

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 10

Москва
2023

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVII,
У78 № 10 (272). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 113 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Пасхина Д.А., Фрикель М.Д., Аносова Е.Б., Сандалов В.М. Применение программного продукта PyroSim для оценки динамики распространения опасных факторов при использовании зонной модели пожара.....	90
Гаджиев Г.Г., Чаплыгин А.Е. Чувствительность к удару нитропроизводных анизола	93
Чукарева А.А., Михеев Д.И. Сравнительная оценка методик расчета выбросов загрязняющих веществ стационарными источниками добывающей промышленности.....	96
Шинкарев Н.А., Шушпанов А.Н., Аносова Е.Б. Оценка энергии активации процесса термолиза на примере анионного красителя	100
Махалова Д.М., Миловидов П.Д., Васин А.Я. О механизме термического разложения субстанции лекарственного препарата терафтал.....	102
Райкова В.М., Акинин Н.И. К 90-летию со дня рождения Бориса Николаевича Кондрикова.....	105
Калякин С.А., Лабинский К.Н., Купенко И.В., Грицаенко А.Ю., Пирогов С.О., Головченко Е.А. Исследование электромагнитного излучения радикалов в зоне воспламенения гибридных смесей воздуха, метана и угольной пыли.....	109

УДК 614.835

Шинкарев Н.А., Шушпанов А.Н., Аносова Е.Б.

Оценка энергии активации процесса термолитза на примере анионного красителя

Шинкарев Никита Андреевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры Техносферной безопасности
 Шушпанов Александр Николаевич – канд. техн. наук, доцент кафедры Техносферной безопасности, e-mail: shushpanov.a.n@muctr.ru

Аносова Евгения Борисовна – доцент, канд. техн. наук, доцент кафедры Техносферной безопасности
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В ходе термического анализа при скорости 10 К/мин в атмосфере воздуха для образца красителя Совелан (кислотно-коричневый 355) установлена относительная термостойкость образца (разложение начинается не ранее 406 °С), обнаружена потеря массы от исходной в 24,7 %, и из результатов эксперимента по методу Горювица вычислена энергия активации, составившая 87,7 кДж/моль.

Ключевые слова: азокрасители, термоанализ, термолитз, энергия активации

Evaluation of anionic dye thermolysis activation energy

Shinkarev N.A., Shushpanov A.N., Anosova E.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

During thermal analysis at a speed of 10 K/min in the air atmosphere for a sample of Sovelan dye (acid brown 355), the relative temperature resistance of the sample was established (decomposition begins no earlier than 306 °С), a mass loss of 24.7% from the initial one was detected, and the activation energy of 87.7 kJ/mol was calculated from the results of the experiment using the Horowitz method.

Keywords: azo dyes, thermal analysis, thermolysis, activation energy

Азокрасители являются важным классом органических соединений. Они широко применяются в текстильном, пищевом и фармацевтическом производстве, а также в иных областях промышленности. Многие из азокрасителей представляют опасность с точки зрения пожаровзрывоопасности. Это зачастую обусловлено наличием в структуре молекулы так называемых эксплозифорных групп, таких как нитро-, нитрозо-, перокси-, гидрокси-, перокси-групп ($-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{O}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$), а также и азогруппы ($-\text{N}=\text{N}-$) [1]. При термическом воздействии на вещества содержащие такие группы может произойти разрыв определенных связей в молекуле и высвобождение энергии. В исследовании [2] говорится о том, что основными продуктами горения таких веществ будут углекислый газ (CO_2), вода (H_2O), азот (N_2) и кислород (O_2), а также возможно образование монооксида азота (NO), угарного газа (CO) и водорода (H_2).

Проведение термического анализа и получение кинетических параметров начального этапа процесса термического разложения азокрасителей потенциально может быть использовано во многих областях:

- предотвращение аварий на производствах – знание критических температурных режимов проведения технологических процессов и безопасный подход к их осуществлению;
- очистка выбросов предприятий от азокрасителей и подобных им химических соединений – для проектирования систем термической очистки необходимо, в частности, знать температуру разложения вещества;
- определение сроков годности продукции и т. д.

Объектом настоящего исследования является краситель кислотно-коричневый 355 или «Совелан», представляющий собой порошкообразное вещество темно-коричневого цвета с молярной массой 951 г/моль. Эмпирическая формула имеет вид $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{CrN}_8\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$, структурная формула представлена на рис. 1.

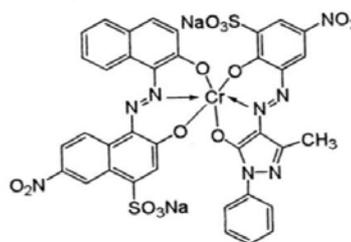


Рис. 1 Структурная формула Совелана (стрелками показаны донорно-акцепторные связи)

Совелан применяется в текстильной и кожевенной промышленности, для окраса тканей и кожи, а также может использоваться в качестве пищевой добавки. В текстильной промышленности он может использоваться для окраски шерсти, хлопка и шелка, при этом выступая как основной краситель, так и в сочетании с другими для создания необходимого оттенка. В кожевенной промышленности Совелан используется для окраски как натуральной, так и искусственной кожи.

Структура вещества была подтверждена методом ИК-спектроскопии в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 FT-IR. Расшифровка проводилась на основе данных справочников [3,4] и работ [5,6]. ИК-спектры вещества приведены на рис. 2. Результаты расшифровки представлены в таблице 1.

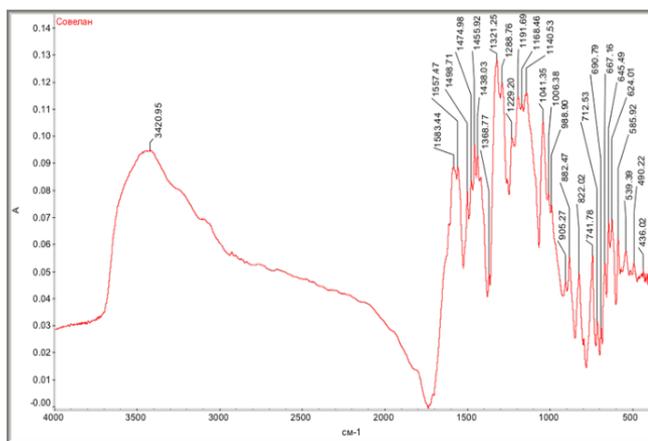


Рис. 2. ИК-спектры Совелана

Таблица 3 Результаты ИК-спектроскопии Совелана

Функциональная часть молекулы	Справочные данные, см ⁻¹	Фактические данные, см ⁻¹
RR`C=CR``N	850–790	822
–CH ₃	1385–1370	1369
Ag–N=N–Ag	1440–1410	1438
–NO ₂	1560–1500	1558
Сульфонатная группа	1210–1150	1169
C–N=N–C	1585–1580	1584
Гетероатомный азот	1325	1322
C=C	1558	1558
C [≡] C в ароматике (деформационные колебания)	1140	1140
M–O	670	667

Оценка термического воздействия на образец азокрасителя проводилась на кафедре Пожарной безопасности Академии гражданской защиты МЧС России синхронным термическим анализом (TG-STA) на приборе NETZSCH STA 449 Jupiter при скорости нагрева 10 К/мин в окисляющей атмосфере (воздух). Исследовался кондиционированный образец массой 3,5 мг. Результаты анализа представлены на рис. 3.

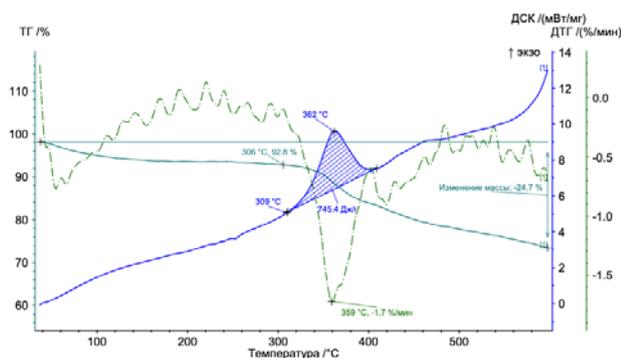


Рис. 3 TG-STA кривые Совелана, скорость нагрева 10 К/мин, атмосфера: воздух

Термический анализ показал относительную термостойкость соединения, поскольку процесс разложения, сопровождающийся экзотермическим эффектом, начинается не ранее 306 °С (если опираться на кривую TG), или не ранее 309 °С (согласно кривой DSC). Образец содержит порядка 7 % воды кристаллизации. Уменьшение массы в ходе данного процесса составило 24,7 % от исходной.

Энергия активации термического разложения определялись при помощи метода Горювица [7] и составила 87,7 кДж/моль. Соответствующее построение в координатах Аррениуса представлено на рис. 4.

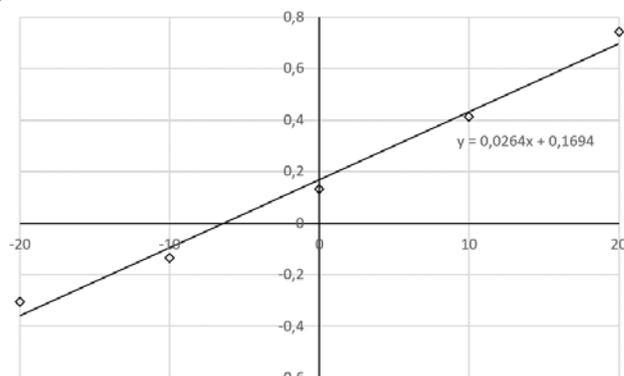


Рис. 4. Построение в координатах Аррениуса для акта термоллиза Совелана

Предстоит работа над получением оставшихся компонентов “кинетического триплета” и подтверждение полученных данных иными расчетными методами.

Список литературы

1. Васин А.Я., Гаджиев Г.Г., Райкова В.М., Аносова Е.Б., Шушпанов А.Н. О взрывоопасности некоторых органических соединений с эксплозифорными группами // Химическая промышленность сегодня 2015, № 12, с. 50-55.
2. Васин А.Я., Райкова В.М. О влиянии химического строения органических веществ на взрывоопасность пылей //Пожаровзрывобезопасность, 2007, том 16, № 1, с. 14-18.
3. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы – Москва: МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, 2012.-55 с.
4. Зуев В.В. Применение ИК спектроскопии на предприятиях ТЭК: Учебно-методическое пособие. — СПб: Университет ИТМО, 2020. – 61 с.
5. M.E. Radulescu-Grad, S.G. Muntean, A. Todea, O. Verdes and A. Andeescu, Synthesis and Characterization of New Metal Complex Dye // Chemical Bulletin of “Politehnica” University of Timisoara, Volume 60(74), 2 (2015) 37-40
6. S. Papik, N. Koprivanac, Z. Grabaric, D. Parac-Osterman, Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases, Dyes and Pigments 25 (1994) 229-240
7. Horowitz H.H. A New Analysis of Thermogravimetric Traces / Horowitz H.H., Metzger G. // Analytical Chemistry – 1963. – Т. 35 – No 10 – С.1464–1468.