

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 544.773.2

### АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФОРМАЛЬДЕГИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*А.А. Курагин, А.И. Пичугина, Е.И. Лагусева, А.В. Старовойтов,  
К.В. Чалов, В.Ю. Долуда*

*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Курагин А.А., Пичугина А.И., Лагусева Е.И.,  
Старовойтов А.В., Чалов К.В., Долуда В.Ю., 2025

**Аннотация.** В статье приводятся результаты разработки хроматографического метода аналитического контроля продуктов реакции получения формальдегида путем трансформации диоксида углерода. Для проведения исследований использовался газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М» с установленной насадочной колонкой длиной 5 м и внутренним диаметром 2 мм, заполненной сорбентом MN-270 с фракцией 70–120 мкм. Показано, что в состав газовой фазы реакционной среды входят водород, метан, монооксид и диоксид углерода, формальдегид, метанол, диметиловый эфир, метилаль, триоксан. Определено влияние температуры, линейной скорости газа-носителя на эффективность проведения анализа, время выходов компонентов. Увеличение температуры колонки приводит к уменьшению времени анализа с 15 до 10 мин, а также к уменьшению селективности разделения хроматографических пиков. Линейная скорость газа-носителя также оказывает существенное влияние на эффективность разделения компонентов анализируемой смеси, при этом максимальные коэффициенты разделения хроматографических пиков достигаются при 0,25–0,28 см/мин. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о необходимости использования режима программирования температур для обеспечения высокой селективности разделения отдельных веществ.

**Ключевые слова:** формальдегид, хроматография, анализ, условия анализа, температура, линейная скорость, селективность разделения

DOI: 10.46573/2658-7459-2025-4-78-84

### ВВЕДЕНИЕ

Аналитическое сопровождение химико-технологических процессов представляет собой важную научно-техническую задачу современной аналитической химии, включающей как разработку новых методов анализа химических веществ, так и модификацию уже существующих под нужды конкретного заказчика. Формальдегид широко используется в различных производственных процессах. На сегодняшний день

разработано достаточно много методов его аналитического контроля [1–6], однако ни один из них не обеспечивает необходимой степени разделения и малого эффективного времени анализа в случае необходимости определения содержания как самого формальдегида, так и его производных. В связи с этим в данной работе приведены результаты разработки хроматографического анализа позволяющего решить вышеуказанную проблему.

### **МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ**

Реакционная масса трансформации диоксида углерода с образованием формальдегида и его производных представляет собой жидкую фазу, содержащую метанол или другие спирты, продукты реакции, а также газовую фазу, включающую смесь диоксида и монооксида углерода, метана, формальдегида, метанола, диметилового эфира, метилала, триоксана. Для введения в колонку газового потока использовался обогреваемый кран-дозатор, работающий при температуре 150 °С. Введение газов осуществлялось из мерной газовой бюретки. Анализ газовой фазы проводился с использованием хроматографа «Кристаллюкс-4000М», снабженного насадочной колонкой длиной 5 м и внутренним диаметром 2 мм, заполненной сорбентом MN-270 фракцией 70–120 мкм. В ходе выполнения анализов температура термостата колонки варьировалась в диапазоне 40–160 °С, а линейная скорость газа-носителя (гелий) в колонке – от 0,21 до 0,48 см/с. Детектирование пиков осуществлялось с использованием детектора по теплопроводности.

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ**

В реакционной газовой смеси были обнаружены следующие компоненты: водород, монооксид и диоксид углерода, формальдегид, метанол, диметиловый эфир, триоксан, метилаль. Исследование влияния температуры на время выхода отдельных компонентов приведено на рис. 1. Увеличение температуры с 40 до 160 °С способствует существенному уменьшению времени выхода как легких компонентов реакционной массы, так и ее тяжелых компонентов (рис. 1).

При этом разделение в изотермическом режиме при высоких температурах приводит к частичному перекрыванию пиков компонентов реакционной смеси, а потому необходимо использование градиента температур термостата хроматографической колонки для достижения приемлемого разделения и малого времени проведения единичного анализа.

Изучение влияния линейной скорости подачи газа-носителя в хроматографическую колонку на селективность разделения компонентов реакционной смеси приведен на рис. 2. Увеличение линейной скорости потока газа-носителя с 0,21 см/мин до 0,32 см/мин сопровождается ростом фактора разделения для всех компонентов смеси с достижением максимальных значений селективности разделения веществ, равных 2–4. Дальнейшее возрастание линейной скорости газа-носителя до 0,48 см/мин приводит к уменьшению селективности разделения анализируемых компонентов смеси.

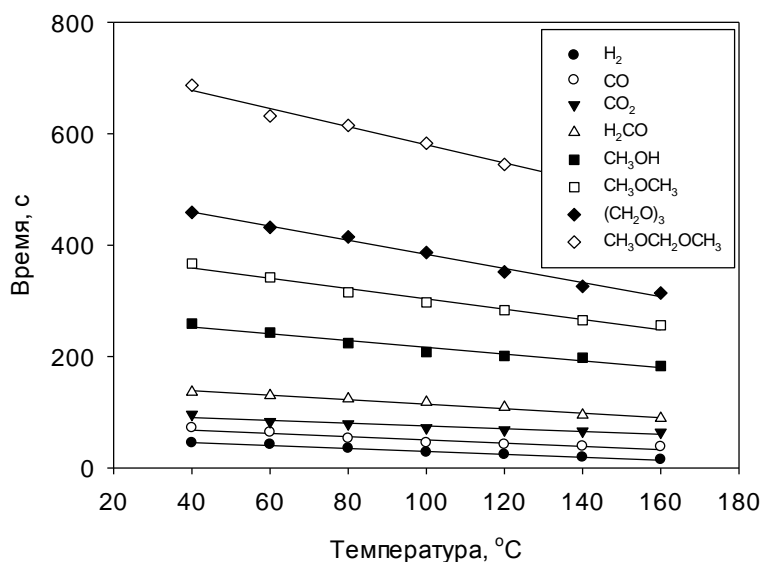


Рис. 1. Зависимость времени выхода компонентов реакционной газовой фазы от температуры колонки, линейная скорость газа 0,21 см/мин

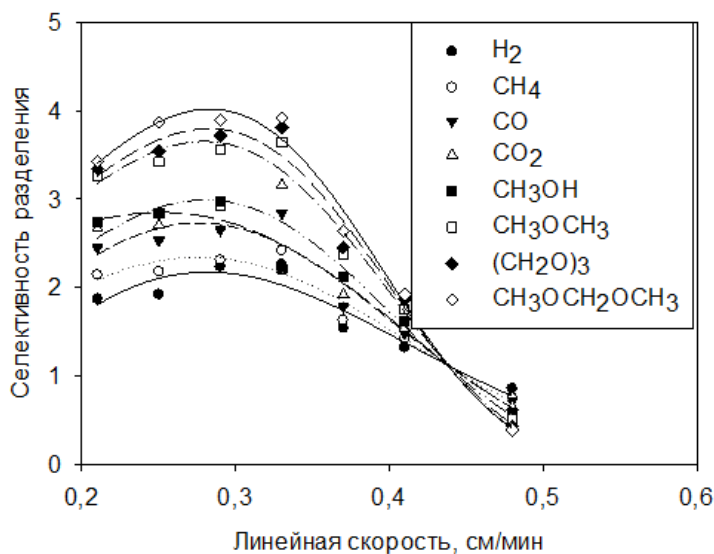


Рис. 2. Зависимость селективности разделения соответствующих пиков от линейной скорости движения газа носителя в колонке хроматографа ( $t_{\text{колонки}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , газ-носитель – гелий)

Разработанный метод с градиентом температур термостатирования хроматографической колонки включал в себя следующие стадии: выдержка при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин для выхода наиболее легких компонентов (водорода, метана, монооксида углерода и диоксида углерода), последующий нагрев до  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  при скорости нагрева  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и выдержка 1 мин после достижения вышеуказанной температуры. При этом общее время

анализа составило 12 мин, что приемлемо для проведения 10 анализов в течение 3 ч. Селективность разделения веществ (таблица) была существенно выше 1,94, что является приемлемым значением, показывающим достаточно хорошее разделение пиков.

Результаты разделения реакционной массы синтеза формальдегида  
в режиме программирования температур

Вещество	Наименование	Время выхода, с	Селективность разделения
H <sub>2</sub>	Водород	43	2,48
CH <sub>4</sub>	Метан	78	3,26
CO	Моноксид углерода	92	3,84
CO <sub>2</sub>	Диоксид углерода	249	3,48
H <sub>2</sub> C=O	Формальдегид	295	2,64
CH <sub>3</sub> OH	Метанол	387	2,31
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	Диметиловый эфир	424	2,12
(CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	1,3,5-триоксан	581	2,05
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Метилаль	683	1,94

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты исследования влияния температуры и линейной скорости газа-носителя на эффективность разделения реакционной газовой смеси процесса получения формальдегида с использованием диоксида углерода в качестве исходного соединения. Изучение влияния температуры на время разделения компонентов показало необходимость использования программирования температур для обеспечения приемлемой селективности разделения и времени проведения анализа. Исследование влияния линейной скорости газа носителя на процесс хроматографического разделения компонентов смеси позволило определить оптимальную область скоростей 0,28–0,38 см/мин. Проведенные исследования позволили разработать метод для анализа реакционной смеси с использованием программирования температуры колонки, обеспечивающий селективность разделения пиков не менее 1,94, при этом время проведения хроматографического анализа без учета времени охлаждения хроматографа составило 12 мин.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Проведенные исследования проведены в рамках выполнения работ Тверским техническим университетом проекта РНФ № 25-23-00333.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cordis G.A., Bagchi D., Maulik N., Das D.K. High-Performance Liquid Chromatographic Method for the Simultaneous Detection of Malonaldehyde, Acetaldehyde, Formaldehyde, Acetone and Propionaldehyde to Monitor the Oxidative Stress in Heart // *J Chromatogr A*. 1994. Vol. 661. No. 1-2, pp. 181–191.
2. Rivero R.T., Topiwala V. Quantitative Determination of Formaldehyde in Cosmetics Using a Combined Solid-Phase Microextraction-Isotope Dilution Mass Spectrometry Method // *J Chromatogr A*. 2004. Vol. 1029. № 1-2, pp. 217–222.

3. Trenholm R.A., Rosario-Ortiz F.L., Snyder S.A. Analysis of Formaldehyde Formation in Wastewater Using on-Fiber Derivatization-Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry // *J Chromatogr A*. 2008. Vol. 1210. No. 1, pp. 25–29.
4. Dalene M., Persson P., Skarping G. Determination of Formaldehyde in Air by Chemisorption on Glass Filters Impregnated with 2,4-Dinitrophenylhydrazine Using Gas Chromatography with Thermionic Specific Detection // *J Chromatogr A*. 1992. Vol. 626. No. 2, pp. 284–288.
5. Miralles P., Chisvert A., Alonso M.J., Hernandorena S., Salvador A. Determination of Free Formaldehyde in Cosmetics Containing Formaldehyde-Releasing Preservatives by Reversed-Phase Dispersive Liquid–Liquid Microextraction and Liquid Chromatography with Post-Column Derivatization // *J Chromatogr A*. 2018. Vol. 1543, pp. 34–39.
6. Michels J.J. Improved Measurement of Formaldehyde in Water-Soluble Polymers by High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Post-Column Reaction Detection // *J Chromatogr A*. 2001. Vol. 914. No. 1-2, pp. 123–129.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

*КУРАГИН Алексей Андреевич* – аспирант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

*ПИЧУГИНА Анна Игоревна* – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

*ЛАГУСЕВА Елена Ивановна* – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: lagusseva@yandex.ru

*СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович* – старший преподаватель кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: avstarovoytov7@yandex.ru

*ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович* – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tschalov\_k@mail.ru

*ДОЛУДА Валентин Юрьевич* – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Курагин А.А., Пичугина А.И., Лагусева Е.И., Старовойтов А.В., Чалов К.В., Долуда В.Ю. Аналитические особенности определения состава газовой фазы реакционной массы процесса синтеза формальдегида и его производных каталитической трансформацией диоксида углерода // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2025. № 4 (28). С. 78–84.

**ANALYTICAL FEATURES OF DETERMINING THE COMPOSITION  
OF THE GAS PHASE OF THE REACTION MASS IN THE PROCESS  
OF SYNTHESIS OF FORMALDEHYDE AND ITS DERIVATIVES  
BY CATALYTIC TRANSFORMATION OF CARBON DIOXIDE**

*A.A. Kuragin, A.I. Pichugina, E.I. Laguseva, A.V. Starovoytov, K.V. Chalov, V.Yu. Doluda*  
*Tver State Technical University (Tver)*

**Abstract.** The article presents the results of developing a chromatographic method for analytical monitoring of reaction products for obtaining formaldehyde by transforming carbon dioxide. The research was carried out using a Crystallux-4000M gas chromatograph with a 5 m long, 2 mm internal diameter, packed column filled with MN-270 sorbent with a fraction of 70–120  $\mu\text{m}$ . It was shown that the composition of the gas phase of the reaction medium includes hydrogen, methane, carbon monoxide and dioxide, formaldehyde, methanol, dimethyl ether, methylal, and trioxane. The influence of temperature and the linear velocity of the carrier gas on the efficiency of the analysis and the yield time of the components was determined. An increase in the column temperature leads to a decrease in the analysis time from 15 to 10 minutes, as well as to a decrease in the selectivity of the separation of chromatographic peaks. The linear velocity of the carrier gas also has a significant effect on the efficiency of separation of the components of the analyzed mixture, with the maximum separation factors of the chromatographic peaks being achieved at 0,25–0,28 cm/min. Based on the results of the studies, it can be concluded that it is necessary to use a temperature programming mode to ensure high selectivity in the separation of individual substances.

**Keywords:** formaldehyde, chromatography, analysis, analysis conditions, temperature, linear velocity, separation selectivity.

**AKNOWLEDGEMENTS**

The research was carried out as part of the work made by Tver Technical University in project of Russian Scientific foundation No. 25-23-00333.

**INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*KURAGIN Alexey Andreevich* – postgraduate student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

*PICHUGINA Anna Igorevna* – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

*LAGUSEVA Elena Ivanovna* – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: lagusseva@yandex.ru

*STAROVOITOV Anatoly Vladimirovich* – Senior Lecturer of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: avstarovoytov7@yandex.ru

*CHALOV Kirill Vyacheslavovich* – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: tschalov\_k@mail.ru

*DOLUDA Valentin Yuryevich* – Doctor of Chemistry, Head of the Department of Polymer Chemistry and Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

#### CITATION FOR AN ARTICLE

Kuragin A.A., Pichugina A.I., Laguseva E.I., Starovoytov A.V., Chalov K.V., Doluda V.Yu. Analytical features of determining the composition of the gas phase of the reaction mass in the process of synthesis of formaldehyde and its derivatives by catalytic transformation of carbon dioxide // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 4 (28), pp. 78–84.

**УДК 547.29, 542.957.2**

### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*А.И. Петрова, Д.Ю. Цветков, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман*  
*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Петрова А.И., Цветков Д.Ю., Лакина Н.В.,  
Долуда В.Ю., Сульман М.Г., 2025

**Аннотация.** Гетерогенный катализ лежит в основе большинства крупных промышленных химических процессов. Актуальность окисления глюкозы каталитическим методом обусловлена несколькими ключевыми факторами, которые касаются производства ценных химических веществ, использования возобновляемого сырья и экологической устойчивости. Гетерогенное каталитическое окисление глюкозы обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными ферментативными методами, хотя ферментативные методы также имеют свои достоинства. Гетерогенные катализаторы обычно более стабильны, чем ферменты. Они менее чувствительны к изменениям температуры, pH и присутствию ингибиторов. Гетерогенные катализаторы можно легко отделить от реакционной смеси и регенерировать для повторного использования. Это снижает затраты на процесс и уменьшает количество отходов. Цель данной работы – исследовать особенности каталитического окисления глюкозы, проанализировать механизмы реакций и оценить влияние различных факторов на эффективность процесса. В данной работе приводилось варьирование условий окисления глюкозы с использованием катализатора 3%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Были получены оптимальные значения селективности и конверсии D-глюкозы: 77,63 и 72,71 % соответственно.

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ, катализаторы, окисление, D-глюкоза.

**DOI: 10.46573/2658-7459-2025-4-84-90**