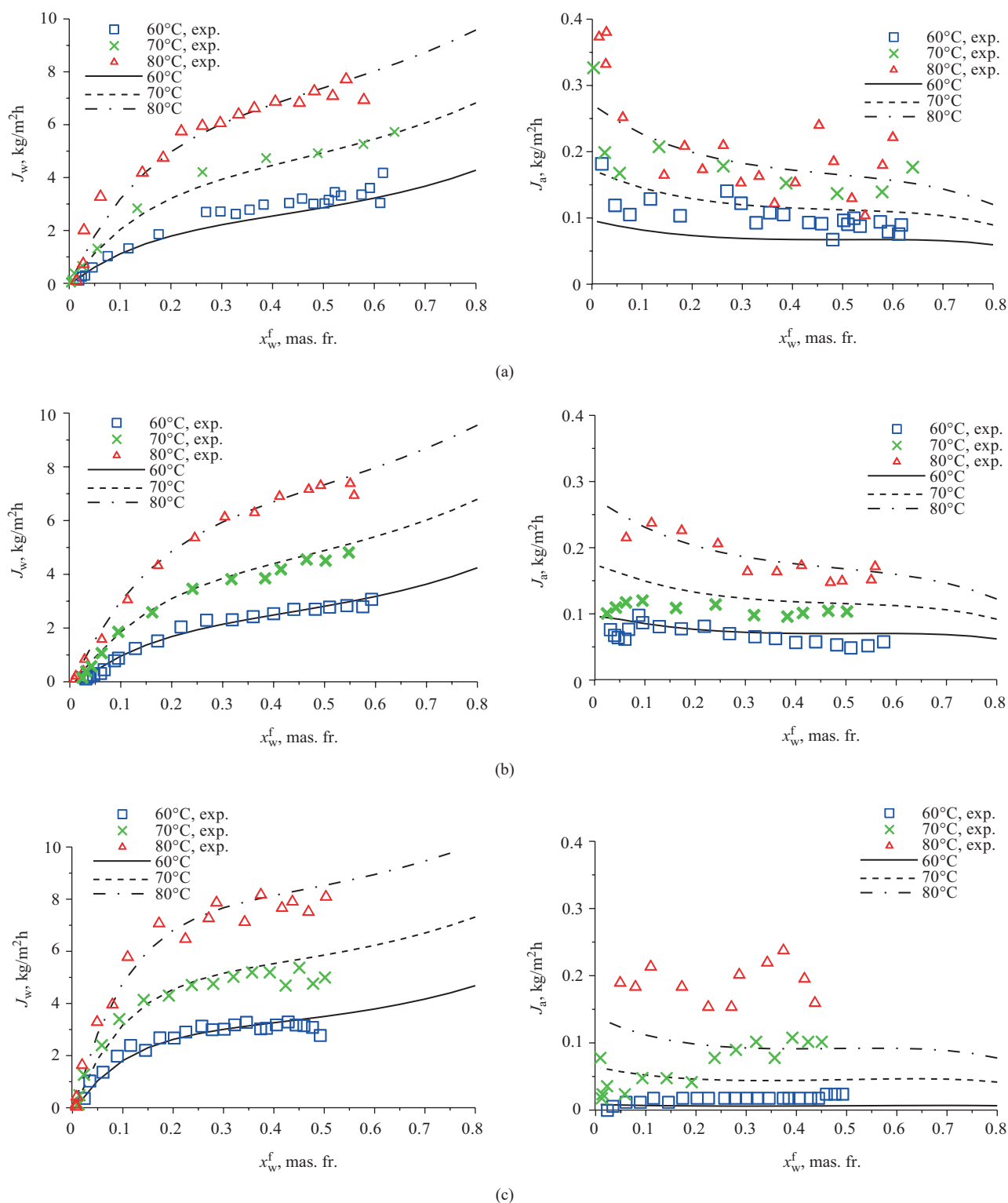


Рис. 4. Поток индивидуальных компонентов через мембрану HybSi® в зависимости от концентрации воды в исходной смеси x_w^f . На левых графиках представлен поток воды J_w , на правых поток спирта J_a : (a) этанол–вода, 5 мм рт. ст.; (b) этанол–вода, 20 мм рт. ст.; (c) изопропанол–вода, 20 мм рт. ст. Геометрические фигуры — экспериментальные данные [27]

Fig. 4. Flow of individual components through the HybSi® membrane depending on the concentration of water in the feed x_w^f . The left graphs show the flow of water J_w , the right graphs show the flow of alcohol J_a : (a) ethanol–water, 5 mm Hg; (b) ethanol–water, 20 mm Hg; (c) isopropanol–water, 20 mm Hg. Geometric shapes are experimental data [27]

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следующим этапом исследований было проведение расчетов мембранного модуля в адиабатическом режиме работы. На рис. 5 приведен сравнительный анализ процесса дегидратации этанола и изопропанола. В первом случае (рис. 5а) представлены результаты моделирования в зависимости от содержания воды в исходной смеси на мембранном модуле площадью 1 м². Во втором случае (рис. 5б), представлены результаты моделирования разделения смеси спиртов с начальным содержанием воды 15 мас. % в зависимости от площади мембранного модуля. В обоих случаях моделирование проводилось при давлении на стороне пермеата 20 мм рт. ст. и производительностью по исходной смеси 100 кг/ч.

Если принять величину перепада температуры между входом и выходом из мембранного модуля равным 5°C, то можно считать, что сохраняется примерно близкий к изотермическому режим работы. Тогда, как видно из рис. 5а, при обезвоживании изопропанола на модуле равной площади область изотермического режима работы по концентрации воды в исходной смеси будет меньше. При температуре потока на входе 60°C это будут смеси изопропанола и этанола с начальным содержанием воды не более 4.75 и 10.4 мас. % соответственно. Аналогично,

содержание воды в этих смесях при 70°C составит 2.95 и 5.23 мас. %, при 80°C — 2.1 и 3.3 мас. %. Кроме того, для изопропанола изменение температуры на выходе из модуля характеризуется более резким падением по сравнению с этанолом. Данное поведение полностью коррелирует с величинами общих потоков для этих спиртов (см. рис. 3): для смеси изопропанола суммарный поток, при прочих равных условиях, оказывается больше, чем для смеси этанола.

Как видно из рис. 5б, при обезвоживании изопропанола с содержанием 15 мас. % воды в исходном сырье, размеры модуля, в котором сохраняются условия, близкие к изотермическому режиму, будут меньше по сравнению с этанолом. Для этанола при 80°C требуется в ~1.6 раза большая площадь мембраны, чем для изопропанола. При понижении температуры для 60°C разница площадей увеличивается до ~1.8 раза. С этой точки зрения, при моделировании работы первапорационного модуля на мембране HybSi® целесообразно руководствоваться не однотипными размерами мембранных модулей, а постоянной температурой ретантата на выходе из модуля, что, как было показано на примере коммерческих полимерных мембран, является более выгодным [30]. В этом случае после каждого модуля необходимо к потоку ретантата подводить дополнительное количество тепла для повышения движущей силы процесса.

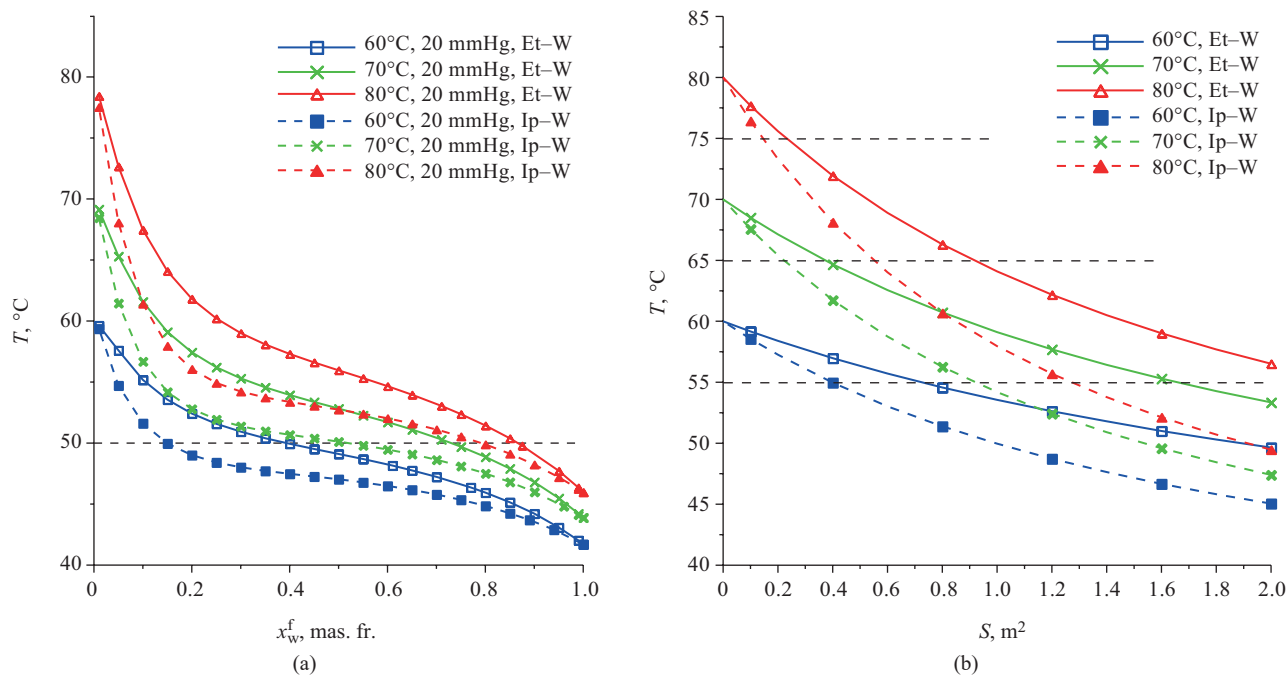


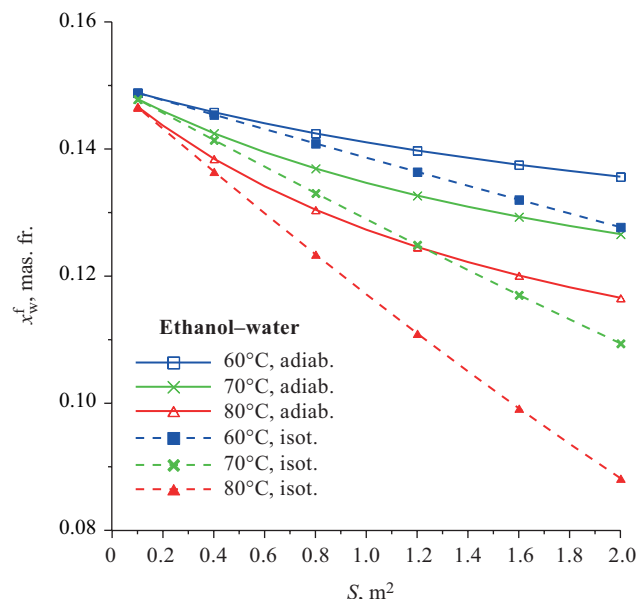
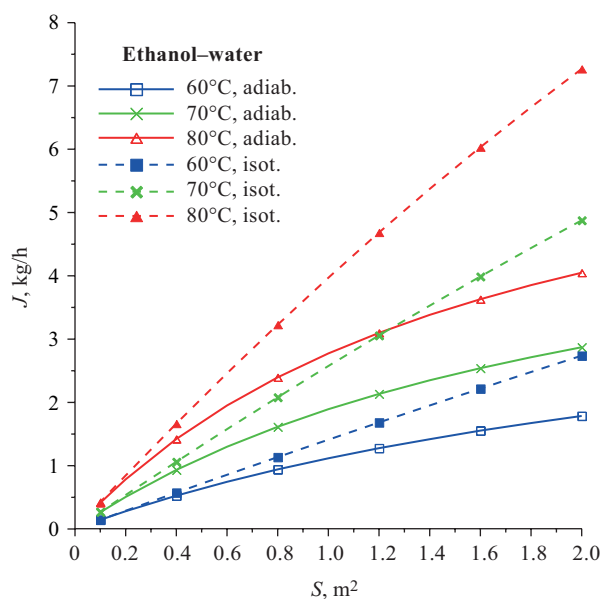
Рис. 5. Температура ретантата T на выходе из мембранного модуля HybSi® для смеси этанол–вода (Et–W) и изопропанол–вода (Ip–W) в зависимости от состава x_w^f и площади S : (а) $S = 1$ м²; (б) смесь с содержанием воды 15 мас. %

Fig. 5. Retentate temperature T at the outlet of the HybSi® membrane module for a mixture of ethanol–water (Et–W) and isopropanol–water (Ip–W) depending on the composition x_w^f and area S : (a) $S = 1$ m²; (b) mixture with a water content of 15 wt %

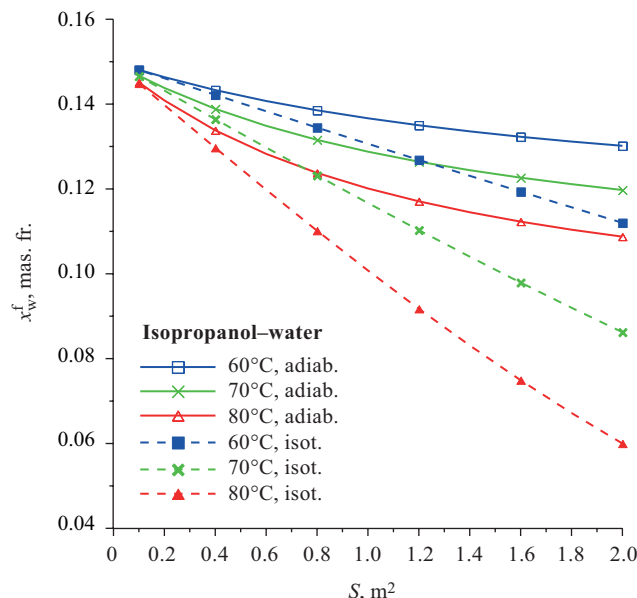
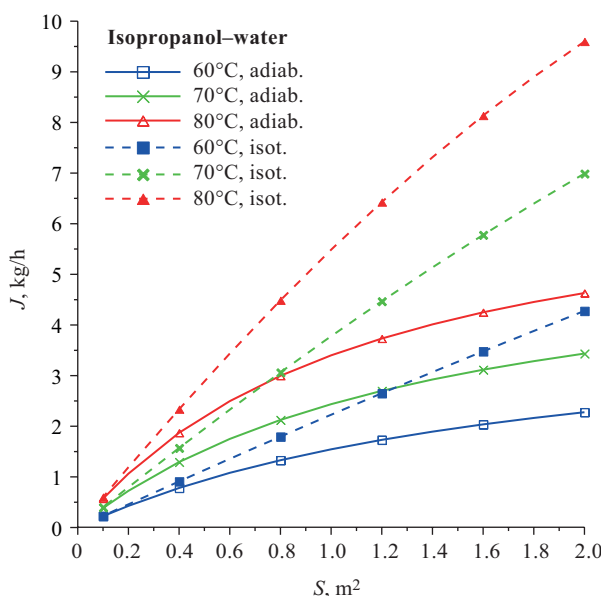
На рис. 6 представлены результаты моделирования процесса первапорационного обезвоживания этанола и изопропанола при начальном содержании воды в исходной смеси 15 мас. % на мембранных модулях с различной площадью поверхности. Моделирование работы мембранного модуля проводилось в адиабатическом режиме и без учета тепловых эффектов (в изотермическом режиме), при давлении на стороне пермеата 20 мм рт. ст. На рис. 6 показаны значения суммарного потока пермеата и

концентрации воды в ретанте на выходе из единичного мембранного модуля в зависимости от его поверхности.

Как видно из рис. 6, расхождение суммарного потока пермеата для этанола в изотермическом и адиабатическом режимах работы, для модуля площадью 1 м², составит 20.9% при 60°C и 30.1% при 80°C. Для модулей большей площади (2 м²) расхождение уже составит при 34.7 и 44.3% для 60 и 80°C соответственно. Для изопропанола при площади модуля 1 м²



(a)



(b)

Рис. 6. Суммарный поток пермеата J и концентрация воды в ретанте x_w^r в изотермическом и адиабатическом режимах работы: (a) этанол–вода (содержание воды 15 мас. %); (b) изопропанол–вода (содержание воды 15 мас. %)

Fig. 6. Total permeate flow J and water concentration in the retentate x_w^r in isothermal and adiabatic modes of operation: (a) ethanol–water, the water content is 15 wt %; (b) isopropanol–water, the water content is 15 wt %

расхождение суммарного потока составит 30.6% при 60°C и 38.0% при 80°C, а при площади модуля 2 м² расхождение уже составит 46.8 и 51.8% при 60 и 80°C соответственно. Аналогичная картина наблюдается и для концентрации воды в ретанте: в изотермическом режиме она существенно снижается, расхождение между концентрациями, по сравнению с адиабатическим режимом, может достигать 1.3–1.8 раза.

Как видно из представленных результатов (рис. 5 и 6), процессы обезвоживания спиртов на мембранах HybSi® сопровождаются значительными тепловыми эффектами. Данные эффекты необходимо учитывать при разработке и проектировании мембранных модулей, чтобы избежать ошибок в определении требуемой поверхности мембранных модулей. Причем ошибка в определении требуемой поверхности мембранного модуля не является постоянной, она увеличивается с повышением температуры подаваемого сырья.

Если проводить сравнение показателей потока через мембраны HybSi® с полимерными коммерческими мембранами PERVAP 2210 [31], то поток пермеата при содержании воды 5 мас. % в исходной смеси в разы больше для керамических мембран при равных условиях процесса. Это говорит о том, что для проведения процесса обезвоживания спиртов потребуется меньшая суммарная поверхность мембранных модулей HybSi®.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе разработан алгоритм и создан программный модуль в УМП Aspen HYSYS для расчета процесса первапорации на керамической мембране HybSi®. За основу при разработке модуля была взята трехпараметрическая математическая модель первапорационного разделения (1)–(3). Данная модель была дополнена уравнением теплового баланса (6) для определения изменения температуры сырьевого потока (7), проходящего через модуль. Проведенное сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для обезвоживания этанола и изопропанола при разных температурах сырьевого потока и давлениях со стороны пермеата подтвердило достоверность разработанного мембранного модуля первапорации (рис. 3 и 4).

Результаты исследований показали, что процессы обезвоживания спиртов на мембранах HybSi® сопровождаются значительными тепловыми эффектами (рис. 5) ввиду больших трансмембранных потоков (рис. 3). Расчет модуля в изотермическом режиме без учета тепловых эффектов может приводить к существенным ошибкам: в определении расхода пермеата — до 50%, в определении концентрации воды в ретанте до 1.3–1.8 раза, причем эти ошибки увеличиваются с повышением температуры подаваемого

сырья (рис. 6). При выполнении проектных расчетов это будет приводить к существенному занижению требуемой поверхности мембранного модуля.

Разработанный в работе расчетный модуль процесса первапорации можно использовать в УМП Aspen HYSYS при моделировании процессов обезвоживания спиртов как в виде отдельного модуля, так и, например, при моделировании различных схем процессов обезвоживания.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-01261-22-00 «Энергоресурсосберегающие процессы разделения жидких смесей для выделения промышленных растворителей».

Acknowledgements

The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant No. 075-01261-22-00 “Energy-saving processes of separation of liquid mixtures for the separation of industrial solvents.”

Вклад авторов

А.В. Малыгин — разработка идеи и алгоритма создания расчетного модуля процесса первапорации, анализ и интерпретация полученных результатов, написание статьи.

И.И. Емельянов — разработка алгоритмов численных методов для расчетного модуля процесса первапорации в Aspen HYSYS, анализ и интерпретация полученных результатов.

Р.В. Семин — написание программного кода мембранного модуля, его отладка и тестирование.

А.Р. Фазлыев — графическая подготовка экспериментальных данных, консультирование.

Н.Н. Зиятдинов — руководство и научное консультирование, анализ материалов исследований.

А.В. Клинов — руководство и научное консультирование, анализ материалов исследований.

Authors' contributions

A.V. Malygin — development of the idea and algorithm for creating a calculation module of the pervaporation process, analysis and interpretation of the results obtained, and writing the text of the article.

I.I. Emel'yanov — development of algorithms of numerical methods for the calculation module of the pervaporation process at Aspen HYSYS, analysis and interpretation of the results obtained.

R.V. Semin — writing the program code of the membrane module, debugging and testing it.

A.R. Fazlyev — graphical preparation of experimental data, consulting.

N.N. Ziyatdinov — management and scientific consulting, analysis of research materials.

A.V. Klinov — management and scientific consulting, analysis of research materials.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимофеев В.С., Тацьевская Г.И., Матюшенкова Ю.В. Энергосбережение в ректификации с использованием комплексов со связанными потоками. *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова (Тонкие химические технологии)*. 2011;6(4):28–39.
2. Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат – хлороформ. *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова (Тонкие химические технологии)*. 2013;8(2):18–25.
3. Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролкова А.К. Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол. *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова (Тонкие химические технологии)*. 2011;6(1):43–53.
4. Sander U., Soukup P. Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration. *J. Membr. Sci.* 1988;36: 463–475. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(88\)80036-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(88)80036-X)
5. Jyothi M.S., Reddy K.R., Soontarapa K., et al. Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation. *J. Environ. Manage.* 2019;242:415–429. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.043>
6. Raza W., Wang J., Yang J., Tsuru T. Progress in pervaporation membranes for dehydration of acetic acid. *Sep. Purif. Technol.* 2021;262:11833. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118338>
7. Акберов Р.Р., Фазлыев А.Р., Клинов А.В., Малегин А.В., Фарахов М.И., Маряхина В.А., Кириченко С.М. Обезвоживание диэтиленгликоля методом первапорации с помощью керамических мембран HybSi. *Теоретические основы химической технологии*. 2014;48(5):594–600. <https://doi.org/10.7868/S0040357114030014>
8. Zheng P., Li C., Wang N., Li J., An Q. The potential of pervaporation for biofuel recovery from fermentation: An energy consumption point of view. *Chinese J. Chem. Eng.* 2019;27(6):1296–1306. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.025>
9. Liu H.-X., Wang N., Zhao C., Ji S., Li J.-R. Membrane materials in the pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures. *Chinese J. Chem. Eng.* 2018;26(1): 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.03.006>
10. Юшкин А.А., Голубев Г.С., Подтынников И.А., Борисов И.Л., Волков В.В., Волков А.В. Разделение смесей полярных и неполярных органических жидкостей методами первапорации и нанофильтрации. *Нефтехимия*. 2020;60(6):863–874. <https://doi.org/10.31857/S0028242120060209>
11. Mortaheb H., Ghaemmaghami F., Mokhtarani B. A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation. *Chem. Eng. Res. Des.* 2012;90(3):409–432. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.07.019>
12. Mukherjee M., Roy S., Bhowmick K., et al. Development of high performance pervaporation desalination membranes. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022;159: 1092–1104. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.076>
13. Vane L. Review of pervaporation and vapor permeation process factors affecting the removal of water from industrial solvents. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020;95(3):495–512. <https://doi.org/10.1002/jctb.6264>
14. Kancherla R., Nazia S., Kalyani S., Sridhar S. Modeling and simulation for design and analysis of membrane-based separation processes. *Computer. & Chem. Eng.* 2021;148:107258. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107258>
15. Koczka K., Mizsey P., Fonyo Z. Rigorous modelling and optimization of hybrid separation processes based on pervaporation. *Central European Journal of Chemistry*. 2007;5(4): 1124–1147. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0050-8>

REFERENCES

1. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Rudakov D.G., Tatsievskaya G.I., Matyushenkova Yu.V. Power saving in distillation using complexes with coupled flows. *Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.)*. 2011;6(4):28–39 (in Russ.).
2. Anokhina E.A., Shleynikova E.L., Timoshenko A.V. Energy efficiency of complexes with partially coupled thermal and material flows for extractive distillation of methyl acetate – chloroform mixture. *Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.)*. 2013;8(2):18–25 (in Russ.).
3. Raeva V.M., Sebyakin A.Y., Sazonova A.Y., Frolova A.K. The choice of possible entrainers for the extractive distillation of binary mixture benzene – cyclohexane. *Vestnik MITHT (Fine Chem. Technol.)*. 2011;6(1):43–53 (in Russ.).
4. Sander U., Soukup P. Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration. *J. Membr. Sci.* 1988;36: 463–475. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(88\)80036-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(88)80036-X)
5. Jyothi M.S., Reddy K.R., Soontarapa K., et al. Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation. *J. Environ. Manage.* 2019;242:415–429. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.043>
6. Raza W., Wang J., Yang J., Tsuru T. Progress in pervaporation membranes for dehydration of acetic acid. *Sep. Purif. Technol.* 2021;262:11833. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118338>
7. Akberov R.R., Farakhov M.I., Klinov A.V., et al. Dehydration of diethylene glycol by pervaporation using HybSi ceramic membranes. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014;48(5):650–655. <https://doi.org/10.1134/S0040579514030014> [Original Russian Text: Akberov R.R., Farakhov M.I., Maryakhina V.A., Kirichenko S.M., Fazlyev A.R., Klinov A.V., Malygin A.V. Dehydration of diethylene glycol by pervaporation using HybSi ceramic membranes. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2014;48(5):594–600 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0040357114030014>]
8. Zheng P., Li C., Wang N., Li J., An Q. The potential of pervaporation for biofuel recovery from fermentation: An energy consumption point of view. *Chinese J. Chem. Eng.* 2019;27(6):1296–1306. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.025>
9. Liu H.-X., Wang N., Zhao C., Ji S., Li J.-R. Membrane materials in the pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures. *Chinese J. Chem. Eng.* 2018;26(1): 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.03.006>
10. Yushkin A.A., Golubev G.S., Podtynnikov I.A., et al. Separation of mixtures of polar and nonpolar organic liquids by pervaporation and nanofiltration (review). *Pet. Chem.* 2020;60(11):1317–1327. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110201> [Original Russian Text: Yushkin A.A., Golubev G.S., Podtynnikov I.A., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V. Separation of mixtures of polar and nonpolar organic liquids by pervaporation and nanofiltration (review). *Neftekhimiya*. 2020;60(6): 863–874 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0028242120060209>]
11. Mortaheb H., Ghaemmaghami F., Mokhtarani B. A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation. *Chem. Eng. Res. Des.* 2012;90(3):409–432. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.07.019>
12. Mukherjee M., Roy S., Bhowmick K., et al. Development of high performance pervaporation desalination membranes. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022;159: 1092–1104. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.076>
13. Vane L. Review of pervaporation and vapor permeation process factors affecting the removal of water from industrial solvents. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020;95(3):495–512. <https://doi.org/10.1002/jctb.6264>
14. Kancherla R., Nazia S., Kalyani S., Sridhar S. Modeling and simulation for design and analysis of membrane-based separation processes. *Computer. & Chem. Eng.* 2021;148:107258. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107258>

16. Verhoef A., Degreve J., Huybrechts B., *et al.* Simulation of a hybrid pervaporation–distillation process. *Computer. & Chem. Eng.* 2008;32(6):1135–1146. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2007.04.014>
17. Valentinyi N., Mizsey P. Comparison of pervaporation models with simulation of hybrid separation processes. *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering*. 2014;58(1):7–14. <https://doi.org/10.3311/PPCh.7120>
18. Козлова А.А., Трубянов М.М., Атласкин А.А., Янбиков Н.Р., Шальгин М.Г. Моделирование процесса мембранного разделения газов и паров в среде Aspen Plus. *Мембраны и мембранные технологии*. 2019;9(1):3–8. <https://doi.org/10.1134/S2218117219010048>
19. Cséfalvay E., Sztikai Z., Mizsey P., Fonyo Z. Experimental data based modelling and simulation of isopropanol dehydration by pervaporation. *Desalination*. 2008;29(1–3):4–108. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.029>
20. Toth A.J., Andre A., Haaz E., Mizsey P. New horizon for the membrane separation: Combination of organophilic and hydrophilic pervaporations. *Sep. Purif. Technol.* 2015;156(2): 432–443. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.032>
21. Rautenbach R., Herion C., Meyer-Blumenroth U. Engineering aspects of pervaporation: Calculation of transport resistances, module optimization and plant design. In: Huang R.Y.M. (Ed.). *Pervaporation Membrane Separation Processes*. Amsterdam: Elsevier; 1991. Chap. 3. P. 181–191.
22. Valentinyi N., Cséfalvay E., Mizsey P. Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development. *Chem. Eng. Res. Des.* 2013;91(1):174–183. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.001>
23. Tóth A.J., Mizsey P. Methanol removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: Experiments and modeling. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015;98:123–135. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.031>
24. Koch K., Gorak A. Pervaporation of binary and ternary mixtures of acetone, isopropyl alcohol and water using polymeric membranes: Experimental characterisation and modeling. *Chem. Eng. Sci.* 2014;115:95–114. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.02.009>
25. Castricum H.L., Kreiter R., van Veen H.M., *et al.* High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability. *J. Membrane Sci.* 2008;324(1–2):111–118. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.014>
26. Van Veen H.M., Rietkerk M.D.A., Shanahan D.P., *et al.* Pushing membrane stability boundaries with HybSi® pervaporation membranes. *J. Membrane Sci.* 2011;380(1–2): 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.040>
27. Klinov A.V., Akberov R.R., Fazlyev A.R., Farakhov M.I. Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of ethanol and isopropanol by ceramic membranes HybSi. *J. Membrane Sci.* 2017;524:321–333. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.057>
28. Wijmans J.G., Baker R.W. The solution-diffusion model: a review. *J. Membrane Sci.* 1995;107(1–2):1–21. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00102-I](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00102-I)
29. Song K.M., Hong Y.K., Yu J., *et al.* Influence of Temperature Drop by Phase Transition on Pervaporation Processes in Vapor Phase Feed. *Korean J. Chem. Eng.* 2002;19(2):290–295. <http://doi.org/10.1007/BF02698416>
30. Vatankhah F., Moheb A., Mehrabani-Zeinabad A. A study on the effects of feed temperature and concentration on design of a multi-stage pervaporation system for isopropanol-water separation using commercial available modules with inter-stage heating. *J. Membrane Sci.* 2021;618:118717. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118717>
15. Koczka K., Mizsey P., Fonyo Z. Rigorous modelling and optimization of hybrid separation processes based on pervaporation. *Central European Journal of Chemistry*. 2007;5(4): 1124–1147. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0050-8>
16. Verhoef A., Degreve J., Huybrechts B., *et al.* Simulation of a hybrid pervaporation–distillation process. *Computer. & Chem. Eng.* 2008;32(6):1135–1146. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2007.04.014>
17. Valentinyi N., Mizsey P. Comparison of pervaporation models with simulation of hybrid separation processes. *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering*. 2014;58(1):7–14. <https://doi.org/10.3311/PPCh.7120>
18. Kozlova A.A., Trubyanov M.M., Atlaskin A.A., *et al.* Modeling membrane gas and vapor separation in the aspen plus environment. *Membranes and Membrane Technologies*. 2019;1(1):1–5. <https://doi.org/10.1134/S2517751619010049> [Original Russian Text: Kozlova A.A., Trubyanov M.M., Atlaskin A.A., Yanbikov N.R., Shalygin M.G. Modeling membrane gas and vapor separation in the aspen plus environment. *Мембраны и мембранные технологии*. 2019;9(1):3–8 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S2218117219010048>]
19. Cséfalvay E., Sztikai Z., Mizsey P., Fonyo Z. Experimental data based modelling and simulation of isopropanol dehydration by pervaporation. *Desalination*. 2008;29(1–3):4–108. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.029>
20. Toth A.J., Andre A., Haaz E., Mizsey P. New horizon for the membrane separation: Combination of organophilic and hydrophilic pervaporations. *Sep. Purif. Technol.* 2015;156(2): 432–443. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.032>
21. Rautenbach R., Herion C., Meyer-Blumenroth U. Engineering aspects of pervaporation: Calculation of transport resistances, module optimization and plant design. In: Huang R.Y.M. (Ed.). *Pervaporation Membrane Separation Processes*. Amsterdam: Elsevier; 1991. Chap. 3. P. 181–191.
22. Valentinyi N., Cséfalvay E., Mizsey P. Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development. *Chem. Eng. Res. Des.* 2013;91(1):174–183. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.07.001>
23. Tóth A.J., Mizsey P. Methanol removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: Experiments and modeling. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015;98:123–135. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.031>
24. Koch K., Gorak A. Pervaporation of binary and ternary mixtures of acetone, isopropyl alcohol and water using polymeric membranes: Experimental characterisation and modeling. *Chem. Eng. Sci.* 2014;115:95–114. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.02.009>
25. Castricum H.L., Kreiter R., van Veen H.M., *et al.* High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability. *J. Membrane Sci.* 2008; 324(1–2):111–118. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.014>
26. Van Veen H.M., Rietkerk M.D.A., Shanahan D.P., *et al.* Pushing membrane stability boundaries with HybSi® pervaporation membranes. *J. Membrane Sci.* 2011;380(1–2): 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.040>
27. Klinov A.V., Akberov R.R., Fazlyev A.R., Farakhov M.I. Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of ethanol and isopropanol by ceramic membranes HybSi. *J. Membrane Sci.* 2017;524:321–333. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.057>
28. Wijmans J.G., Baker R.W. The solution-diffusion model: a review. *J. Membrane Sci.* 1995;107(1–2):1–21. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00102-I](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00102-I)
29. Song K.M., Hong Y.K., Yu J., *et al.* Influence of Temperature Drop by Phase Transition on Pervaporation Processes in Vapor Phase Feed. *Korean J. Chem. Eng.* 2002;19(2):290–295. <http://doi.org/10.1007/BF02698416>

31. Kubaczka A., Kamiński W., Marszałek J. Predicting mass fluxes in the pervaporation process using Maxwell-Stefan diffusion coefficients. *J. Membrane Sci.* 2018;546:111–119. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.074>
30. Vatankhah F., Moheb A., Mehrabani-Zeinabad A. A study on the effects of feed temperature and concentration on design of a multi-stage pervaporation system for isopropanol-water separation using commercial available modules with inter-stage heating. *J. Membrane Sci.* 2021;618:118717. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118717>
31. Kubaczka A., Kamiński W., Marszałek J. Predicting mass fluxes in the pervaporation process using Maxwell-Stefan diffusion coefficients. *J. Membrane Sci.* 2018;546:111–119. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.074>

Об авторах

Малыгин Александр Владимирович, к.т.н., и.о. заведующего кафедрой «Системотехника», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: mav@kstu.ru. Scopus Author ID 57189716825, ResearcherID J-8948-2017, SPIN-код РИНЦ 7953-7259, <https://orcid.org/0000-0002-0674-6773>

Емельянов Илья Игоревич, к.т.н., доцент, кафедра «Системотехника», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: EmelyanovII@corp.knrtu.ru. Scopus Author ID 56609966600, ResearcherID AАН-7924-2019, SPIN-код РИНЦ 1838-4010, <https://orcid.org/0000-0003-0257-0739>

Семин Роман Вадимович, магистрант, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: prodigy19913@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0004-0439-6185>

Фазлыев Азат Равилевич, к.т.н., доцент, кафедра «Процессы и аппараты химической технологии», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: FazlyevAR@corp.knrtu.ru. Scopus Author ID 56413092300, ResearcherID F-5385-2016, SPIN-код РИНЦ 5951-6042, <https://orcid.org/0000-0002-2956-3558>

Зиятдинов Надир Низамович, д.т.н., профессор, кафедра «Системотехника», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: nnziat@yandex.ru. Scopus Author ID 8157424700, ResearcherID AАН-7789-2019, SPIN-код РИНЦ 9966-4183, <https://orcid.org/0000-0002-2314-8935>

Клинов Александр Вячеславович, д.т.н., заведующий кафедрой «Процессы и аппараты химической технологии», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса, д. 68). E-mail: alklin@kstu.ru. Scopus Author ID 36907475500, ResearcherID K-8270-2017, SPIN-код РИНЦ 2116-4141, <https://orcid.org/0000-0002-7833-8330>

About the authors

Alexander V. Malygin, Cand. Sci. (Eng.), Acting Head of the Department of Systems Engineering, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: mav@kstu.ru. Scopus Author ID 57189716825, ResearcherID J-8948-2017, RSCI SPIN-code 7953-7259, <https://orcid.org/0000-0002-0674-6773>

Ilya I. Emel'yanov, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Systems Engineering, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: EmelyanovII@corp.knrtu.ru. Scopus Author ID 56609966600, ResearcherID AАН-7924-2019, RSCI SPIN-code 1838-4010, <https://orcid.org/0000-0003-0257-0739>

Roman V. Semin, Master Student, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: prodigy19913@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0004-0439-6185>

Azat R. Fazlyev, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: FazlyevAR@corp.knrtu.ru. Scopus Author ID 56413092300, ResearcherID F-5385-2016, RSCI SPIN-code 5951-6042, <https://orcid.org/0000-0002-2956-3558>

Nadir N. Ziyatdinov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Systems Engineering, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: nnziat@yandex.ru. Scopus Author ID 8157424700, ResearcherID AАН-7789-2019, RSCI SPIN-code 9966-4183, <https://orcid.org/0000-0002-2314-8935>

Alexander V. Klinov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Processes and Apparatuses of Chemical Technology, Kazan National Research Technological University (68, Karl Marx ul., Kazan, 420015, Russia). E-mail: alklin@kstu.ru. Scopus Author ID 36907475500, ResearcherID K-8270-2017, RSCI SPIN-code 2116-4141, <https://orcid.org/0000-0002-7833-8330>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 27.02.2025.

Формат 60×90/8. Печать цифровая. Уч.-изд. листов 11.

Тираж 100 экз. Заказ № 2323.

Printed in MIREA – Russian Technological University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on February 27, 2025.

Format 60×90/8. Digital print. C.p.l. 11.

100 copies. Order no. 2323.

Подписку на печатную версию журнала

Тонкие химические технологии = *Fine Chemical Technologies*
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,
www.akc.ru. Подписной индекс: **36924**.

Subscription to the

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = *Fine Chemical Technologies*
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,
www.akc.ru. Subscription index: **36924**.

