

ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
НОВОСИБИРСК МЕМЛЕКЕТТІК ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТ
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY
NOVOSIBIRSK STATE TECHNICAL UNIVERSITY



V ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ФАРАБИ ОҚУЛАРЫ
Алматы, Қазақстан, 2018 жыл, 3-13 сәуір

«ФУНКЦИОНАЛДЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ» атты
4-ші Халықаралық Ресей-Қазақстандық
ғылыми-практикалық конференциясы
Алматы, Қазақстан, 12-13 сәуір, 2018 жыл

V МЕЖДУНАРОДНЫЕ ФАРАБИЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ
Алматы, Казахстан, 3-13 апреля 2018 года

4-ой международная Российско-Казахстанской
научно-практической конференции
«ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»
Алматы, Казахстан, 12-13 апреля, 2018 год

V INTERNATIONAL FARABI READINGS
Almaty, Kazakhstan, April 3-13, 2018

4th International Russian-Kazakh
Scientific and Practical conference
"CHEMICAL TECHNOLOGY OF FUNCTIONAL MATERIALS"
Almaty, Kazakhstan, April 12-13, 2018

Алматы
«Қазақ университеті»
2018

**Спонсор организации и проведение конференции –
д.х.н., профессор КазНУ им. аль-Фараби
Каирбеков Ж.К. (AP05131550 «Комплексная термopереработка горючих
сланцев и угля»)**

«Функционалдык материалдардың химиялық технологиясы» атты 4-ші Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми-практикалық конференциясы. Алматы, Қазақстан, 12-13 сәуір, 2018 ж. – Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 195 б.

ISBN 978-601-04-3299-4

**Мақалалар авторлар редакциялауымен жарияланды
Статьи изданы в авторской редакции.**

ISBN 978-601-04-3299-4

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2018

СЕКЦИЯ 1. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ПРОЦЕСС

МЕЗОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЕМКОСТНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

Уваров Н.Ф.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

uvarov@solid.nsc.ru

Развитие новых технологий и обеспечение устойчивого уровня потребления в условиях истощения сырьевых энергетических ресурсов требует разработки новых систем и устройств автономного электроснабжения, широко используемых в качестве вспомогательных и резервных элементов в большой энергетике, в системах питания для транспорта, связи, в портативных электронных приборах, бытовой и специальной технике. Большинство этих систем и устройств относится к электрохимической энергетике, - активно развивающейся области современной науки, тесно связанной с химическими технологиями.

Среди устройств электрохимической энергетике следует отметить емкостные электрохимические системы: суперконденсаторы и системы емкостной деионизации, способные обратимо аккумулировать заряд на поверхности электродного материала. Суперконденсаторы, - электролитические конденсаторы огромной емкости, рассматриваются в качестве перспективных устройств электрохимической энергетике. Их преимуществами являются высокая мощность, быстрый процесс зарядки, большое количество циклов заряд - разряд, благодаря чему они уже активно используются в стартерных устройствах, источниках бесперебойного питания, генераторах электрических импульсов, гибридных двигателях и т.д. При всех своих преимуществах суперконденсаторы значительно уступают традиционным перезаряжаемым электрохимическим источникам тока, - аккумуляторам, в удельной мощности. Поэтому увеличение удельной накопленной энергии, E , является одной из наиболее актуальных задач, которую необходимо решить для дальнейшего совершенствования суперконденсаторов.

Имеется два возможных способа увеличения удельной энергии: за счет увеличения удельной емкости (C) или рабочего напряжения. Удельная емкость определяется характеристиками электродного материала, а рабочее напряжение – электрохимической стабильностью используемого электролита. В традиционных суперконденсаторах в качестве электродного материала используется углерод, который является электродом, необратимым по отношению к ионам электролита. В этом случае емкость электрода определяется емкостью двойного электрического слоя (ДЭС), C_{DL} , образующегося в приэлектродной области при зарядке. Зарядка двойного слоя в концентрированных растворах солей (которые обычно используются в суперконденсаторах) происходит быстро, а время образования ДЭС определяется характерным временем $\tau_{DLC} \sim R_s C_{DL}$, где R_s – сопротивление электролита. Для углеродного электрода при типичных значениях $C_{DL} \sim 10^{-5}$ Ф/см² и $R_s \sim 10^{-1}$ -1 Ом·см² значение τ_{DLC} составляет величину порядка 10^{-6} - 10^{-5} с. Это позволяет осуществить процессы зарядки и разрядки очень быстро, при этом могут быть достигнуты высокие значения рабочего тока и удельной мощности конденсатора. При этом, значение удельной энергии лимитируется емкостью двойного слоя и значением удельной поверхности электродного материала, доступной для электролита $S_{уд}$: $C = C_{DL} \cdot S_{уд}$. По данным авторов [1] для различных форм углерода, в широком диапазоне размеров пор: $0.6 < r_p < 17$ нм, оценочное значение C_{DL} составляет 9.4 ± 1.1 мкФ/см². Оценка показывает, что углеродный электродный материал с удельной поверхностью $S_{уд} \sim 1000$ м²/г может обладать величиной удельной емкости ~ 90 -100 Ф/г. Для дальнейшего увеличения емкости за счет образования двойного слоя необходимо увеличивать значения удельной поверхности материалов. В настоящее время получены углеродные материалы со значениями удельной поверхностью (рассчитанными из изотерм БЭТ адсорбции азота) до 3000 м²/г. При этом значения удельной емкости достигают 300 Ф/г при измерении

в растворах серной кислоты и 150 Ф/г при измерении в органических электролитах [2]. Наличие емкости двойного слоя приводит к появлению стационарных значений тока на кривых, полученных методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), причем значение стационарного тока, I_{DL} , изменяется пропорционально скорости развертки напряжения $v = dU/dt$.

Важнейшим элементом таких устройств является электрод, который должен обладать рядом характеристик, обеспечивающих эффективность электрохимических процессов. Для этого электрод суперконденсатора должен обладать одновременно несколькими требованиями: высокой удельной поверхностью, высокой электропроводностью. При этом он должен обеспечивать подвод ионов к поверхности, а на поверхности электрода должно быть достаточное количество адсорбционных центров, на которых могли бы локализоваться адсорбированные ионы - носители заряда. Наиболее перспективными электродными материалами для двойнослойных суперконденсаторов являются мезопористые углеродные материалы, полученные пиролизом полимерных прекурсоров. В качестве полимерных прекурсоров можно использовать резол-формальдегидные смолы (резолы - фенол и резорцинол). В наших работах [3, 4] полимеры были получены различными способами, включающими каталитические процессы с участием кислот и оснований. Для введения мезопор в микроструктуру смолы на стадии синтеза полимеров в реактор вводили ПАВ. Пиролиз проводился в различных температурных режимах в области температур 650-900 °С. Продукты синтеза анализировались методами химического элементного анализа, рентгеновской и электронной дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и сканирующей электронной микроскопии, термического анализа и КР-спектроскопии. Удельная поверхность и распределение пор по размерам определялись на основании анализа изотерм адсорбции методом БЭТ. Полученные материалы были исследованы в модельных электрохимических ячейках методом циклической вольтамперометрии с симметричными электродами, были оценены величины их удельной емкости. В результате проведенных исследований были получены мезопористые материалы, обладающие оптимальным размером мезопор (2-3 нм) и удельной поверхностью в диапазоне 1100-2000 м²/г. Показано, что лучшие материалы имеют удельную емкость двойного слоя около 200 м²/г при измерении в органических электролитах и не уступают лучшим зарубежным аналогам. В докладе проанализированы основные факторы, оказывающие влияние на характеристики материалов. Сделаны попытки количественного описания характеристик электродных материалов.

Для увеличения удельной емкости в состав электрода могут быть введены дополнительные вещества, способные к протеканию электрохимических реакций. В этом случае наряду с емкостью двойного слоя электрод будет обладать и дополнительной «псевдоемкостью», т.е. способностью заряжаться за счет протекания фарадеевских процессов. В результате, электрод современного суперконденсатора представляет собой сложную трехмерную иерархическую структуру, состоящую из токоотводящего материала, дополнительного электрохимически активного компонента и электролита. В каждом конкретном случае свойства электрода необходимо оптимизировать с учетом реальных параметров всех составляющих элементов. Классическим примером таких систем являются системы на основе RuO₂, обладающие удельной емкостью до 700 Ф/г [5]. Высокие значения удельной емкости (выше 100 Ф/г) наблюдались для электродных материалов на основе бинарных оксидов NiO, MnO₂, Mn₃O₄, Co₃O₄, ZnO, IrO₂, MoO₃, WO₃, SnO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂, CeO₂ [6], сложных оксидов NiCo₂O₄, MnFe₂O₄, [7]. Кроме оксидов эффект псевдоемкости наблюдается в гидроксидах переходных металлов [8, 9], нитридах TiN, Mo₂N [10], полимерных системах на основе полианилина, полипиррола [11], нанесенных как на углеродные материалы, так и оксиды. Отличительными особенностями таких материалов являются:

- высокие значения удельной емкости, достигающие в некоторых системах значений более 1000 Ф/г при измерении в водных растворах серной кислоты или KOH. Столь высокие значения не могут быть обусловлены образованием двойного слоя, а свидетельствуют о том, что в процессе зарядки (или разрядки) кроме адсорбированных ионов участвуют также дополнительные ионы, находящиеся в объеме материала;

- наличие ярко выраженных пиков тока на вольтамперных кривых, полученных методом ЦВА, причем значение максимального тока изменяется в соответствии с зависимостью $I \sim v^{0.5}$, типичной для протекания диффузионных процессов при зарядке (или разрядке).

В литературе имеется несколько возможных механизмов, которые могут обуславливать появление эффекта псевдоемкости [12, 13]:

- избыточная адсорбция ионов вблизи потенциала осаждения металла (underpotential deposition);
- адсорбция ионов, сопровождающаяся электрохимическими редокс-процессами (redox pseudocapacitance);

- интеркаляция ионов (intercalation pseudocapacitance).

Второй и третий механизмы наиболее часто обсуждались в литературе. Например, на поверхности гидроксидов или оксидных частиц, содержащих гидроксильные группы, в кислотных и щелочных водных электролитах происходят обратимые редокс-реакции:



сопровождающиеся изменением степени окисления металлов и концентрацией гидроксильных групп. В системах на основе диоксида рутения ($M = \text{Ru}$) протекает реакция (1), при полном протекании которой, количество перенесенного в материал заряда соответствует емкости, равной 1450 Ф/г в пересчете на единицу массы RuO_2 (при зарядке в области напряжений до 1 В). Расчетные значения удельной емкости $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ находятся в диапазоне 1040 – 2646 Ф/г [8, 9], в зависимости от полноты протекания реакций (2). В настоящее время для некоторых гидратных и оксидных систем достигнуты значения удельной емкости более 1000 Ф/г при работе в водных средах, что указывает на то, что в фарадеевском процессе, участвует большая часть объема соединения. Это означает, что в этом случае суперконденсатор работает как типичный аккумулятор. Это отражается и на характере вольтамперных кривых, на которых появляется ярко выраженные максимумы и минимумы в области электродного потенциала, соответствующего процессам (1) или (2).

Значения удельной емкости двойного слоя на углеродных электродных материалах, измеренные в органических электролитах, обычно ниже, чем в водных растворах. Это объясняется более низкими значениями диэлектрической проницаемости и увеличенным размером сольватной оболочки ионов в органических растворителях. Эффект псевдоемкости при работе в органических электролитах наблюдается гораздо реже, что объясняется отсутствием процессов (1) и (2) на электродах в связи с тщательной очисткой электролитов от следов влаги. Тем не менее, этот эффект наблюдается при использовании в качестве электродных материалов соединений, способных к интеркаляции катионов (intercalation pseudocapacitance) [12]



Аналогичные процессы происходят при зарядке/разрядке литиевых аккумуляторов, что указывает на возможность создания промежуточных вариантов суперконденсатора - аккумулятора, отличающихся относительным вкладом псевдоемкости в общую емкость материала. Если в суперконденсаторе один электрод является обратимым по ионам лития, а на втором происходит образование двойного слоя (при этом может дополнительно проявляться эффект псевдоемкости), то можно получить другой промежуточный вариант – так называемый «гибридный» суперконденсатор. Примером такого устройства является литий-ионный суперконденсатор с электродами из литий-титановой шпинели или литий-содержащего графита, который по своей энергоёмкости превосходит обычные двойнослойные суперконденсаторы [14].

Наряду с эффектами, описанными выше, величина удельной ёмкости зависит от размера пор [15] и наличия функциональных групп на поверхности электродного материала или веществ, находящихся в растворе электролита [16]. Кроме того, для создания электрода в него, как правило, добавляют электропроводящую добавку сажи. Если в качестве электродного материала используются оксидные частицы, концентрация добавки находится в области перколяционного перехода, что может привести к появлению вклада перколяционной емкости, который в данном случае можно оценить лишь в рамках модели трёхфазного композита [17]. Для создания гибридных систем типа суперконденсатор-аккумулятор чрезвычайно важен размерный эффект, благодаря которому при уменьшении размера частиц все большая часть вещества находится на поверхности, что приводит к постепенному сглаживанию зарядных/разрядных кривых, в результате эти зависимости для аккумулятора и суперконденсатора становятся идентичными [13].

В последние годы возрос интерес к электрохимическим устройствам другого типа, - системам емкостной деионизации [18, 19]. В этих системах также используются электроды с высокой удельной поверхностью, на которых происходит электроадсорбция ионов, в результате которой происходит деионизация растворителя. Этот процесс обратим и может быть применен как для очистки растворов (например, опреснения воды), так и для извлечения солей при десорбции ионов с электродов. Использование мезопористых материалов позволили существенно увеличить степень деионизации

электролитов. Интересно, что введение гетерогенных добавок в мезопористый углерод позволяет увеличить эффективность процесса, хотя причины этого эффекта до конца не ясны.

Таким образом, применение электродных материалов на основе мезопористого углерода позволяет создать суперконденсаторы и устройства для емкостной деионизации с превосходными рабочими параметрами. За счет контроля морфологии материала можно в широких пределах варьировать характеристики устройств, что важно для их практических применений в конкретных рабочих условиях.

Список литературы

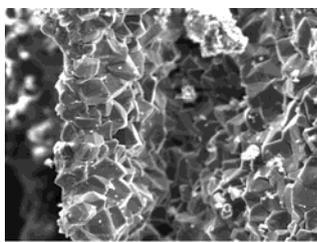
1. Senteno T.A., Stoeckli F. // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 52. P. 560–566.
2. Raymundo-Pinero E, Kierzek K., Machnikowski J., Berguin F. // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 2498–2507
3. Mateyshina Yu., Ukhina A., Brezhneva L., Uvarov N. // *J. Alloys Compounds*. 2017. V. 707. P. 337-340.
4. Uvarov N.F., Mateyshina Yu.G., Lyshko Yu.S. // *Int. J. Nanotechnol.* 2018 (in press).
5. Dmowski W., Egami T., Swider-Lyons K. E., Love C. T., Rolison D. R. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 12677–12683.
6. Jayalakshmi M., Balasubramanian K. // *Intern. J. Electrochem. Sci.* 2008. V.3. P. 1196 - 1217
7. Yuan C., Li J., Hou L., Lin J., Pang G., Zhang L., Lian L., Zhang X. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 18573–18578.
8. Jiang H., Zhao T., Li C., Ma J. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 3818-3827.
9. Zhou W.-J., Xu M.-W., Zhao D.-D., Xu C.-L., Li H.-L. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 117. P. 55–60.
10. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia, T., Dong H., Li X., Zhang L. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. P. 4889-4899.
11. Bryan A.M., Santino L.M., Lu Y., Acharya S., D'Arcy J.M. // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 5989–5998.
12. B. E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer-Academic, 1999.
13. Augustyn V., Simon P., Dunn B. // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 1597-1614.
14. Naoi K., Simon P. // *Electrochemical Society Interface*. 2008. V. 17. P. 34-36.
15. Simon P., Gogotsi Y., *Nature Materials*. 2008. V. 7. P. 845-854.
16. Akinwolemiwa B., Peng C., Chen G. Z. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162 P. A5054-A5059
17. Уваров Н.Ф. // *Электрохимия*, 2017. Т. 3. № 7. С. 788–794.
18. Suss M.E., Porada S., Sun X., Biesheuvel P.M., Yoon J., Presser V. // *Energy Environ. Sci.*, 2015. V. 8. P. 2296-2319
19. Md Ashique A., Sanjay Tewari // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V.813 P. 178–192.

ПРОЦЕСС КРЕМНИЗАЦИИ ДЕРЕВА

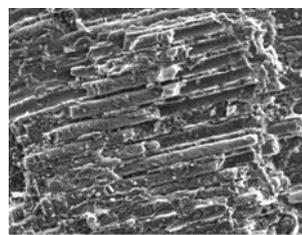
Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

На берегу Каспийского моря в породе известняка-ракушечника обнаружено окаменелое дерево. Рентгено-дифрактометрический и полуколичественный рентгенофазовый анализ образцов известняка-ракушечника и окаменелого дерева (рисунок 1, а, в) показали, что структура известняка-ракушечника представлена арагонитом и кальцитом, а окаменелое дерево кварцем.



а)



в)

Рисунок 1 - Микроструктура известняка-ракушечника (а) и окаменелого дерева (в)

Кристаллы кальцита и арагонита имеют размерность 35000; 1000 и 100 нм, основная масса представлена параллельно ориентированной сплошной, зернистой кристаллической структурой.

Монокристаллы кварца имеют размерность 15000; 3000 и 100 нм, основная масса представлена сплошной, зернистой кристаллической структурой, ориентированной по волокнам дерева.

Дерево, захороненное в ракушечнике, подвергаясь воздействию минеральных растворов окаменело. При длительном воздействии этих растворов происходит медленное замещение древесины образующимся кремнеземом, который замещает органическую материю древесины, сохраняя при этом ее клеточное строение.

Процесс формирования кремниевого дерева из кварца SiO_2 в породе ракушечника (CaCO_3) происходит по реакциям, протекающим в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (рисунок 2).

Кальцит или арагонит CaCO_3 , взаимодействуя с водой, образует Ca(OH)_2 :



Ca(OH)_2 , являясь активным и реакционноспособным соединением, взаимодействует с силикатами как почвы, так и дерева. Как видно из рисунка 2 при взаимодействии с силикатами преимущественно образуется соединение #17 H_4SiO_4 . Например, для установления возможности взаимодействия Ca(OH)_2 (соединение #19) с $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (соединение #48) (рисунок 2) между полюсами данных соединений проводится прямая 19-48, которая пересекает стабильные секущие: 42-69; 18-69; 39-69; 69-78; 69-79; 69-17; 69-82 (рисунок 2). Точки пересечения стабильных секущих называется точкой бифуркации. В точке бифуркации система теряет устойчивость и появляются новые решения эволюции за счет разветвления (бифуркации). Линия $\text{Ca(OH)}_2\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19-48) показывает, что при наличии небольшого смещения исходных компонентов система способна к скачкообразным переходам между устойчивыми состояниями.

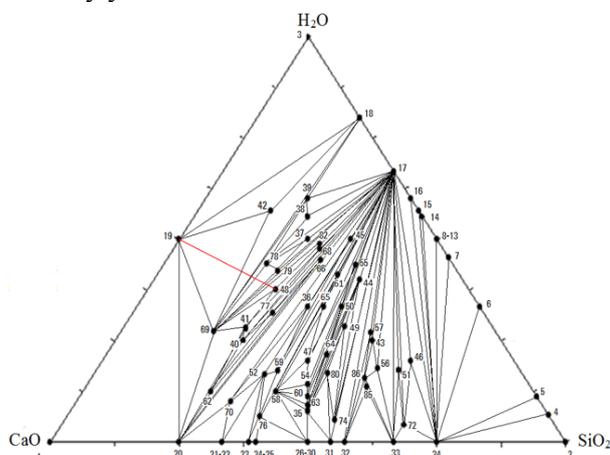
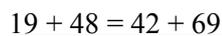
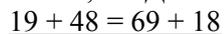


Рисунок 5 – Триангуляция системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

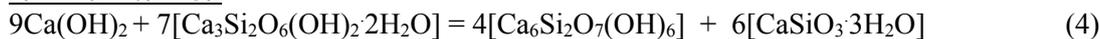
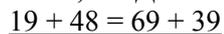
Взаимодействие Ca(OH)_2 (#19) с $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (#48) в точках бифуркации протекает по следующим реакциям:



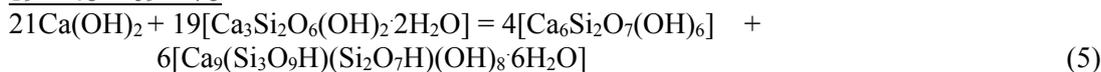
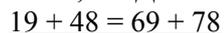
$$A = -0,42 \text{ кДж/моль.эл}$$



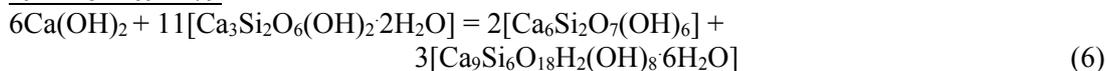
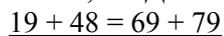
$$A = 5,24 \text{ кДж/моль.эл}$$



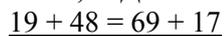
$$A = 0,24 \text{ кДж/моль.эл}$$



$$A = -0,04 \text{ кДж/моль.эл}$$



$$A = 0,1 \text{ кДж/моль.эл}$$



$$A = 8,06 \text{ кДж/моль.эл}$$

$$19 + 48 = 69 + 82$$



$$A = 0,92 \text{ кДж/моль.эл}$$

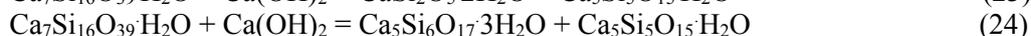
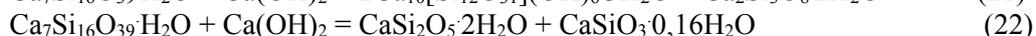
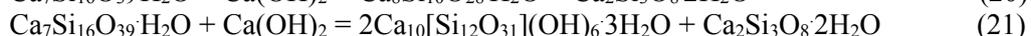
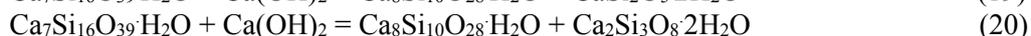
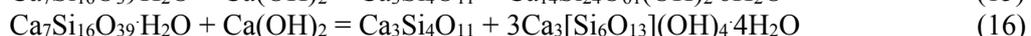
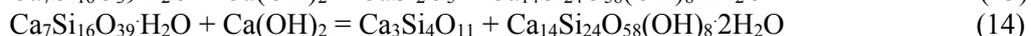
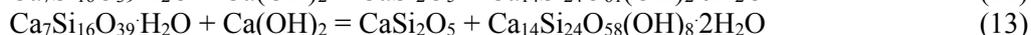
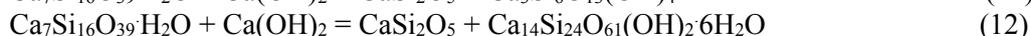
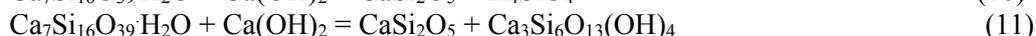
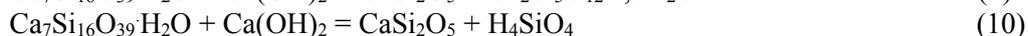
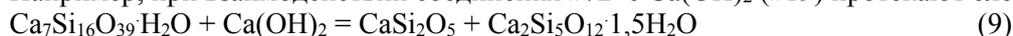
Сродство (A) определено для элементарных актов столкновений. Если сродство положительно, то скорость реакции также положительна, т.е. реакция проходит слева направо. Отрицательное значение сродства реакции свидетельствует о невозможности самопроизвольного протекания данной реакции. Как видно из примеров: реакции (2), (5) самопроизвольно не протекают, а (3), (4), (6-8) – протекают.

Именно химическое сродство является движущей силой химических реакций.

Анализ реакций (2-8) позволяет сказать, что наиболее вероятными являются реакции (3) и (7), протекающие с образованием кремниевых кислот.

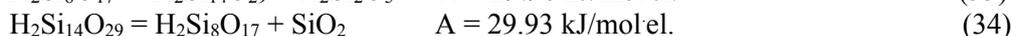
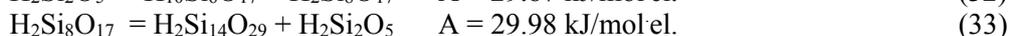
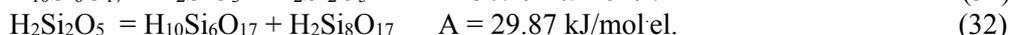
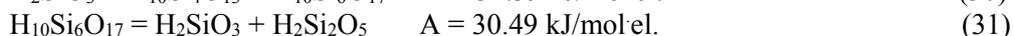
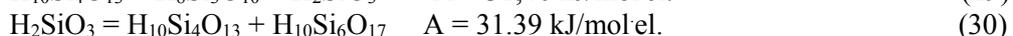
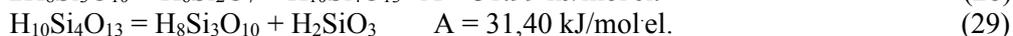
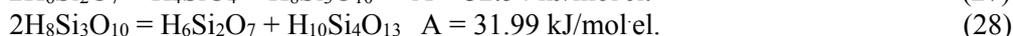
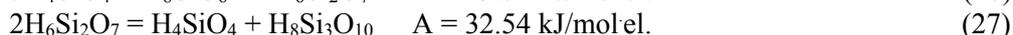
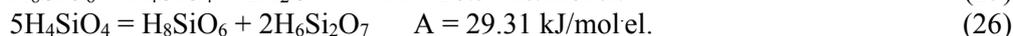
Из рисунка 2 видно, что при взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с любыми силикатами, образуется в основном H_4SiO_4 .

Например, при взаимодействии соединения #72 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (#19) протекают следующие реакции:



и так можно написать сотни уравнений. Каждое образующееся соединение в этих реакциях также может вступать в реакцию с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В итоге все это ведет к образованию кремниевых кислот.

Кремниевые кислоты подвергаются реакциям конверсии:



Как показывают реакции (25)-(34) процесс конверсии характеризуется большим сродством. В результате реакций конверсии по линии $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в системе образуются различные кремниевые кислоты, в конечном счете переходящие в SiO_2 .

Необходимо отметить, что «самоорганизация» порядка, структурирование в химических системах основывается на реакциях обмена и конверсии. «Самоорганизация» всегда структурна и, одновременно, стохастична. Процесс «самоорганизации» представляется как результат неравновесной последовательности фазовых переходов. Свойством «самоорганизующихся» систем является самоподобие различных иерархических уровней. В принципе через триангуляцию систем возможно рассмотрение всех реакций между компонентами, что связано с тысячами реакций, в результате которых можно выделить группу соединений, которые могут быть образованы и структурированы в системе.

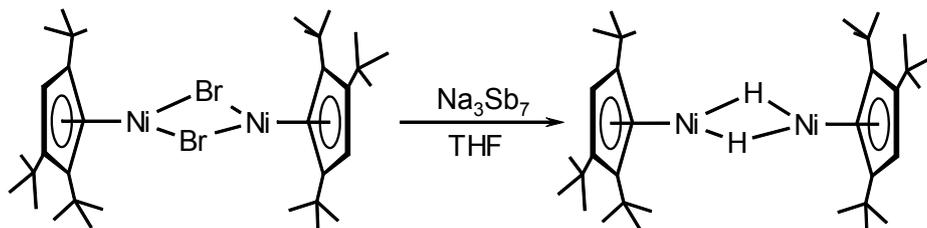
ACTIVATION OF PENTANE AND DINITROGEN WITH ALKYLCYCLOPENTADIENYL NICKEL(II) COMPLEXES

*Ina Schaedlich, Daniel Weismann, Johanna Kowollik, Yu Sun, Helmut Sitzmann,
Department of Chemistry, TU Kaiserslautern, Germany
E-mail: sitzmann@rhrk.uni-kl.de*

Abstract. Nickel complexes with low coordination number are capable of chemical reactions including C-H activation or dinitrogen activation. Reduction of the paramagnetic tetraisopropylcyclopentadienyliron(II) starting compound $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ proceeds with hydride abstraction from solvents such as alkanes or tetrahydrofuran and formation of the paramagnetic dihydride complex $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2]$. If hydride abstraction from the solvent is hindered, the hypothetical reactive intermediate $[^4\text{CpNi}]$ undergoes side reactions, mainly decomposition into nickel atoms and tetraisopropylcyclopentadienyl radicals. The same reaction with pentaisopropylcyclopentadienyl nickel complexes in dinitrogen atmosphere gives the paramagnetic complex $[^4\text{CpNi}(\mu\text{-N})_2]$, which adds dihydrogen with formation of NH_2 groups.

Synthesis of a paramagnetic nickel hydride complex

The bromo{tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyl}nickel(II) dimer [1] reacts with the reducing agent Na_3Sb_7 in tetrahydrofuran solvent to a dinickel dihydride complex. The starting bromide complex has been characterized as a nickel(II) complex with two unpaired electrons on each nickel atom and exhibits a Ni–Cp distance of 179 pm and a nonbonding $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ distance of 340 pm, whereas the reaction product with Ni–Cp 174 pm and Ni–Ni 227 pm shows much stronger Ni–Ni interaction. This interaction involves Ni–Ni as well as Ni–H contributions.



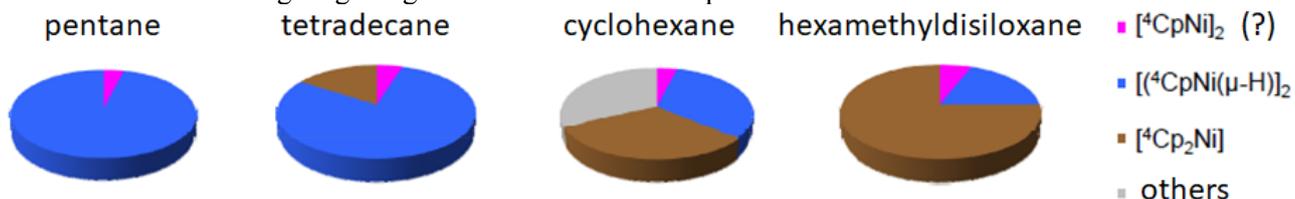
Analogous reactions with another bulky alkylcyclopentadienyl ligand are more complicated

The tetraisopropylcyclopentadienyl nickel bromide dimer gives a complicated redox reaction, whose outcome depends on the solvent. In the following illustration the complexes shown on a green background are well characterized. Yellow background denotes reasonable assumptions and a red background signals hypothetical assignments based on the appearance of the corresponding NMR signals during the course of the reaction.

Complex	Assignment in NMR spectra, ppm	Complex	Assignment in NMR spectra, ppm	Complex	Assignment in NMR spectra, ppm
$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$	33.5 26.0 18.3 13.7 -293.2	$[\text{}^4\text{CpNi}]_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Br})_2]$	31.5 29.6 23.2 14.5 -34.3 -261.0 bis -263.9	$[\text{}^4\text{CpNiBr}]\text{Na}^+$	31.9 12.0 11.1 8.3 -27.1 122.6
$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2]$ 	19.9 14.1 13.4 10.2 66.1 -154.4	$[\text{}^4\text{CpNi}]_2(\mu\text{-Br})\text{Na}^+$ 	29.6 18.3 11.9-12.1 9.5 -21.1 bis -23.4 -141.7	$[\text{}^4\text{Cp}_2\text{Ni}]$	31.3 28.7 27.4 10.5 79.5 -244.7
$[\text{}^4\text{CpNi}]_2$	29.2 27.8 18.5 11.8 -172.6	$[\text{}^4\text{CpNiH}]$	33.3 28.6 16.8 20.1 -23.3 -233.2	$[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-OH})_2]$ 	18.4 14.8 11.7 31.7 -171.7

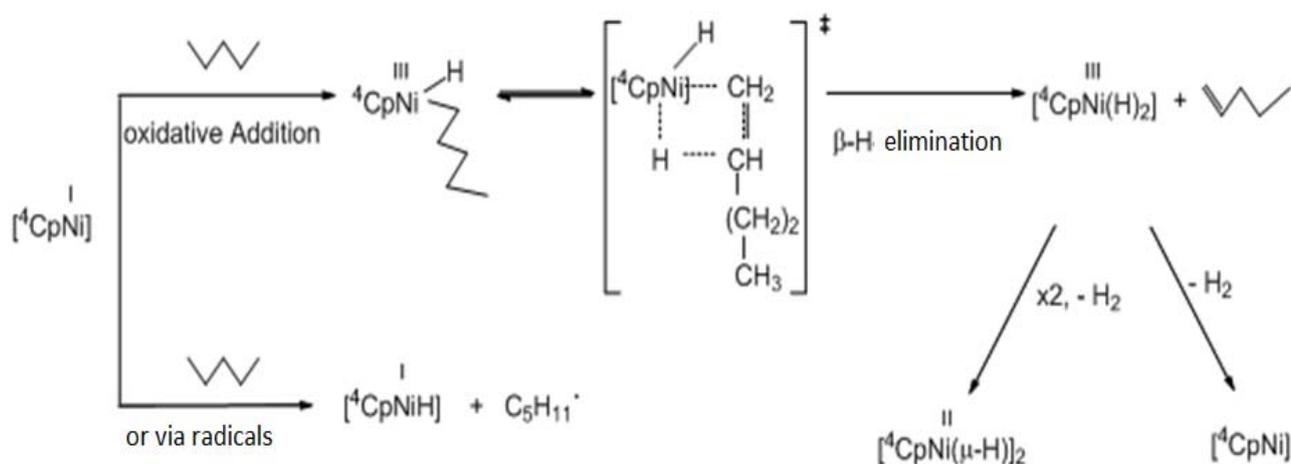
Evidence for tetrahydrofuran participation in the formation of the dinickel dihydride complex $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-H})_2]$ from the dibromide precursor during the reduction with Na_3Sb_7 in tetrahydrofuran was found in electrospray ionization mass spectra.

The Na_3Sb_7 reduction of $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ was carried out in different solvents in order to study the solvent behavior. The following diagram gives an overview on the product distribution:

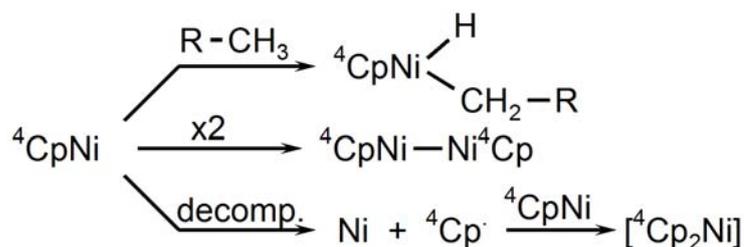


The decreasing dihydride complex formation (the blue sector) was interpreted as a consequence of less alkyl-bound methyl end groups availability. Tetradecane has methyl end groups, but they are more diluted than in pentane. Cyclohexane offers no methyl end groups and the disiloxane $\text{O}(\text{SiMe}_3)_2$ has six methyl groups, but these are silicon-bonded and obviously not suitable as hydride sources.

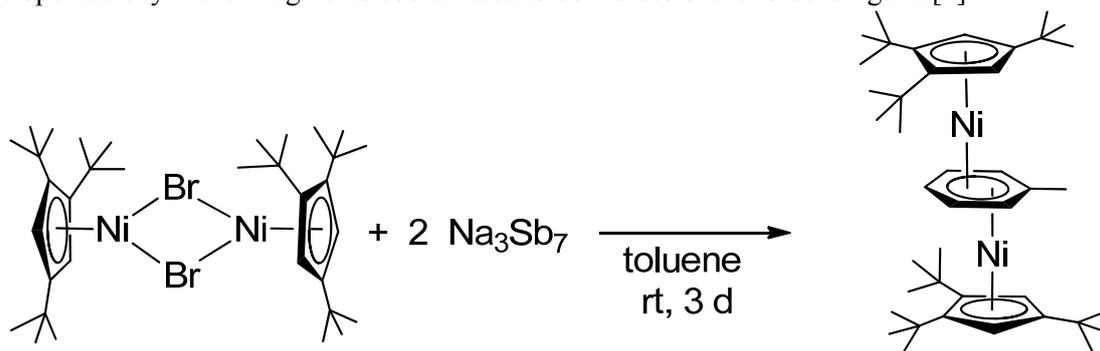
The observations can be explained assuming highly reactive $[\text{}^4\text{CpNi}]$ intermediates of short lifetime, which can attack methyl groups by oxidative addition:



They may also dimerize or decompose into nickel atoms and ^4Cp radicals, which probably have a longer lifetime in solution than $[\text{}^4\text{CpNi}]$ and are able to trap the $[\text{}^4\text{CpNi}]$ fragment as nickelocene $[\text{}^4\text{CpNi}^4\text{Cp}]$.

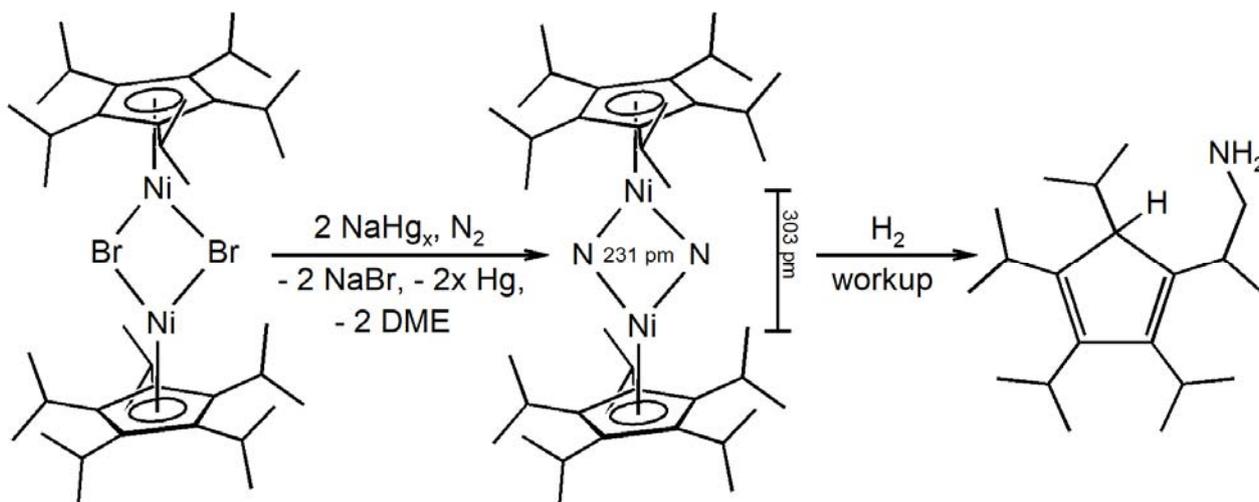


Interestingly, toluene is not attacked by oxidative addition, although its methyl group is activated towards oxidative addition. Instead, a dinuclear toluene complex was formed in good yield, which contained two alkylcyclopentadienylnickel fragments coordinated to both sides of the toluene ligand [2].



Dinitrogen activation with cyclopentadienylnickel complexes

With pentaisopropylcyclopentadienide ligands reduction of the dibromide complex $[\text{}^5\text{CpNi}(\mu\text{-Br})_2]$ [3] under a dinitrogen atmosphere provides the paramagnetic dinitride complex $[\text{}^5\text{CpNi}(\mu\text{-N})_2]$, which reacts with hydrogen [4].



Literature

- Schaer M., Saurenz D., Zimmer F., Schaedlich I., Wolmershaeuser G., Demeshko S., Meyer F., Sitzmann H., Heigl O.M., Koehler F.H., *Organometallics*, **2013**, 32, 6298 – 6305.
- Kowollik J., unpublished results from her PhD project.
- Weismann D., Saurenz D., Boese R., Blaeser D., Wolmershaeuser G., Sun Y., Sitzmann H., *Organometallics*, **2011**, 30, 6351 – 6364.
- Weismann D., PhD dissertation, TU Kaiserslautern, 2011.

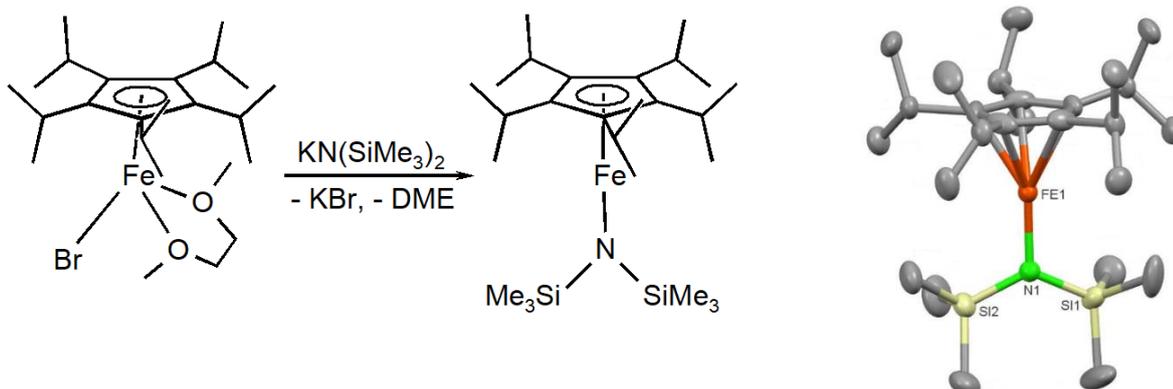
DEHYDROGENATIVE COUPLING OF DIPHENYLPHOSPHINE WITH AN ALKYL CYCLOPENTADIENYLIRON(II) CATALYST

Oliver A. Gross, Sergej Lauk, Carsten Mueller, Wjatscheslaw Gidt,
Yu Sun, Serhiy Demeshko, Franc Meyer, Helmut Sitzmann,
Department of Chemistry, TU Kaiserslautern, Germany
E-mail: sitzmann@rhrk.uni-kl.de

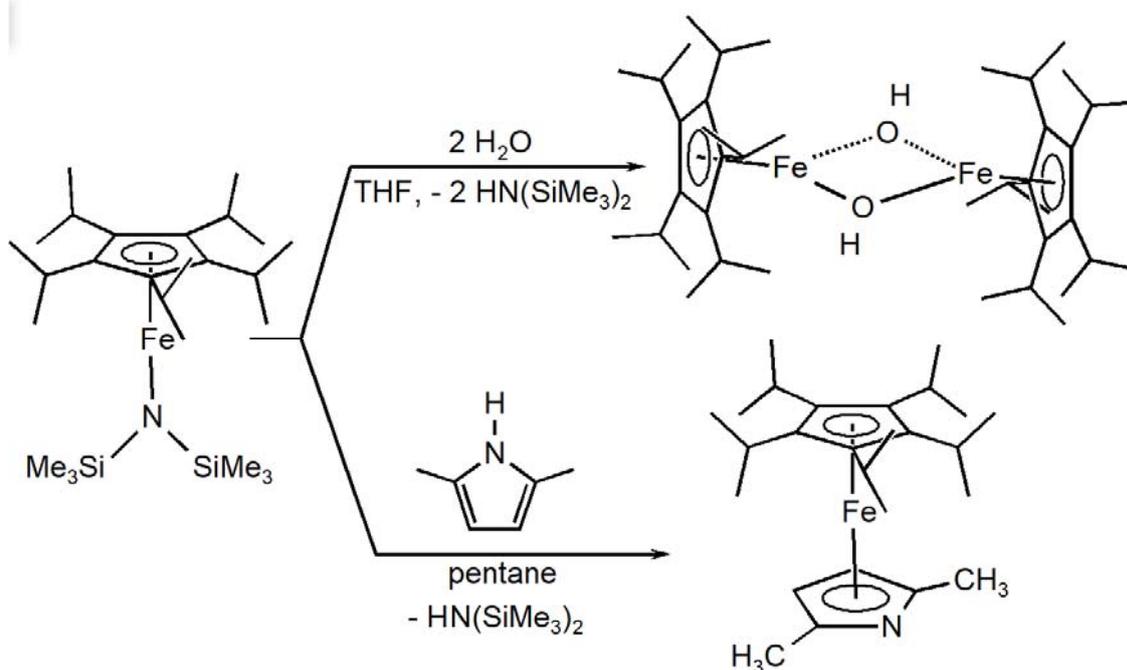
Abstract. Living organisms accomplish many reactions with iron as the catalytically active metal. The pentaisopropylcyclopentadienyliron(II) starting compound $[\text{CpFeN}(\text{SiMe}_3)_2]$ deprotonates even weak acids and can be used to generate a variety of reactive iron(II) complexes with low coordination number. With phenylphosphine a catalytic reaction could be observed, which converts the phosphine to tetraphenylphosphine with elimination of molecular hydrogen.

The iron(II) silylamide $[\text{CpFeN}(\text{SiMe}_3)_2]$

Pentaisopropylcyclopentadienyliron(II) bromide dimethoxyethane adduct reacts with potassium bis(trimethylsilyl)amide to the bis(trimethylsilyl)amide [1] shown below. The long Fe^{Cp} (ring centre) distance of 192.4 pm found for the amide is typical for a high spin iron(II) central ion with four unpaired electrons and mainly ionic metal-ligand interaction. The silylamide anion is therefore strongly basic and can be used for reactions with weak acids.

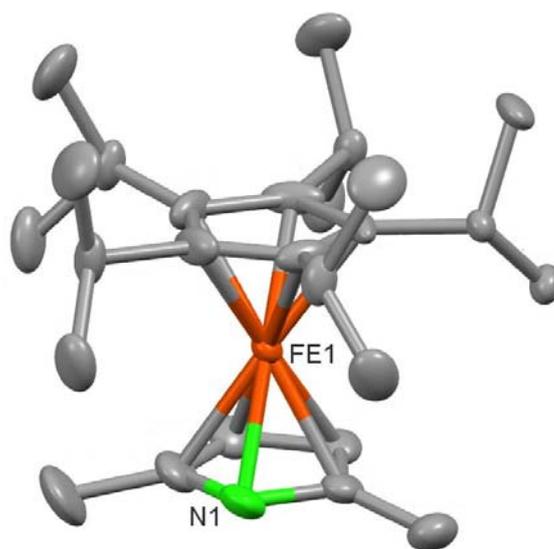
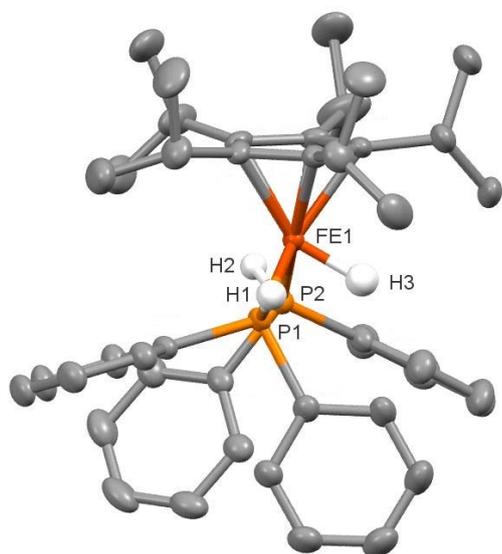
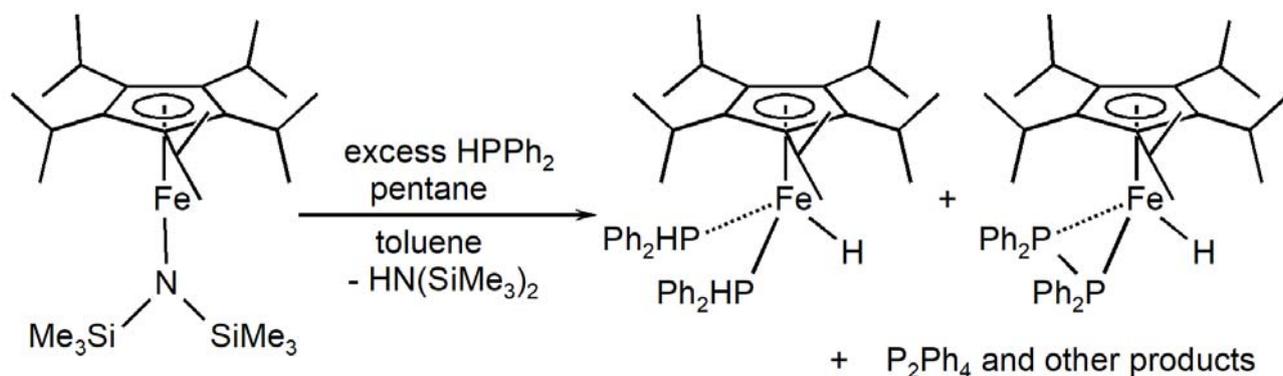


Two examples for such reactions, the deprotonation of water and of 2,5-dimethylpyrrole, are given in the following scheme.



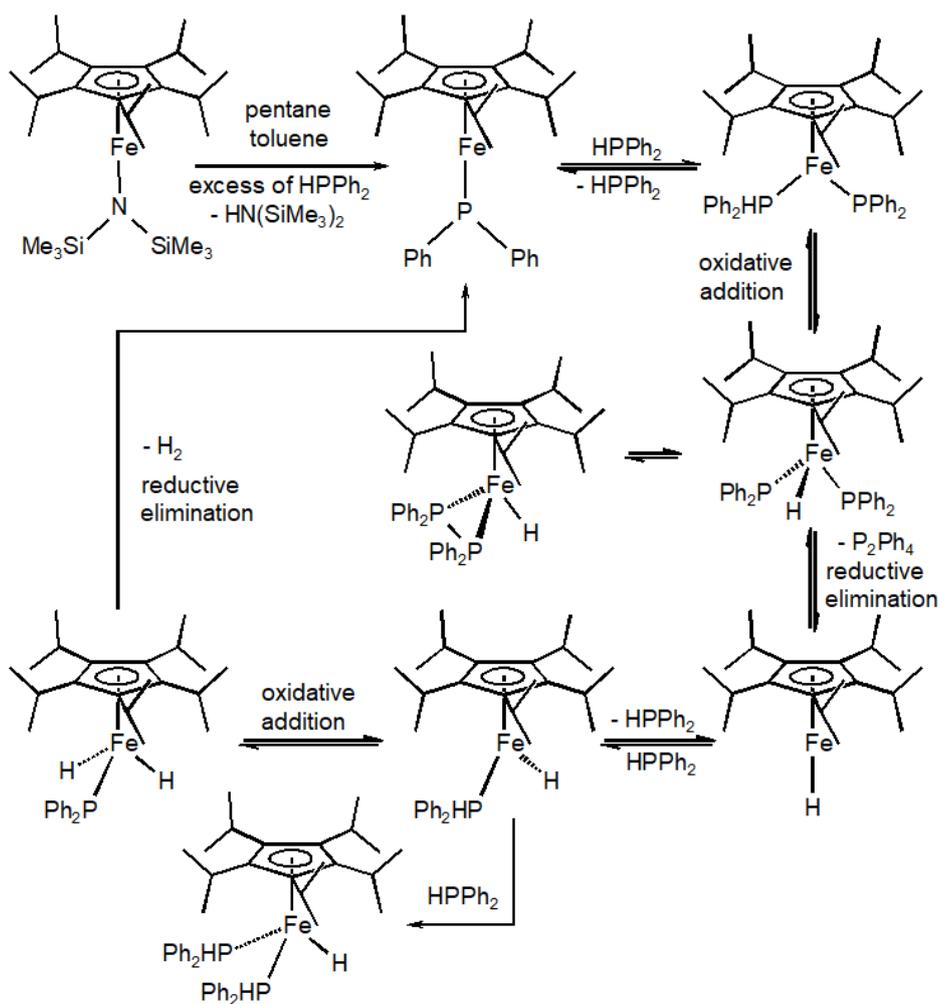
Catalytic dehydrogenative coupling of diphenylphosphine

With diphenylphosphine the unexpected iron(II) hydride complex could be isolated in low yield from the reaction solution and was also crystallographically characterized. NMR spectra revealed the presence of a second diamagnetic iron complex, whose spectroscopic properties agree with the interpretation as a mononuclear tetraphenyldiphosphine complex:



Molecular structures of the bis(diphenylphosphine) complex (left) and the dimethylpyrrolyl complex (right).

A deuterobenzene solution obtained after vacuum evaporation of volatile materials from the reaction solution still showed the proton NMR signal of dihydrogen at a chemical shift of 4.47 ppm due to an ongoing dihydrogen evolution. A hypothesis regarding the catalytic cycle of this reaction is shown below:



Literature

1. Gross O.A., Lauk S., Mueller C., Gidt W., Sun Y., Demeshko S., Meyer F., Sitzmann H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3635 – 3643.

DEALUMINATION OF ZEOLITE ZSM-20 VIA AMMONIUM HEXAFLUROSILICATE AND OXALIC ACID

Christian A. Roth, Christian Wilhelm¹, Stefan Ernst*²

Department of Chemistry, Kaiserslautern University of Technology, Kaiserslautern 67663, Germany,

¹cwilhelm@rhrk.uni-kl.de, ²sernst@rhrk.uni-kl.de

Abstract: In this study, two different dealumination techniques are compared by modifying zeolite ZSM-20, which is an intergrowth of cubic and hexagonal faujasite [1]. The treatment was conducted with ammonium hexafluorosilicate and with oxalic acid. For this purpose, various parameters, like concentration, temperature and modification time are varied to optimize these techniques for zeolite ZSM-20. With both liquid-phase dealumination methods, a much higher n(Si)/n(Al) ratio could be realized, than via direct synthetic pathways is possible. As one result of this systematic investigation, a parameter setup for zeolite ZSM-20 could be found, which allows a dealumination of ZSM-20 to a n(Si)/n(Al) ratio of 8.8. This corresponds with a degree of dealumination of 60 %.

Keywords: dealumination, zeolite ZSM-20, isomorphous substitution, ammonium hexafluorosilicate, oxalic acid.

INTRODUCTION

Dealumination is a well-known technique to increase $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ ratios of zeolites, which cannot be reached with direct crystallization methods. The $n(\text{Si})/n(\text{Al})$ ratio directly influences important properties of a zeolite such as ion-exchange capacity, hydrothermal stability, hydrophobicity and density of Brønsted acid sites [2]. Many dealumination techniques are known, for example dealumination with mineral acids or dealumination by hydrothermal treatment. This work compares a technique developed by Skeels and Breck [3], using ammonium hexafluorosilicate, with a dealumination method, which uses oxalic acid. The benefit of dealumination with ammonium hexafluorosilicate is the isomorphous substitution of aluminium with silicon in the zeolitic framework [3]. Whereas oxalic acid is able to form a water solvable aluminium oxalate complex, which fits in faujasite type pores [4] and can diffuse easily through the twelve-ring channel system. In this study, we describe our attempts to dealuminate zeolite ZSM-20, which is an intergrowth of cubic and hexagonal faujasite [1]. Zeolite intergrowths are of particular importance, because they usually have different properties than the pure phases, which they consist of [5].

EXPERIMENTAL

Zeolite ZSM-20 was prepared via hydrothermal synthesis according to procedures derived from literature [6-8]. To modify zeolite ZSM-20 with oxalic acid, 1 g of the ammonium ion exchanged zeolite were stirred in 60 mL of an aqueous solution of oxalic acid. In this study, the concentration of oxalic acid was varied from 0.01 M to 0.10 M. Also, a variation of temperature (25 °C and 50 °C) and modification time (from 3 h to 20 h) were investigated. The dealumination with ammonium hexafluorosilicate was performed with 7 mL of a 3.4 molar ammonium acetate buffer and 2.5 mL of an ammonium hexafluorosilicate solution for 1 g of ammonium ion exchanged zeolite ZSM-20. The addition rate of the hexafluorosilicate solution was kept constant at 0.5 mL·min⁻¹. In this study, a variation in dealumination time (from 1.5 h to 20 h), temperature (20 °C, 50 °C and 95 °C) and concentration (0.1 M and 0.46 M) was investigated.

RESULTS AND DISCUSSION

By increasing the concentration of oxalic acid over 0.05 M, the structural damage becomes too high and the framework is ultimately collapsing and consequently no significant reflexes remains in the X-ray powder pattern. At a concentration of 0.05 molar oxalic acid and a temperature of 25 °C, zeolite ZSM-20 can be dealuminated to 47 % after a 1.5 hours treatment. However, there are indications in the X-ray powder pattern, that there is a relevant structural degradation after this modification step. This undesired result can be reduced by decreasing the concentration of the oxalic acid. By this, the dealumination gets less effective and at a concentration of 0.1 molar oxalic acid, the degree of dealumination is reduced to only 2 % after 1.5 hours of dealumination time. At 25 °C and a 0.05 molar oxalic acid, the structure of zeolite ZSM-20 is retained up to 20 hours, although the framework last not unaffected. This is illustrated in figure 1A. A 20 hours treatment results in a degree of dealumination of 65 %. The reasons mentioned above show, that oxalic acid seems to be unsuitable for the dealumination of zeolite ZSM-20. Even though this dealumination technique delivers great results in the modification of zeolite beta [4].

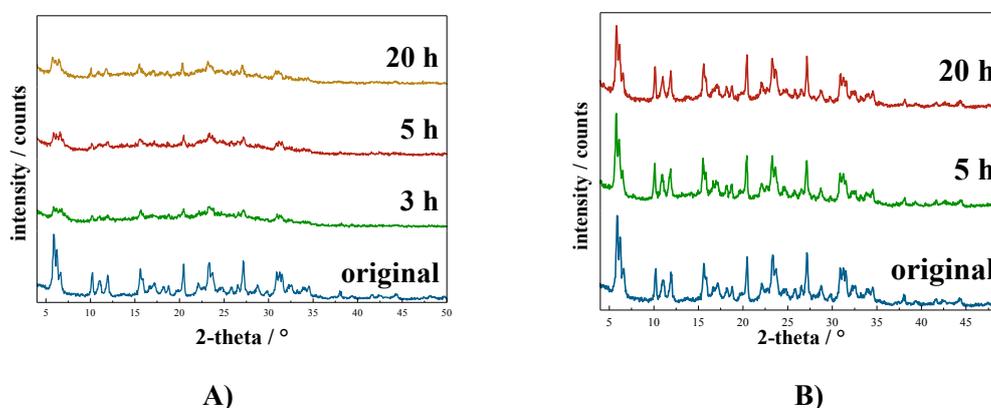


Figure 1. **A)** X-ray powder pattern of zeolite ZSM-20 after different dealumination times with 0.05 molar oxalic acid at 25 °C. The degree of dealumination is 48 % after 3 h, 54 % after 5 h and 65 % after 20 h modification time. **B)** X-ray powder pattern of zeolite ZSM-20 after 5 h and 20 h treatment with 0.46 molar ammonium hexafluoro-silicate solution at 25 °C. The degree of dealumination is 39 % after 5 h and 60 % after 20 h modification time.

At the parameters described by Skeels and Breck [3] (0.46 molar ammonium hexafluorosilicate solution and 95 °C) this study shows, that the dealumination of zeolite ZSM-20 is completed after 1.5 hours and the degree of dealumination stayed constant at 53 % up to dealumination times of 3 hours. After this modification time, the framework is damaged and the degree of dealumination decreases again to 39 % after 5 hours. Furthermore, a decrease of the dealumination temperature results in a decrease of the degree of dealumination. This is shown for 95 °C and 50 °C after 3 hours with a 0.46 molar ammonium hexafluorosilicate solution. A decrease of the concentration of the dealumination solution also results in a decrease of the degree of the dealumination. These trends corresponds with the report of Skeels and Breck [3] in 1986 for zeolite Y. To optimize all parameters for zeolite ZSM-20, the temperature was reduced to 25 °C and the modification time was increased up to 20 hours. In figure 1B, the X-ray powder pattern of the original ammonium ion exchanged zeolite is shown along with a 5 hours and 20 hours treated sample of zeolite ZSM-20. Even after 20 hours of treatment, the powder pattern shows no signs of a relevant framework degradation.

Due to the ²⁹Si-MAS-NMR spectra a degree of dealumination of 60 % can be calculated. The change in the relative intensities in these signals is a proof for a successful dealumination of zeolite ZSM-20 [10]. The typical separated signals for Si(0Al), Si(1Al) and Si (2Al) can be observed at the expected value for the chemical shifts.

CONCLUSIONS

This study shows that a dealumination of zeolite ZSM-20 with oxalic acid up to 65 % is possible, but results in a structural degradation. Alternatively, with the Skeels and Breck [3] method, a dealumination of zeolite ZSM-20 can result in degrees of dealumination up to 60 % without any indications for a significant structural damage. Consequently, an increase of the n(Si)/n(Al) ratio to 8.8 is possible at the optimized conditions developed in the present study. Such a high n(Si)/n(Al) ratio for zeolite ZSM-20 can only be reached with post synthetic pathways and has never been achieved by direct synthesis methods.

REFERENCES

- [1] Newsam, J. M., Treacy, M. M. J., Vaughan, D. E. W., Strohmaier, K. G., Mortier, W. J., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1989) 493–495.
- [2] H.K. Beyer, Molecular Sieves Vol. 3, (Eds.) H.G. Karge, J. Weitkamp, 202-255, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (2002).
- [3] US Patent 4610856, Sep. 9 1986, Union Carbide Corp. (G.W. Skeels, D.W. Breck).
- [4] M.R. Apelian, A.S. Fung, G.J. Kennedy, T.F. Degnan, J. Phys. Chem. 100 (1996) 16577–16583.
- [5] L.N. Belandría, C.S. González, F. Aguirre, E. Sosa, A. Uzcátegui, G. González, J. Brito, S.L. González-Cortés, F.E. Imbert, Selected Papers from the Proceedings of the 4th San Luis Pan-American Conference on the Study of Surfaces, Interfaces and Catalysis 281 (2008) 164–172.
- [6] US Patent 4021331, May 3 1977, Mobil Oil Corp. (J. Ciric).
- [7] EPA 0012572 A1, June 25 1980, Mobil Oil Corp. (E.W. Valyocsik).
- [8] S. Ernst, G.T. Kokotailo, J. Weitkamp, Zeolites 7 (1987) 180–182.
- [9] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Pure and Applied Chemistry 87 (2015).
- [10] G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak, M. Mägi, Z. anorg. allg. Chem. (1981) 49–64.
- [11] Z. Yan, D. Ma, J. Zhuang, X. Liu, X. Han, X. Bao, F. Chang, L. Xu, Z. Liu, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 194 (2003) 153–167.
- [12] J. Dwyer, F.R. Fitch, F. Machado, G. Qin, S.M. Smyth, J.C. Vickerman, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1981) 422–424.

ФИКСАЦИЯ АЗОТА ДВУХЪЯДЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА И АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ХРОМА

Wjatscheslaw Gidt, Yu Sun, Helmut Sitzmann

TUK, Erwin-Schrödinger-Str. 54, 67663 Kaiserslautern, Germany

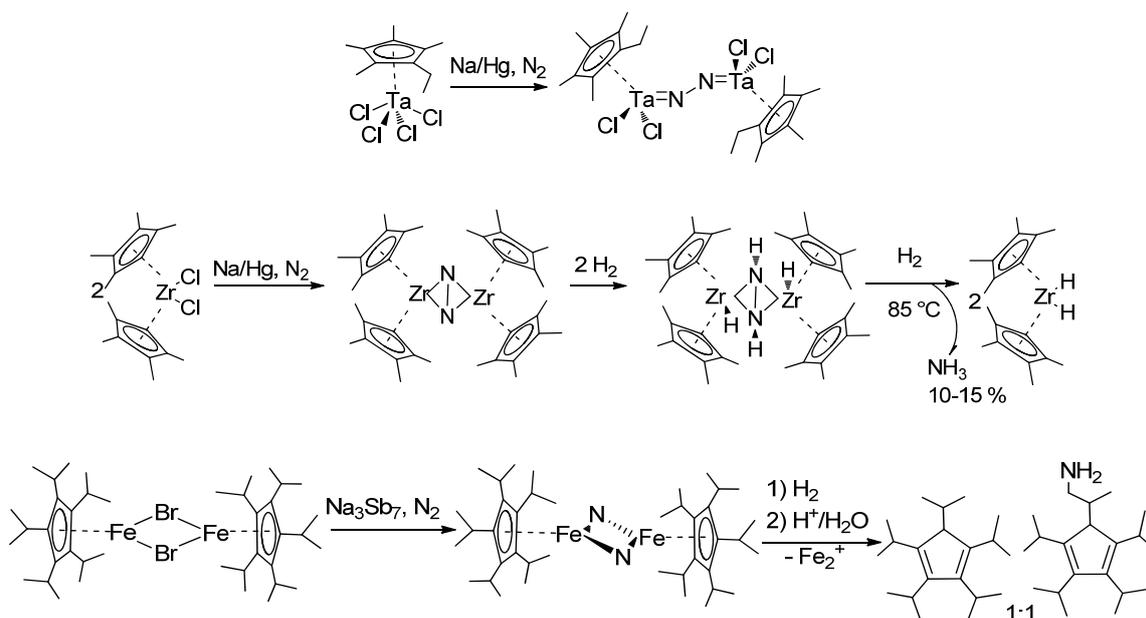
E-mail: gidt@rhrk.uni-kl.de

Азот имеет фундаментальное значение для живых организмов. Основным источником азота служит воздух. Однако использование этого источника затруднено. В природе существуют лишь немногие виды бактерий рода *Rhizobium* (род бактерий из семейства *Rhizobiaceae* класса альфа-протобактерий, входящий в группу клубеньковых бактерий), способные фиксировать азот.

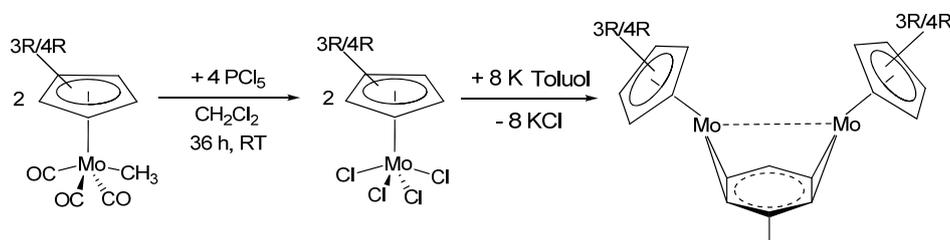
В свою очередь, молекулу азота очень трудно разложить на атомы в связи с ее чрезвычайно высокой энергией связи (945 кДж/моль) и неполярным характером химической связи. В соответствии с известным промышленным процессом Габера (Haber-Bosch), запатентованным в 1910 году, около 160

миллионов тонн аммиака ежегодно производится в присутствии катализатора Fe_2O_3 , под давлением 250-350 бар и при температуре около 500°C с использованием примерно 1,4% первичной энергии, генерируемой во всем мире. Большая часть полученного аммиака перерабатывается в удобрения. Лишь несколько живых организмов, которые могут перерабатывать атмосферный азот в биогенные элементы, способны выполнять эту задачу при атмосферном давлении и температуре окружающей среды с помощью ферментной нитрогеназы, содержащей железо и молибден. Широко [1] и Нишибаяши [2] были проведены первые работы по каталитической конверсии азота в аммиак при использовании комплексов Mo(III) -триамина и Mo(0) с бис(диалкилфосфино-пиридиновыми) лигандами [2,3], но эффективность фиксации азота еще далеко не оптимальна.

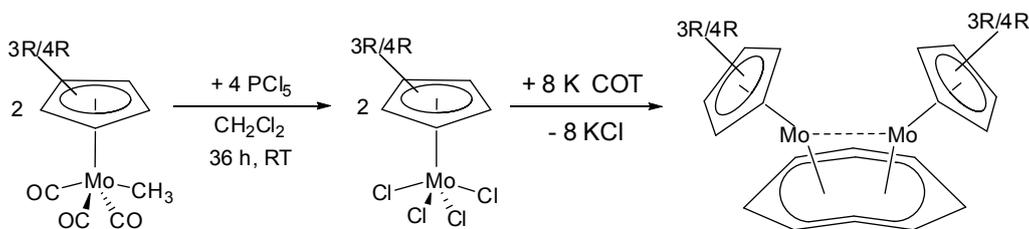
Тема связывания азота приводит к поиску сложных систем комплексов переходных металлов, способных обеспечивать взаимодействие азота с водородом при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве примеров показаны три комплекса переходных металлов, способных связывать азот. Это танталовые комплексы (работы Мессерле), циркониевый комплекс (работы Чирика) и димерный $^5\text{Cr-Fe}$ комплекс (работы Зитцмана) [4-7].



При восстановлении известного комплекса $[\text{}^4\text{CpMoCl}_4]$ (^4Cp = тетраизопропилцикло-пентадиенил) в толуоле был получен продукт реакции $[(\text{}^4\text{CpMo})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]$, который предположительно представляет собой трехпалубный сэндвич-комплекс с молекулой толуола в качестве «среднего звена». В свою очередь, масс-спектры, полученные ионизационным распылением в электрическом поле (ESI), указывают на чрезвычайную активность описываемого комплекса, что противоречит свойствам линейного строения трехпалубного комплекса.



Похожая картина наблюдалась и при восстановлении полусэндвичного комплекса $[\text{}^4\text{CpMoCl}_4]$ (^4Cp = тетраизопропилциклопентадиенил) в присутствии циклооктатетраена. Поэтому предполагаемая структура трехпалубного комплекса не подтверждается результатами масс-спектропии.

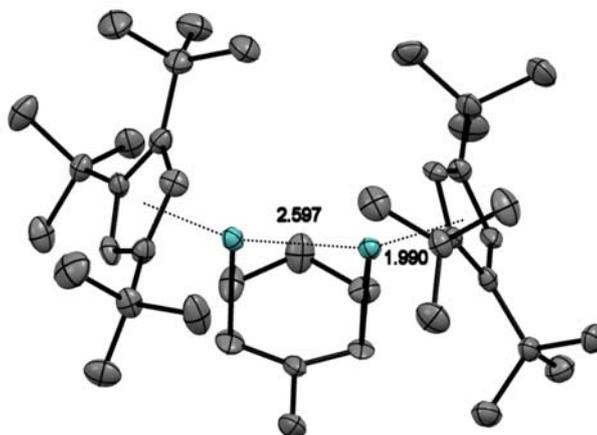


Соединения, полученные в атмосфере аргона, были проанализированы на масс-спектрометре в атмосфере азота. Полученные масс-спектры указывают на наличие связанного азота в структуре полученных комплексов (таблица 1). Расширенные исследования по связыванию азота привели к синтезу ряда двухъядерных комплексов молибдена и вольфрама с толуолом, циклогептатриеном или циклооктатетраеном, способных связывать до двадцати и более атомов азота ($[M] = [({}^4\text{CpMo})_2(\text{C}_8\text{H}_8)]$).

Таблица 1 – Масс-спектры $[({}^4\text{CpMo})_2(\text{C}_8\text{H}_8)] + \text{NaN}_3$.

m/z	763	777 - 763	791 - 763	805 - 763	825 - 763
□	x	14	28	42	62
(14)n	$[M]^+$	$[M+(14)_1]^+$	$[M+(14)_2]^+$	$[M+(14)_3]^+$	$[M+(14)_4]^+ + 6$
m/z	851 - 763	903 - 763	978 - 763	1021 - 763	1049 - 763
□	88	140	215	258	286
(14)n	$[M+(14)_6]^+ + 4$	$[M+(14)_{10}]^+$	$[M+(14)_{15}]^+ + 5$	$[M+(14)_{18}]^+ + 6$	$[M+(14)_{20}]^+ + 6$

Первичные данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что молекула толуола связывает два $[\text{Cp}''\text{Mo}]$ фрагмента. Реакционная способность цикlopentadiенилмолибденовых комплексов с молекулой азота определяется, по нашему мнению, только удлинённой связью (2.597 Å) между двумя атомами молибдена.



К сожалению, на сегодняшний день мы пока не располагаем экспериментальными данными о точной структуре азотсодержащих комплексов. Следует отметить, что наблюдаемой активности в литературе исчерпывающих данных нет. Описываемые результаты являются лишь промежуточной частью текущих исследований.

Список литературы

1. Yandulov D.V., Schrock R.R., *Science* **2003**, 301, 76-78.
2. Arashiba K., Miyake Y., Nishibayashi Y., *Nat. Chem.* **2011**, 3, 120.
3. Kuriyama S., Arashiba K., Nakajima K., Tanaka H., Yoshizawa K., Nishibayashi Y., *Chem. Sci.* **2015**, 6, 3940 - 3951.
4. Weismann, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2011**.
5. Pool J.A., Lobkovsky E.D., Chirik P.J., *Nature*, **2004**, 427, 6974, 527-530.
6. Lee T.Y., Wooten A.J., Luci J.J., Swenson D.C., Messerle L., *Chem. Commun.*, **2005**, 5444-5446.
7. Pool J.A., Bernskoetter W.H., Chirik P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14326-14327.

CHIRAL MESOPOROUS MATERIALS BASED ON SILICA AND CARBON: SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND APPLICATION

Prof. Yitzhak Mastai

Department of Chemistry, Institute of Nanotechnology, Bar-Ilan University, Israel.

E-mail: mastai@biu.ac.il

One of the paramount challenges in modern chemistry is that of achieving enantiospecific control over molecular chirality. In recent years, chirality has been found to play an important role in nanotechnologies, such as in chiral nanosurfaces, chiral nanoparticles and chiral mesoporous materials. In this lecture will describe our research in recent years in the development of novel chiral mesoporous materials. In the first part of the lecture will describe our approach for the synthesis chiral mesoporous silica based on chiral templating with a variety of chiral materials such as chiral block copolymers¹ and chiral surfactants². Using approach for chiral templating we could prepare chiral mesoporous silica with high surface areas and of different structures as shown in see figure below. The second part of the lecture will refer to our most recent development a new class of chiral materials, namely mesoporous chiral carbons³ based on the carbonization of chiral ionic liquids (CILs). During the course of the lecture, we will present various meth unique analytical methods namely: Isothermal titration calorimetry⁴ (ITC), chronoamperometry and cyclic voltammetry (CV) that we have developed to study the chirality of mesoporous materials.

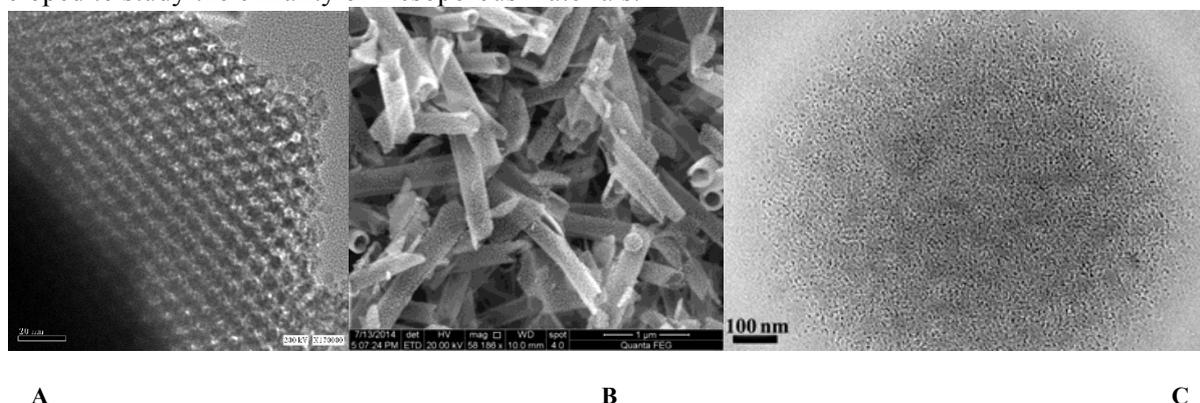


Figure (A) H.R-TEM images of high ordered periodic mesoporous chiral silica (B) HR-SEM image of chiral silica nanotubes (C) HR- TEM of chiral nanoporous carbon.

References

- 1) Gabashvili, A.; Medina, D. D.; Gedanken, A.; Mastai. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 11105-11110.
- 2) Levi G. Scolnik, Y. Mastai, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8 23356–23361.
- 3) Fuchs, I. Fechler N., Antonietti M. and Mastai Y. *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 55, 408-412.
- 4) Dryzun, C.; Mastai, Y.; Shvalb, A.; Avnir, D. *Jou*

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А.А. Политов¹, А.Г. Телин²

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, anpolitov@yahoo.com

² ООО «Уфимский НТЦ» 450076 Уфа, ул. Аксакова, 59

Гибридные материалы получают путем комбинации функциональных полимеров с неорганическими составами. Часто такие материалы имеют наноструктурный композитный состав, причем наноразмерные гетеровключения могут быть как частичками, так и волокнами соответствующего размера. В результате таких сочетаний полученные материалы имеют уникальные физические и химические свойства, либо полностью отсутствующие, либо только частично присутствующие у родительских материалов. Уникальные свойства таких материалов стимулирует синтез и изучение новых составов и поиск новых приложений в технике. В настоящее время предложено много методов создания органическо-неорганических гибридных материалов. Наиболее

известны механическое смешение порошков, золь-гель методы, эмульсионная полимеризация и фотополимеризация. Кроме этого при синтезе гибридных композитов используются подходы супрамолекулярной и координационной химии, применяют прививку полимеров на поверхности частиц, сочетают химический синтез с ультразвуковой и высокочастотной обработкой [1]. Нами более 10 лет разрабатываются механохимические методы получения таких гибридных материалов и их использование в нефтепромысловой практике. Сырьем для производства таких материалов служат дешевые природные минералы и материалы, отходы промышленного производства, такие как отработанные алюмосиликатные катализаторы или металлургический шлак, сельскохозяйственные отходы, такие как шелуха риса, солома кукурузы, головки подсолнечника, древесные опилки. Особенное преимущество механохимического способа получения состоит в том, что в условиях плохо освоенных северных территорий тампонирующий материал может быть получен из местного сырья, таких как торф или речной песок в течение одной рабочей смены вблизи нефтяной скважины.

Первый такой материал - силикатный гель, полученный из речного песка - был произведен и испытан более десяти лет назад на Средне-Асомкинском месторождении [2]. Для упрочнения геля нами был использован мелкодисперсный песок размером 0,1 – 40 мкм. Синтез геля происходил посредством нейтрализации щелочной песочной суспензии в скважине. Лабораторные исследования позволяют предложить модель такого армированного геля как набор субмикронных частичек с привитыми с помощью ковалентных связей кремний-кислородными цепочками, как на рис. 1.

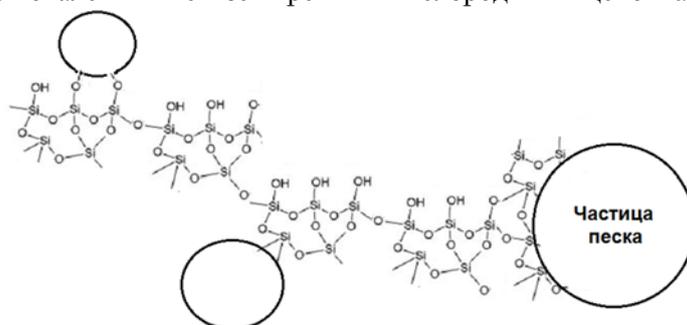


Рис. 1. Модель неорганического силикатного геля, упрочненного наноразмерными и субмикронными частицами

Неорганические гели имеют высокие механические свойства, но являются хрупкими и после превышения некоторого порога критического напряжения они необратимо разрушаются. Этих недостатков лишены органические гели, но они, в свою очередь, имеют низкий предел текучести. Рисовая шелуха содержит до 20 % аморфного кремнезема и до 35 % целлюлозы и при определенных условиях из этого материала можно синтезировать карбоксометилцеллюлозу и силикат натрия. Из рисовой шелухи, произведенной в Краснодарском крае, Казахстане и Китае по механохимической технологии нами были получены органо-неорганические материалы, которые показали сочетание упругих и пластических свойств, отсутствующие по отдельности у силикагеля и карбоксометилцеллюлозы [3, 4]. На основании механизма реакций получения гибридного материала мы можем предложить следующую модель его строения.

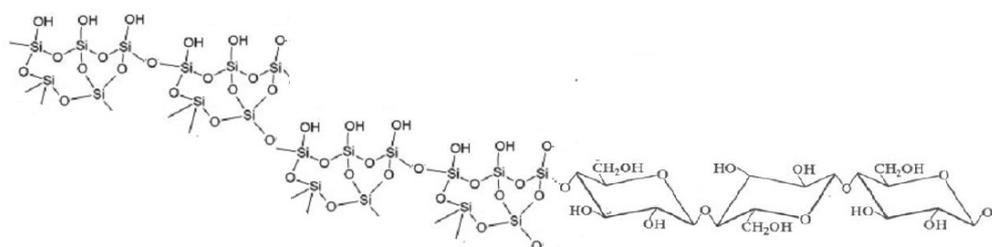


Рис. 2. Модель гибридного материала, полученного из шелухи риса

Также были получены и исследованы новые дешевые гибридные органо-неорганические материалы из песка и торфа. Реологические кривые смешанных материалов отличаются от исходных и проявляют новые свойства, отсутствующие у исходных материалов по отдельности. Так, гель на основе композиции проявляет вязко-эластичные свойства, что позволяет использовать его для создания временных экранов для перенаправления водяных потоков при проведении

ремонтных работ. Перспективен этот метод также для проведения мелиоративных работ и борьбы с наводнениями в условиях скопления городских коммуникаций и линий метрополитена.

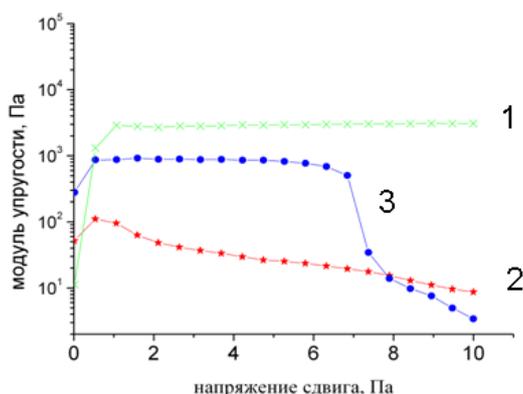


Рис. 3. Реологические кривые композиций на основе: 1 – песка, 2- торфа, 3 – гибридного материала

Используя как механохимические методы синтеза, так и золь-гель метод нами были получены различные материалы для нефтепромысловой практики, имеющие самые разнообразные реологические и вяжущие свойства, набухаемость и пенообразование. Сочетание органико-неорганического состава позволяет регулировать биоразложение этих материалов, что бывает также важно при проведении определенных ремонтных работ. Особую актуальность тампонажные гибридные материалы приобрели для водоизоляции со стороны нагнетательных скважин при разработке месторождений с низкопроницаемыми коллекторами. Дело в том, что увеличение давления нагнетания воды до 180 атм. на устье в условиях массового применения ГРП как со стороны закачки, так и отбора, массово приводит к такому явлению как авто-ГРП и преждевременному прорыву нагнетаемой воды по техногенным трещинам. Использование гибридных материалов с регулируемыми свойствами для изоляции этих трещин позволяет в зависимости от степени раскрытости трещин и объема пор пустотного пространства рассчитывать дизайны обработок таким образом, чтобы надежно увеличить охват воздействием и изолировать водоприток.

Список литературы

1. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications. Edited by G. Kickelbick. Wiley. 2007
2. Патент 2364703, 20.08.2009, Бюл. №23;
3. Патент 2364613, 20.08.2009, Бюл. №23;
4. Патент 2340762, 10.12.2008, Бюл. №34.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ШЕРСТНОГО ЖИРА ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД ШЕРСТИ И ЕГО КОММЕРЦИАЛИЗАЦИЯ

***Конуспаев С.Р.** **Ахатова З.С., **Касенова Б.А., *Нурбаева Р.К.,
*Казмаганбетова А.М.
*КазНУ им. аль-Фараби, **КазНАУ, г. Алматы
Email: srkonuspayev@mail.ru

Шерстный жир (жиропот) является сырьем для получения ланолина, который является идеальной мазевой основой в фармацевтике и косметике. Содержание жира зависит от породы овец, так для тонкорунных овец содержание его достигает до 25 % от веса шерсти. При мойке шерсти на фабриках ПОШ шерстный переходит в промывные воды, по требованиям текстильной промышленности содержание жира в шерсти не должно превышать 1 %. Для мойки 1 тонны шерсти расходуется до 50 тонн воды. Для выделения шерстного жира на фабриках ПОШ используются механические сепараторы, где отделяется из промывных вод шерсти по разнице массы центробежных сил, степень отделения не превышает 40 %.

В работах [1-3] описано биохимия шерсти, механизм появления шерстного жира, строение шерстяных волокон, вопросы первичной обработки (мойки) шерсти. Авторы [4,5] описали ланолин и его производные в фармацевтической и косметической практике. В работе [6] приводятся сведения об использовании ланолина в косметике и его совместимость с душистыми веществами. Нами в обзоре [7] показаны проблемы очистки промывных вод шерсти. Очистка промывных вод шерсти является экологической проблемой, поскольку в мире ощущается дефицит питьевой воды, которая используется для мойки шерсти. Условно, процессы очистки промывных шерсти можно разделить на несколько групп. Первый, механический метод очистки с использованием сепараторов, когда извлекается шерстный жир со степенью отделения не выше 40 % и далее промывная требует дополнительной очистки. Второй, гальваностатический, когда на дно емкости с промывной водой кладут металллом из черных металлов и подключают в нему катод постоянного тока. Под действием разницы потенциалов промывные воды коагулируются и шерстный жир всплывает наверх и отделяются механическим способом. Третий метод, из промывных вод экстрагируют шерстный жир органическим растворителем, например, прямогонным бензином, далее бензин отгоняют для повторного использования, а шерстный жир идет на производство ланолина. Более подробно они описаны в обзоре [7]. Ни один из вышеуказанных методов не дает полной очистки промывных вод шерсти, а лишь только позволяет извлечь из него шерстный жир. В настоящем сообщении предлагаются альтернативные варианты отделения шерстного жира из промывных вод шерсти, не прибегая к помощи сепараторов. Известно, что промывные воды шерсти являются коллоидной системой, образованной с помощью поверхностно-активных веществ, которыми моется шерсть. Моющие средства (хозяйственное мыло, различные порошки, кальцинированная сода) имеют щелочной характер и рН промывных вод составляет 10 – 12. Для разрушения этих коллоидных растворов требуется внешнее воздействие, превышающее по энергии величину электрокинетического потенциала. Таким внешним воздействием может быть наложение разницы потенциалов, действие ультразвука, действие растворов многовалентных катионов.

Нами была определена величина электрокинетического потенциала промывной воды, где в качестве моющих веществ использовали хозяйственное мыло и синтетический моющий порошок. Величина электрокинетического потенциала изменялась в пределах от -100 мв до + 100 мв, что свидетельствует об образовании мицелл с различными зарядами. Электрокинетический потенциал определяли на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS90, Англия 2012 по динамическому расщеплению лазерного луча в Научно-технологическом парке КазНТУ им. К.И.Сатпаева. В компьютер прибора вначале вносим информацию о характере шерстного жира и моющих веществах ПАВ, находящихся в растворе для определения индексов рефракции и абсорбционных чисел (коэффициентов). В кювету прибора вносим 1 мл промывной воды, проводим определение. Для получения надежного результата проводим три определения. Результаты прибор выдает в виде графика.

Величина ζ -потенциала колеблется в пределах от -100 до +100 милливольт. Максимумы пиков приходятся на $a = +40$ мв, $b = -30$ мв, $c = -30$ мв и $d = +50$ мв. Приложение извне потенциала, превышающего эту величину может привести к коагуляции мицеллы. Несмотря на малые значения ζ -потенциала данная система будет устойчивой, поскольку коллоидная дисперсионная среда обладает свойством восстанавливаться после ее деформации извне. Поэтому для полной коагуляции дисперсно-коллоидной системы промывной воды шерсти требуется гораздо большие усилия, чтобы система не могла восстановить свою структуру, т.е. создать необратимые изменения в данной системе. Это можно установить только опытным путем, путем проведения эксперимента.

Промывные воды подвергали электродиализу с использованием полупроницаемых катионообменных мембран, воздействию ультразвука, от воздействия растворов многовалентных катионов мы отказались, поскольку из промывных вод шерсти невозможно удалить катионы многовалентных металлов, которые являются тяжелыми и наносят экологический ущерб окружающей среде. Для определения характеристик электродиализа промывных вод шерсти была собрана лабораторная установка. Площади электродов составляют 210 см², катод выполнен из пластины нержавеющей стали толщиной 1 мм, анод из графитовой пластины, толщиной 6 мм. Объем катодной камеры 1000 мл, объем анодной камеры 1200 мл. На электроды подавали постоянный ток через выпрямитель, который позволяет регулировать напряжение и силу тока, подаваемого на электроды.

В таблице 1 представлены результаты электродиализа промывной воды шерсти, при постоянном токе и напряжении меняли время воздействия на промывную воду от 5 до минут. В исходной промывной воде содержалось 60,9 г/л шерстного жира. С увеличением времени воздействия тока количество шерстного жира в воде уменьшается, а степень извлечения шерстного жира к 30 минуте

растет до 93,35 % и дальнейший рост времени воздействия практически не влияет на степень извлечения.

Таблица 1 - Результаты электродиализа промывной воды шерсти на лабораторной установке.

Время опыта, мин	Сила тока, J,a	Напряжение, V. в	T °C	Жир в воде, г/л	Катод – анод, см	Электрод - мембрана, см	Степень извлечения, %
0	-	-	25	60,90	6	3	-
5	6,5	15	30	38,60	6	3	36,61
10	6,5	15	31	25,97	6	3	57,35
20	5,5	15	36	16,40	6	3	73,07
30	5	15	40	4,66	6	3	92,35
40	4,5	15	41	3,96	6	3	93,50

Самым эффективным методом извлечения шерстного жира оказался электродиализ промывной воды, где при использовании полупроницаемой катионообменной мембраны МК-40, идет электрокоагуляция. Степень извлечения шерстного жира составляет 93 %, практически весь шерстный жир всплывает на поверхность, а механическая грязь в виде глины, песка и овечьего навоза выпадает с осадок. Промывные воды после такой мойки осветляются и пригодны для использования в новом цикле мойке шерсти, причем неиспользованные моющие средства остаются в растворе. При этом решается экологическая проблема полной ликвидации слива промывных вод после мойки на фабриках ПОШ, которые уплачивают большие штрафы за слив воды в канализацию.

Нами разработана лабораторная установка, где испытаны промывные воды различных фабрик ПОШ, как Тараская, Актюбинская, Семипалатинская, Токмакская, Текеская и другие. Создана технологическая схема данного метода, разработана конструкция опытно-промышленной установки.

Работа поддержана грантами ГСНС и Национального Инновационного фонда РК. В настоящее время идет коммерциализация данной технологии. На средства гранта ГСНС строится экспериментальная опытно-промышленная установка, которая будет испытана на действующей фабрике ПОШ (первичной обработки шерсти).

Литература

1. Макар И.А. Биохимические основы шерстной продуктивности овец. - М.: Колос, -1977. 192с.
2. Рогачев Н.В., Федоров В.А. Первичная обработка шерсти. - М., 1969. – С. 284-335.
3. Рогачев Н.В. Некоторые вопросы первичной обработки шерсти. - М.: Лег. пром., 1980. – 184 с.
4. Цагарешвили Г.В., Башура Г.С., Ляпунов Н.А. Ланолин и его производные в фармацевтической и косметической практике. Тбилиси: Мецинереба,1976. – 171 с.
5. Richey T.V., White Ch., Elissa E., Servini C. Lanolin-lanolin wax mistures. // Household and Person.Pprod. Ind. 1974. V.11. №1.P. 50 – 51.
6. Шулов Л.М., Хейфиц Л.А. Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства. - М.: Агропромиздат. -1990. 208с.
7. Ахатова З.С. Проблемы очистки промывных вод шерсти. // Хим. журнал Казахстана, - 2007. - № 2. - С. 240-250.

ОКСИД ГРАФИТА И РОДСТВЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Баннов А.Г.

*Новосибирский государственный технический университет,
Механико-технологический факультет*

Современные углеродные материалы широко используются в химической технологии, нефтепереработке и нефтехимической промышленности. В то же время существует значительная потребность разработки новых графитоподобных и графеноподобных материалов для прикладных применений [1-3]. Оксид графита и его производные в силу особенностей строения могут применяться для создания суперконденсаторов [1, 2], сорбции вредных органических соединений из жидких и

газовых сред [4], для создания газовых сенсоров и других [5]. Оксид графита обладает высоким содержанием функциональных групп на своей поверхности, что усиливает их хемосорбционные свойства, но в то же время обладает низкой удельной поверхностью, что не позволяет в полной мере реализовать хорошие сорбционные характеристики. Достаточно важной научной и технологической проблемой является получение таких производных оксидов графита, которые бы превосходили исходный материал по текстурным характеристиками, но в некотором роде сохраняли функциональные группы на своей поверхности. Помимо вышесказанного важно, чтобы процессы были масштабируемыми и энергосберегающими. К числу таких материалов относят восстановленный оксид графита и графитовые нанопластины.

Данная работа посвящена нахождению взаимосвязей между синтезом, свойствами и применением оксида графита и родственных материалов (восстановленный оксид графита, графитовые нанопластины). В качестве перспективных приложений рассматривали суперконденсаторы, полимерные композиты и газовые сенсоры.

Следует отметить, что разработка новых закономерностей в области создания графитоподобных материалов позволит существенно расширить спектр их применений и достичь новых функциональных характеристик.

Благодарности

Работа выполнена поддержке стипендии Президента РФ СП-547.2018.1.

Список литературы

1. Synthesis and studies of properties of graphite oxide and thermally expanded graphite / A. G. Bannov, A. A. Timofeeva, V. V. Shinkarev, K. D. Dyukova, A. V. Ukhina, E. A. Maksimovskii, S. I. Yusin // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. - 2014. - Vol. 50, iss. 2. - P. 183-190.
2. Chemical treatment of graphite nanoplatelets and their use in supercapacitors / A. A. Shibaev, S. I. Yusin, E. A. Maksimovskii, A. V. Ukhina, A. G. Bannov // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2016. - Vol. 89, iss. 5. - P. 739-745.
3. Studies of ultrasonication of exfoliated graphite / A. A. Shibaev, L. I. Mal'Tsev, V. M. Petrov, E. A. Maksimovskii, A. V. Ukhina, I. Y. Prosanov, M. V. Popov, A. G. Bannov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. - 2017. - Vol. 53, iss. 2. - P. 261-267
4. High-performance ammonia gas sensors based on plasma treated carbon nanostructures / A. G. Bannov, O. Jasek, A. Manakhov, M. Marik, D. Necas, L. Zajickova // IEEE Sensors Journal. - 2017. - Vol. 17, iss. 1. - P. 1964-1970.
Investigation of ammonia gas sensing properties of graphite oxide / A. G. Bannov, J. Prasek, O. Jasek, A. A. Shibaev, L. Zajickova // Procedia Engineering. - 2016. - Vol. 168. - P. 231-23

EFFECT OF OXIDE SURFACE MODIFICATION ON THE TRANSPORT PROPERTIES OF COMPOSITES $(C_4H_9)_4NBF_4$ -OXIDE

A.A. Iskakova¹, D.V. Dunaev², A.S. Ulihin¹, N.F. Uvarov^{1,2,3}

1 Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

2 Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia

3 Novosibirsk State Technical University, 630071, Novosibirsk, Russia

anastasiya.shev@gmail.com

It is known [1] that tetrabutylammonium salt $(C_4H_9)_4NBF_4$ has an ionic conductivity about 10^{-9} - 10^{-6} S/cm in the temperature range 60-160°C. Composite systems based on this salt may be promising solid electrolytes with conductivity occurring via anions. To date there are no data in literature concerning composite solid electrolytes based on this salt. It is known that adhesion between the components is necessary for formation of good interface contact and increase in the conductivity. The goal of this work was to prepare composite solid electrolytes $(C_4H_9)_4NBF_4 - A$, where A is highly dispersed oxide additives with pure and modified surface and investigate the influence of the surface modification on physical properties of the electrolytes including ionic conductivity.

Composites were prepared by mechanical mixing of the components followed by heating up to the melting temperature of the salt. The thermodynamic and structural properties of ionic salts in the obtained composites have been studied. To study the dependence of transport properties on surface modification, pure and surface-modified oxides were used as an oxide additive. Surface oxides were modified with aliphatic

groups by treatment with substituted silanes $R_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (R - vinyl groups). The modification resulted in a significant change in the melting enthalpy of the salt.

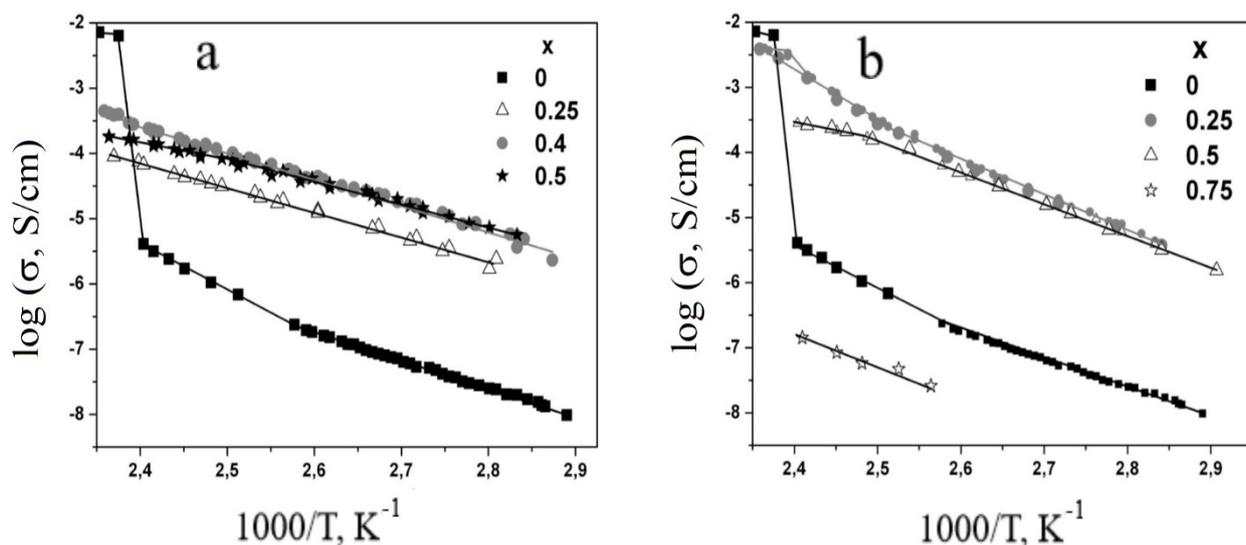


Fig. 1. Temperature dependences of conductivity for $(1-x)(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ composites with untreated (a) and surface-modified alumina (b).

It was shown (Fig. 1) that addition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with the specific surface area of $200 \text{ m}^2/\text{g}$ leads to increase of the conductivity up to $\sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ at 150°C . The surface modification of alumina resulted in further conductivity increase up to $\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 150°C . Thus it was clearly shown that the surface modification opens new ways to improve performance of composite solid electrolytes based on organic salts.

Reference

[1] Uvarov, N.F., Iskakova, A.A., Bulina, N.V., Gerasimov, K.B., Slobodyuk, A.B., Kavun, V.Y. Ion conductivity of the plastic phase of the organic salt $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{BF}_4$. Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. - Volume 51. – Pages: 491-494.

This study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant nos. 16-33- 60188).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА СИНТЕЗИРУЕМОГО КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ СМЕСИ ПРОПАНА И БУТАНА

Попов М.В.¹, Ширококова М.С.¹, Кувшинов Г.Г.²

¹*Новосибирский государственный технический университет, Механико-технологический факультет*

²*Сочинский государственный университет*

Нановолокнистый углерод (НВУ) находит широкое применение в катализе в качестве носителя катализаторов [1], для изготовления электродов, электродного материала для конденсаторов [2] и чувствительного материала в газовых сенсорах, в качестве функциональной добавки к полимерам, позволяющей придать им электропроводность и диэлектрическую проницаемость [3]. На сегодняшний день медицина и энергетика так же являются перспективными развивающимися отраслями применения НВУ.

Перспективным способом получения НВУ на сегодняшний день является каталитическое разложение легких углеводородов, таких как метан, пропан, бутан и их смесей (СПБТ):



В результате образуется водород высокой степени чистоты с небольшими примесями непрореагировавших углеводородов, что позволяет использовать его в качестве экологически чистого топлива, а так же целевой продукт - нановолокнистый углерод. В настоящий момент ведутся исследования по увеличению срока жизни катализатора, и, как следствие, повышению выхода НВУ.

Спрогнозировать применение полученного НВУ можно благодаря его качественным характеристикам, таким как удельная поверхность, пористость и размеры пор. Целью данной работы было выявление зависимости наличия микропор и площади их поверхности от параметров проводимой реакции, таких как состав катализатора и давление в системе.

Эксперименты по получению НВУ проводились в проточной каталитической установке Autoclave Engineers BTRS-Jn, при постоянном расходе газа и температуре. Катализаторы представляли собой смесь активного компонента (никеля) с различными добавками, такими как медь, кобальт и железо. Исследования поверхностей НВУ проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью установки Quantachrome NOVA 1000e.

В результате исследований были получены данные приведенные в таблице 1.

Таблица 1- Структурные характеристики НВУ полученного в результате реакций

Состав катализатора	Давление в системе, атм.	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Отношение площади микропор к общей площади поверхности	Отношение объема микропор к общему объему пор
82Ni-8Cu-10Al ₂ O ₃	1	32,3	0,19	0	0
	3	63,58	0,1541	0	0
	5	46,74	0,11	0	0
70Ni-20Cu-10 Al ₂ O ₃	1	155,3	0,35	2,82	1,14
	3	153,9	0,339	6,46	2,86
	5	149,3	0,243	18,29	7

Таблица 1- Структурные характеристики НВУ полученного в результате реакций. Продолжение.

Состав катализатора	Давление в системе, атм.	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Отношение площади микропор к общей площади поверхности	Отношение объема микропор к общему объему пор
50Ni-40Cu-10SiO ₂	0,5	173,8	0,544	3,61	1,26
	1	212,3	0,46	12,34	3,13
	5	240,5	0,275	37,10	16,40
70Ni-20Co-10SiO ₂	1	36,78	0,1785	0	0
50Ni-40Co-10SiO ₂	1	50,77	0,2	1,42	0,57
	5	97,37	0,23	8,82	1,60
70Ni-20Fe-10SiO ₂	1	36,28	0,1914	9,78	1,04
50Ni-40Fe-10SiO ₂	5	123,8	0,386	9,89	1,33
90Ni-10Al ₂ O ₃	1	73,75	0,5	3,49	0,24
	5	95,49	0,15	16,57	4,60
	1	194,7	0,374	28,78	11,52

Исследования показали, что не зависимо от состава катализатора увеличение давления в системе дает продукт с большей удельной поверхностью. Из приведенных данных видно, что при наличии в катализаторе небольших количеств меди и кобальта микропоры не образуются, вне зависимости от давления в системе. Во всех остальных случаях, пористость НВУ растет с увеличением массовой доли меди, железа или кобальта, а так же с повышением давления в системе. Аналогичный эффект наблюдался и на катализаторе, содержащем в качестве активного компонента только никель, – увеличение числа пор с повышением давления.

Следовательно, можно сделать следующие выводы: присутствие в катализаторе небольших количеств меди и кобальта позволяет получать НВУ не содержащий микропор; увеличение массовой доли добавки к активному компоненту позволяет получить НВУ с более развитой пористой поверхностью по сравнению с реакцией, проводимой на катализаторе, содержащем меньше активной добавки; повышение давления в системе ведет к повышению площади и объема микропор относительно общей площади поверхности и общего объема пор НВУ, соответственно.

Список литературы

1. М. В. Архипова, М. С. Тошевикова, М. В. Попов, Г. Г. Кувшинов /Разработка и исследование катализаторов для каталитического разложения легких углеводородов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (Реактив–2016) : 30 междунар. науч.-техн. конф., посвящ. памяти академика АН Респ. Башкортостан Рахманкулова Д. Л. – 2016. – С. 102-103
2. М. С. Тошевикова, М. В. Попов, А. Г. Баннов, С. И. Юсин ; науч. рук. М. В. Попов /Разработка и исследование свойств пористых углеродных материалов для суперконденсаторов // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы 18 междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. проф. Л. П. Кулёва. – 2017. – С. 99-100
3. А. Г. Баннов, Г. Г. Кувшинов / Изучение электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композиционных материалов с добавлением углеродных нановолокон // Материаловедение. – 2011. – № 10. – С. 47–51.
4. Kuvshinov G.G., Parmon V.N., Sadykov V.A., Sobyenin V.A. New catalysts and catalytic processes to produce hydrogen and syngas from natural gas and other light hydrocarbons// Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. Vol. 119. – P. 677

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСАЛАТОВИСМУТАТ(III) АММОНИЯ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Фазылбекова Д. Э.¹, Тимакова Е. В.²

¹Новосибирский государственный технический университет, Механико-технологический факультет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Известны соединения висмута с анионом щавелевой кислоты следующих составов: основной оксалат висмута $BiOHC_2O_4$, октагидрат оксалата висмута $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$, гексагидрат оксалата висмута $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$. Эти соединения получаются при взаимодействии щавелевой кислоты с различными висмутсодержащими соединениями: азотнокислые и хлорнокислые растворы, гидроксидом $BiO(OH)$, раствором нитрата висмута в маннитоле, карбонатом висмута $(BiO)_2CO_3$ и средним нитратом висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Основной оксалат висмута состава $BiC_2O_4(OH)$ получается осаждением из азотнокислых растворов при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту (n) равному 1 и температуре процесса 30–80 °С. Гексагидрат оксалата висмута $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ осаждается из азотнокислых растворов при высоких молярных отношениях ($n > 4$) и температуре не менее 60 °С. Октагидрат оксалата висмута состава $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 8H_2O$ осаждается из азотнокислых растворов при температуре 80 °С и $n = 2$. Показано, что на морфологию полученных продуктов существенное влияние оказывает среда минеральной кислоты, равновесная кислотность раствора и температура процесса. Оксалаты висмута представляют собой неорганические соединения, с формулой $Bi_2(C_2O_4)_3$, в составе которых присутствуют щавелевая кислота и соль висмута. Оксалаты висмута – это бесцветные кристаллы, которые не растворяются в воде. Получают их действием щавелевой кислоты на подкисленный раствор нитрата висмута. Оксалаты висмута, также как и оксалаты переходных металлов, являются хорошими прекурсорами для получения мелкокристаллических порошков оксида висмута. Это в первую очередь связано с выделением в случае термоллиза только газообразных окислов углерода и воды, а также легкостью синтеза оксалатов. На основе соединений висмута разработаны антисептические и заживляющие средства, включая всем известную мазь Вишневского.

Кроме того, в последнее время на её основе разрабатывается ряд противоопухолевых препаратов для лечения онкологических заболеваний. Имеется множество разнообразных способов синтеза оксалата висмута, об этом свидетельствуют научные работы профессоров и ученых не только стран ближнего, но и дальнего зарубежья. Смешанные оксалаты аммония и переходных металлов используются для получения пористых оксидных материалов, диоксалатоввисмутат аммония также перспективен в плане получения его высокопористых оксидов. Соединение $NH_4[Bi(C_2O_4)_2] \times 3H_2O$ представляет собой белый порошок. Получается путем осаждения из хлорнокислых и азотнокислых растворов при температуре 23-60 °С. Что касается смешанных оксалатов висмута, то нам известны способы получения и условия проведения реакций данных соединений: $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \times xH_2O$, $K[Bi(C_2O_4)_2] \times 5H_2O$, $Li[Bi(C_2O_4)_2] \times 5H_2O$, $NH_4[Bi(C_2O_4)_2] \times 5H_2O$. Исследования показали, что в литературе имеются необоснованные данные и условия о синтезе как простых, так и смешанных оксалатов висмута. При этом они находят широкое применение в качестве прекурсоров для получения различных составляющих оксида висмута и смешанных оксидных материалов.

В качестве исходных растворов, содержащих катионы висмута, на практике рассматриваются хлорнокислые и азотнокислые висмутсодержащие растворы. Поскольку в реакции с хлорнокислыми растворами не происходит образования чистого диоксалатоввисмутат (III) аммония, то такие растворы используются в качестве «модельных» систем при изучении составов солей висмута при осаждении из растворов. Хлорнокислые растворы отличаются высокой стоимостью, по сравнению с азотнокислыми растворами, которые используются для получения промышленных висмутсодержащих растворов. Поэтому, в данном методе будет акцентироваться внимание на азотнокислых висмутсодержащих растворах. Условия синтеза с азотнокислыми растворами (см. табл. 1): комнатная температура (23 °С), молярное отношение оксалата аммония $n = 2,3,4$ на $1M Bi^{3+}$. К концентрированному водному раствору оксалата аммония добавляли 2.5, 3.75 и 5 мл азотнокислого раствора висмута, смесь раствора перемешивали в течение 1 часа, с помощью вертикальной лопастной мешалки. Осадок фильтровали с помощью водоструйного насоса и сушили на воздухе. Измеряли объем водной фазы, с помощью рН-метра измерили $pH=4.16, 3.2, 1.22$, показывает, что это очень кислая среда. Определяли содержание висмута в растворе. Закончив расчет, степень осаждения висмута в осадок равна 99, 9 %. Исследования по осаждению висмута из азотнокислых растворов показали, что получено соединение $(NH_4)Bi(C_2O_4)_2$.

3H₂O (рисунок 1.1). Проводив синтез в тех же условиях, меняя n (оксалат-ионов) =1.5 и добавляя 7,5 мл азотнокислого раствора висмута, получили BiOH(C₂O₄) и примесь (NH₄)Bi(C₂O₄)₂ · 3H₂O. При n=1 и добавляя 10 мл азотнокислого раствора висмута, получили BiOH(C₂O₄).

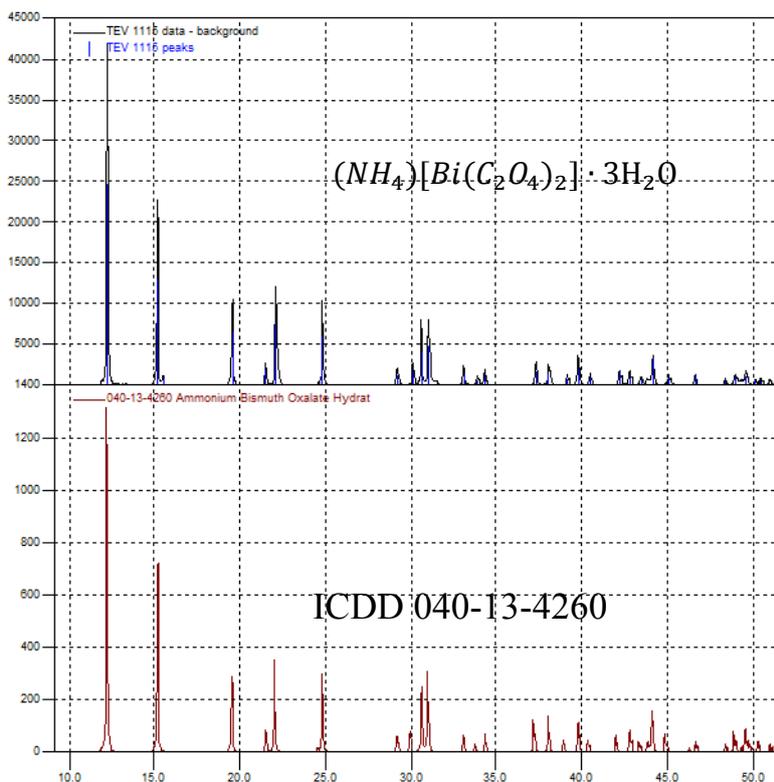


Рисунок 1.1. Дифрактограмма продукта осаждения тригидрат диоксалатовисмутат(III) аммония состава (NH₄)Bi(C₂O₄)₂ · 3H₂O из азотнокислых растворов висмута при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту равному 4 и температуре процесса 23 °С

Таблица 1 - Осаждение диоксалатовисмутат (III) аммония осаждением из растворов минеральных кислот при T=23 °С в составе 75 мл H₂O с 3.2 г (NH₄)₂(C₂O₄)₂ · H₂O

n	5,656 М Хлорнокислые растворы			2,234 М Азотнокислые растворы		
	pH (методы)		РФА-продукт	pH (методы)		РФА-продукт
	практ./расчет. (универс. инд. бумага)	потенциометр. (рН-метр)		практ./расчет. (универс. инд. бумага)	потенциометр. (рН-метр)	
1	+4 мл Bi(HClO ₄)		TEV1131	+10 мл p-ра Bi ³⁺		TEV1129
	R(Bi)≈99.9 % pH=6-7	pH=6.1	BiOH(C ₂ O ₄)	R(Bi)≈99.9 % [H ⁺]=0.355 М pH=0.45	pH=0.5	BiOH(C ₂ O ₄)
1,5	+3.5 мл Bi(HClO ₄)		TEV1101	+7.5 мл p-ра Bi ³⁺		TEV1137
	R(Bi)≈99.9 % pH=6-7	pH=6.1	BiOH(C ₂ O ₄)	R(Bi)≈99.9 % [H ⁺]=0.21 М pH=0.7	pH=0.7	BiOH(C ₂ O ₄) и примесь (NH ₄)Bi(C ₂ O ₄) ₂ · 3H ₂ O
2	+2 мл Bi(HClO ₄)		TEV1132	+5 мл p-ра Bi ³⁺		TEV1115
	R(Bi)≈99.9 % pH=6-7	pH=6.2	BiOH(C ₂ O ₄)	[H ⁺]=0.06 М pH=1,22	pH=1.22	(NH ₄)Bi(C ₂ O ₄) ₂ · 3H ₂ O
3	+1.5 мл Bi(HClO ₄)		TEV1138	+3.75 мл p-ра Bi ³⁺		TEV1102
	R(Bi)≈99.9 % pH=6-7	pH=6.2	рефл. BiOH(C ₂ O ₄) и (NH ₄)Bi(C ₂ O ₄) ₂ · 3H ₂ O PA	R(Bi)≈99.9 % pH=3,2	pH=3,2	(NH ₄)Bi(C ₂ O ₄) ₂ · 3H ₂ O
4	+1 мл Bi(HClO ₄)		TEV1133	+2.5 мл p-ра Bi ³⁺		TEV1130
	R(Bi)≈99.9 % pH=6-7	pH=6.3	(NH ₄)Bi(C ₂ O ₄) ₂ · 3H ₂ O PA	R(Bi)≈99.9 % pH=5-6 (инд. бумага)	pH=4,16	(NH ₄)Bi(C ₂ O ₄) ₂ · 3H ₂ O

Исследования показали, что из хлорнокислых растворов висмута продукт осаждения в виде рентгеноаморфного тригидрат диоксалатовисмутат(III) аммония состава $(\text{NH}_4)\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, рентгеноаморфного $(\text{NH}_4)\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и рефл. $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$, основного оксалата висмута состава $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$. В чистом виде $(\text{NH}_4)\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ из хлорнокислых растворов не осаждается. В случае азотнокислых растворов возможно осаждение тригидрат диоксалатовисмутат(III) аммония состава $(\text{NH}_4)\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$ и примесь $(\text{NH}_4)\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{BiOH}(\text{C}_2\text{O}_4)$.

Подведен итог, что лучше использовать азотнокислые растворы висмута, во-первых: дешевле хлорнокислых растворов висмута, во-вторых: получается чистое соединение тригидрат диоксалатовисмутат(III) аммония $(\text{NH}_4)\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Список литературы

1. Никольский, Б.П. Справочник химика [Электронный ресурс] / Б.П. Никольский // Химия. – 1971. – Т. 2. – №3. – С.1168. – Режим доступа: <http://www.twirpx.com/file/136048/>. – (Дата обращения: 20.11.2017).
2. L'vov B. V. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of nickel, manganese, silver, mercury and lead oxalates / B. V. L'vov // *Thermochimica Acta*. – 2000. – Vol. 364. – P. 99–109.
3. Харкевич Д. А. Фармакология : учебник для вузов. Десятое издание / Д. А. Харкевич. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 908 с.
4. Skramovsky St. Etude des complexes oxaliques de bismuth // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 1934. – Vol. 6. – P. 145–162.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ КАРРАГИНАН- ХИТОЗАН

Нусип Б., Рахматуллаева Д., Ибрашова Д.

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан
Оспанова А.К.
nussip.b@gmail.com*

Одной из актуальных задач современной химии и медицины является создание новых композитных материалов с широким спектром биологической активности и минимальным побочным действием. Особый интерес представляют полиэлектролитные комплексы (ПЭК) на основе каррагинана и хитозана, благодаря их биоразлагаемости, доступности и разнообразной биологической активности составляющих их компонентов. Поэтому изучение химико-биологических свойств этих полиэлектролитов позволит дополнить представление о механизме образования ПЭК и расширит возможности целенаправленного регулирования физико-химических и биологических свойств новых композитных материалов. Хитозан и каррагинан являются известными природными полисахаридами с набором интересных свойств как со стороны структуры, так биоактивных свойств. Оба они неточичны, биосовместимы и биоразлагаемы. Хитозан представляет собой катионный полиэлектролит, полученный деацетилированием хитина. Каррагинан представляет собой анионный полиэлектролит, извлеченный из красных водорослей. В связи с этим, между реагентами возможны кислотно-основные взаимодействия, что позволяет предположить их потенциальную способность образовывать тонкие нанослои на поверхности различных тел за счет электростатического взаимодействия. В связи с этим, были исследованы некоторые физико-химические характеристики двойной системы каррагинан – хитозан. В таблице представлены результаты определения pH и удельной электрической проводимости двойной системы при различных соотношениях компонентов с исходной концентрацией 10^{-3}M .

Таблица.1. Показатели pH и электропроводности в двойных системах каррагинан-хитозан

Каррагинан - Хитозан, мл	pH	χ ($\mu\text{s/cm}$)
0:10	3,26	377
1:9	3,25	350
2:8	3,35	324
3:7	3,35	302
4:6	3,42	287
5:5	3,46	268
6:4	3,50	236
7:3	3,57	202
8:2	3,66	168

9:1	3,84	126
10:0	6,14	20,8

Как показали экспериментальные данные (таблица, рисунок 1) в системах изменение рН не значительное, за исключением больших избытков каррагинана, как анионного полиэлектролита. На основании этих результатов можно предположить, что между реагентами изученных систем происходит чисто электростатическое взаимодействие с образованием полиэлектролитного комплекса. Как известно, подвижность макромолекулярных комплексов значительно ниже их низкомолекулярных аналогов, что подтверждено уменьшением электрической проводимости в двойной системе каррагинан – хитозан на рисунке 2.

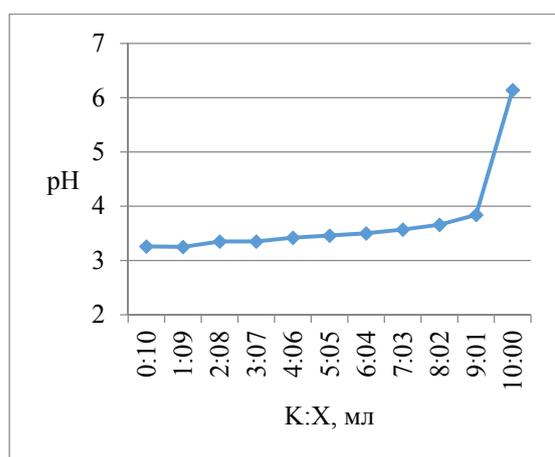


Рисунок 1 Зависимость рН от соотношении каррагинан-хитозан

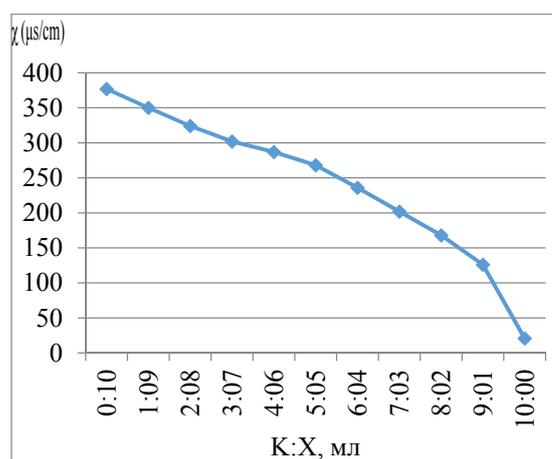


Рисунок 2 Зависимость электропроводности χ от соотношении каррагинан-хитозан

Сравнительный анализ электрической проводимости обоих полиэлектролитов показывает, что удельная электропроводность хитозана больше чем у каррагинана за счет подвижности аминогруппы NH_3^+ , которая составляет порядка 362 $\mu s/cm$. По мере увеличения в системе каррагинана электрическая проводимость уменьшается, что связано, вероятно, с электростатическим взаимодействием функциональных групп O_3SO^- каррагинана с аминогруппами хитозана. Надо отметить, что визуально никаких фазовых изменений в изученной двойной системе не наблюдается.

Таким образом, полученные результаты свидетельствует, что на основе противоположено заряженных полиэлектролитов каррагинан и хитозан в дальнейшем можно получить мультислой с антибактериальными свойствами. Сочетание физико-химических свойств каррагинана и хитозана с антибактериальными агентами различных биологически активных веществ, открывает широкие возможности использования полимерных матриц на основе каррагинана и хитозана в медицинской практике.

Работа выполнена по проекту МОН РК ГФ «Физико-химические основы получения многофункциональных биомедицинских материалов (нанопленок) с антибактериальными и противовоспалительными свойствами», 2018-2020 гг.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ИЗ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИХ ОКСИДОВ МАГНИЕМ

Удалова Т.А.^{1,2}, Восмериков С.В.², Григорьева Т.Ф.², Девяткина Е.Т.², Ляхов Н.З.²,

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

udalova@solid.nsc.ru

Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа показано, что механохимическое восстановление оксидов вольфрама и молибдена магнием

завершается к 8 минутам активации. Основными продуктами восстановления являются механокомпозиты W / MgO и (Mo / MgO). Определены условия кислотного отделения ультрадисперсных частиц вольфрама и молибдена из механокомпозитов.

Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена применяют при получении широкого спектра современных материалов (в том числе композиционных) с необходимыми физико-химическими характеристиками. Востребованы при изготовлении катализаторов, электродов аккумуляторов, топливных элементов, в фильтрах и адсорбентах; высокодисперсных систем с жидкой средой, компонентов твердо - фазного синтеза (снижение температуры взаимодействий в системах), добавок при спекании микропорошков различного состава; модифицировании полимерных матриц (повышение прочности, износостойкости, микротвердости) [1].

Методы получения высокодисперсных порошков металлов, такие как золь-гель-процесс, гидротермальный синтез, пиролиз полимеров, реакции в неводных растворах и различные варианты газофазного синтеза, электрохимический синтез, синтез в ударных волнах, плазмохимический и механосинтез хорошо известны [2]. Механохимический синтез (МХС) позволяет получать коммерчески полезные материалы, в том числе высокодисперсные порошки неорганических материалов монофазного состава с заданной стехиометрией. Процесс этот обладает экономическим потенциалом, поскольку отличается не только короткими временами синтеза, но и устранением целого ряда проблем, связанных с экологическим загрязнением окружающей среды.

Механостимулированные реакции восстановления оксидов металлов, с $E^{\circ}_{298}(Me^{n+}/Me) > 0(B)$, активными металлами с $E^{\circ}_{298}(Me_{акт}^{n+}/Me_{акт}) < -0,7(B)$, протекающие с большим экзотермическим эффектом могут быть проведены в процессе одной только механической активации [3, 4, 5]. Механическая активация твердых смесей приводит к одновременному измельчению вещества, ускорению массопереноса, увеличению площади контактной поверхности, деформационному перемешиванию компонентов смесей, соответственно, активации их механохимического взаимодействия и в конечном итоге формированию механокомпозита $(Me/(Me_{акт})_xO_y)$.

Для извлечения из механокомпозитов восстановленного металла (W, Mo), необходим выбор такого растворителя, который активно растворяет оксид активного металла и одновременно инертен по отношению к восстановленному высокодисперсному металлу. Из активных металлов наиболее перспективным является магний, поскольку обладает развитой технологией получения относительно дешевого и чистого металла, а его оксид при взаимодействии с соляной кислотой образует хорошо растворимое соединение $MgCl_2$ [6]. В тоже время вольфрам и молибден не взаимодействуют с соляной кислотой [].

В работе проведены исследования влияния условий механохимического восстановления (время активации, нагрузка, стехиометрия) оксидов вольфрама и молибдена магнием для формирования механокомпозитов W/MgO (Mo/MgO) (рис.1а и 1б, кривые 2-4) и последующего отделения высокодисперсных порошков вольфрама и молибдена от оксида магния из механокомпозитов (рис.1а и 1б, кривые 5).

Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа показано, что механохимическое восстановление оксидов вольфрама и молибдена магнием завершается к 8 минутам активации. Основными продуктами восстановления являются механокомпозиты W/MgO и (Mo/MgO).

Для отделения ультрадисперсных частиц вольфрама и молибдена от MgO исследована обработка механокомпозитов (Me/MgO) разбавленными растворами кислот (KO).

Полученные ультрадисперсные порошки вольфрама и молибдена состоят из агрегатов первичных частиц, почти сферической формы и размером ~50-100нм, которые входят в состав вторичных частиц-агрегатов с размерами от 0,2 до 10мкм.

Определены условия защиты высокодисперсных порошков вольфрама и молибдена от окисления. Дифрактограммы, форма и размеры частиц порошков не изменяются при хранении в обычных условиях в течение 1-2 месяцев.

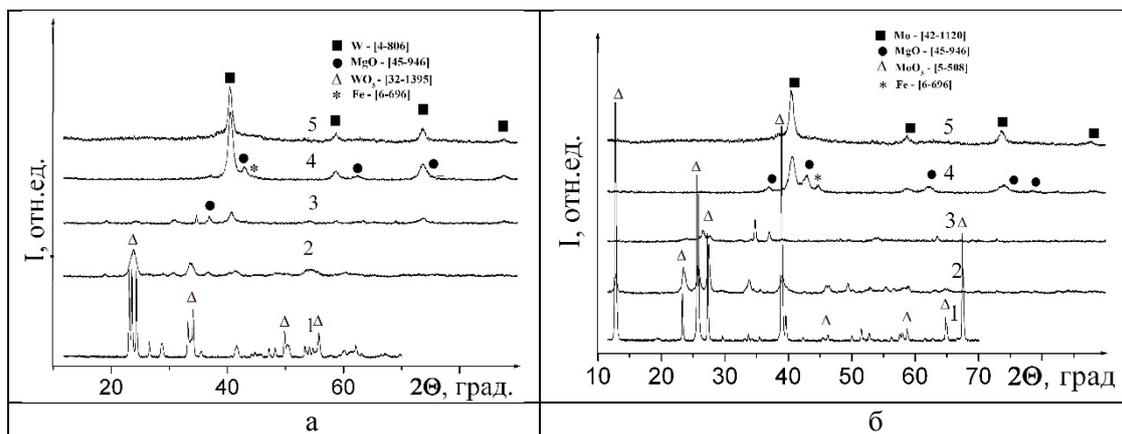


Рис. 1. Дифрактограммы: а - WO_3 , б - MoO_3 (кривые 1); механокомпозитов а – WO_3/Mg , б – MoO_3/Mg время механической активации - 1 мин (кривые 2), 4 мин (кривые 3), 8 мин (кривые 4); порошков после кислотной обработки а – W , б – Mo (кривые 5).

Список литературы

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии: монография / А. И. Gusev. – М. : изд-во ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416 р.
2. Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, И. И. Будко Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (ОБЗОР) ИЗВЕСТИЯ ВолгГТУ № 7(134) 2014 С. 5-44. Межвузовский сборник научных статей Издается с января 2004 г.
3. Schaffer G.B., McCormic P.G. Displacement reactions during mechanical alloying. Metall. Trans.A.1990.V. 21. P. 2789-2794/
4. Шевченко В.С. Исследование экзотермических механически стимулированных реакций в оксидно-сульфидных системах. Автореферат диссертации. Новосибирск, 2003.43с.
5. Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах./Отв. ред. Е.Г. Авакумов. Рос.акад.наук, Сиб. Отд-ние, Институт химии твердого тела и механохимии.– Новосибирск: Параллель, 2008.С.105-111.
6. Raschman P., Fedorčková A. “Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite” Hydrometallurgy, (2004). V. 71, P. 403-412.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0001).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КАРАЖЫРА»

Жумагул А. Ж.,

студентка инженерно-технологического факультета Государственного университета имени Шакарима города Семей, г.Семей, Республика Казахстан (zhumagalievna97@mail.ru)

Динжуманова Р. Т.,

научный руководитель, к.х.н., доцент кафедры химии и химических технологий Государственного университета имени Шакарима города Семей, г.Семей, Республика Казахстан (raushan.dinzhuma@mail.ru)

В настоящее время значимость каменных углей значительно возросло, что связано с истощением нефти, это предопределяет возможность его использования практически во всех отраслях народного хозяйства – от элементарной бытовой печи до космических аппаратов. Необходимы глубокие знания об особенностях химической структуры и реакционной способности органической составляющей углей и о роли минеральных компонентов при переработке и добыче угля. Возросший интерес к углям месторождения «Каражыра», из-за их высоких качеств, стимулирует к поиску новых инновационных методов использования угля. С этой целью нами были изучены следующие физико-химические характеристики углей месторождения Каражыра:

Влажность. По результатам анализа угли месторождения Каражыра в целом характеризуются небольшим содержанием влаги, в среднем она составляет 14,0 %.

Зольность – одна из важнейших, но вместе с тем самых изменчивых показателей качества угля. Среднее значение зольности по месторождению составило 19,8 %.

Выход летучих компонентов углей месторождения Каражыра характеризуется средним значением 47,0 % и зависит от количества в составе углей микрокомпонентов группы иниртениита, рост которых снижает выход летучих компонентов.

Угли месторождения Каражыра являются низкосернистыми, среднее содержание серы - 0,4%. Низкое содержание серы обычно характерно для высокозольного угля.

Элементный состав углей тесно связан с их физическими и технологическими свойствами [5]. Определение содержания серы, углерода, водорода, азота, кислорода и фосфора проводили на анализаторе Labsys Evo. Результаты технического анализа угля представлены в таблице 1, из которой следует, что исследуемый уголь отличается низкой зольностью и влажностью.

Таблица 1 - Качественные характеристики угля месторождения Каражыра

№	Показатели	Единица измерения	Индекс	Величина средняя
1	Влага	%	W	14,0
2	Зольность	%	A	19,8
3	Выход летучих веществ	%	V	47,0
4	Сера	%	S	0,4
5	Углерод	%	C	75,5
6	Водород	%	H	5,3
7	Азот	%	N	1,7
8	Кислород	%	O	16,8
9	Фосфор	%	P	0,04

Исследование качественного состава угольных образцов определяли по групповым полосам в ИК-спектрах, полученных с помощью спектрометра ИК-Фурье спектрофотометр Cary 660 FTIR. В ИК-спектрах исследуемого угля были идентифицированы полосы поглощения, характерные валентным колебаниям амидов, ароматических углеводородов, ароматических и арилалкильных эфиров, спиртовых гидроксидов.

Исследования угольных образцов месторождения «Каражыра» проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре Epsilon. Полученные данные представлены в таблице 2. В общем итоге по результатам анализа выявлено 16 элементов в составе угля.

Таблица 2 - Результаты анализа пробы угля месторождения Каражыра на РФА

№	Соединение	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Средняя величина	Единица измерения
1.	Mg	0.097	0.099	0.095	0.097	%
2.	Al	2.770	2.769	2.755	2.764	%
3.	Si	5.027	5.033	5.012	5.024	%
4.	P	0.432	0.437	0.439	0.436	%
5.	S	1.074	1.070	1.071	1.071	%
6.	Cl	0.445	0.444	0.444	0.444	%
7.	K	0.424	0.426	0.421	0.423	%
8.	Ca	2.235	2.234	2.229	2.232	%
9.	Ti	0.442	0.443	0.441	0.442	%
10.	V	0.021	0.021	0.021	0.021	%
11.	Cr	0.012	0.011	0.011	0.011	%
12.	Mn	0.007	0.006	0.007	0.006	%
13.	Fe	1.469	1.469	1.461	1.466	%
14.	Ni	0.017	0.017	0.017	0.017	%
15.	Cu	0.030	0.030	0.030	0.030	%
16.	Zn	0.008	0.008	0.008	0.008	%

Морфологию и размер частиц угля определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM 6390 LM JEOL. Результаты исследования представлены в таблице 3. Поверхность образца неоднородная с участками, характеризующимися плотной структурой и с пористой текстурой. На поверхности наблюдаются также кластеры микронного размера. Участки с

пористой текстурой имеют рифленую поверхность с открытыми щелевидными и туннелевидными выходами, образующими систему пор размером 2-10 мкм.

Таблица 3 - Результат анализа пробы методом СЭМ

№	Na	Al	Si	S	Fe	Единица измерения
Проба 1	2.18	3.39	4.94	49.08	40.42	%
Проба 2	2.19	3.53	5.09	49.36	39.84	%
Проба 3	2.06	3.59	5.20	48.91	40.24	%
Среднее значение	2.14	3.50	5.07	49.12	40.16	%

Термическую устойчивость образцов каменных углей месторождения «Каражыра» определяли на дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) DSC EVO 131 Setaram. На основании данных анализа, влага угля при температуре 126⁰С улетучивается, а затем при дальнейшем нагревании угля до 750⁰С структура его разрушается. В диапазоне от 50-75⁰С потеря массы угля составило 67%.

Теплота сгорания – важнейшая характеристика теплотехнических свойств. Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние Q_s , характеризует природный тип угля, степень его углефикации и вещественный состав. Низшая теплота сгорания рабочей массы угля Q_i , выражает количество тепла, которое может быть практически реализовано при сжигании и напрямую зависит от зольности и влажности угля. В среднем низшая теплота сгорания образцов угля составляет 4650 ккал/кг, при $A_a = 19,8\%$ и $W_a = 14,0\%$.

Таким образом, уголь месторождения Каражыра обладает сравнительно высокой теплотой сгорания, высоким выходом летучих соединений, отличается относительно низкой зольностью, небольшим содержанием серы и азота. Коэффициент размолосопособности угля, равный 1,06, свидетельствует о том, что это твердый уголь. Комплексом физических методов идентифицированы кислород- и азотсодержащие группы, ароматические соединения, наличие редкоземельных металлов. Следовательно, угли месторождения Каражыра являются не только хорошим энергетическим топливом, но и альтернативным источником сырья для химической промышленности, а возможность добывать его открытым способом делает его пригодным для использования во многих направлениях народного хозяйства, в частности, для получения новых функциональных материалов.

Список использованной литературы

1. Мурат Уали. Современные сюрпризы полигона. – В: Атомный мегапроект. // Новое поколение: газета. – 2015. – 27 ноября.
2. Юлия Чернявская. Радиацию – в топку // Мегаполис: газета. – 2010. – 27 декабря.
3. <http://novikovv.ru/too-karazhira-ltd/energiya-novich-prostranstv>.
4. Русьянова Н.Д. Углекислота. М.: Наука, 2003. - 316с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $LaPO_4$

Кенес К.М., Алдабергенов М.К.

КазНУ им. Аль-Фараби, kenges.qayrat@gmail.com

Фосфат лантана благодаря высокой температуре плавления [1], химической стойкости [2], теплофизическим [3] и термомеханическим свойствам [4] предлагают использовать в качестве огнеупорных материалов и в иммобилизации радиоактивных отходов. А также фосфаты лантана допированные разными ионами являются важными типами люминофоров благодаря их отличным характеристикам, которые интенсивно применяются во многих областях, таких как оптические панели дисплея, электронно-лучевые трубки и плазменные панели [5-10]. Хорошо известно, что уменьшение размера частиц в кристаллической системе может приводить к замечательным изменениям этих свойств, которые отличаются из-за высокого отношения поверхности к объему и эффекта квантового удержания наноразмерных материалов. [11]. Ортофосфат лантана существует в виде кристаллогидрата $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ с гексагональной структурой типа рабдофана [12] — *h-LaPO₄*, а также в виде безводного соединения с моноклинной структурой типа монацита — *m-LaPO₄*. Хотя для некоторых применений, в частности как фосфоров, практический интерес представляют как кристаллогидрат, так и безводный ортофосфат лантана [13, 14], наиболее широкое применение к настоящему времени имеют материалы на основе *m-LaPO₄* благодаря их устойчивости в области высоких температур.

В связи с перечисленными причинами актуальным является изучение процесса трансформации нанокристаллических порошков LaPO_4 со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита с целью определения условий получения нанокристаллических порошков $m\text{-LaPO}_4$ и материалов на их основе.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ при синтезе ортофосфата лантана (LaPO_4) использовались растворы нитрата лантана (х.ч.) и монозамещенного фосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ («чистый»). Раствор фосфата аммония при перемешивании добавлялся к раствору нитрата

лантана. Перемешивание осуществлялось в течение 30 мин, затем осадок отделялся центрифугированием, промывался дистиллированной водой и высушивался при 60°C в течение 12 ч. Осадок подвергался термо- обработке в режиме быстрый нагрев–изотермический обжиг в течение 1 ч–закалка при температурах от 100 до 1200°C с шагом 100° .

Обсуждение результатов

Данные рентгеновской дифрактометрии сосажденного ортофосфата лантана и образцов после термообработки в режиме быстрый нагрев–изотермический обжиг–закалка приведены на рис. 1. Анализ этих данных показывает, что образец после этапа сосаждения ортофосфата лантана наряду с фазой со структурой рабдофана содержит значительное количество аморфного вещества, присутствие которого проявляется в наличии аморфного галло на рентгеновской дифрактограмме. После термообработки аморфное галло уменьшается (рис. 1). В области температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается трансформация фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита. На рис. 2 приведены результаты количественного рентгенофазового анализа превращений в образцах и изменений в размерах кристаллитов в зависимости от температуры их изотермической обработки. Следует отметить, что если с увеличением температуры обработки доля кристаллической фазы — $h\text{-LaPO}_4$ (до температуры 500°C) и $m\text{-LaPO}_4$ (от 600°C и выше) — монотонно растет (рис. 2, а), то изменение средних размеров кристаллитов имеет более сложный характер (рис. 2, б). Следует отметить, что, как можно заключить на основании анализа данных, приведенных на рис. 2, около 80% ортофосфата лантана переходит в кристаллические фазы $h\text{-LaPO}_4$ и $m\text{-LaPO}_4$ без увеличения размеров кристаллитов, т. е. вследствие процесса зародышеобразования, а не роста кристаллов новой фазы, и только 20% аморфной фазы трансформируется в $m\text{-LaPO}_4$ с увеличением размеров его кристаллитов.

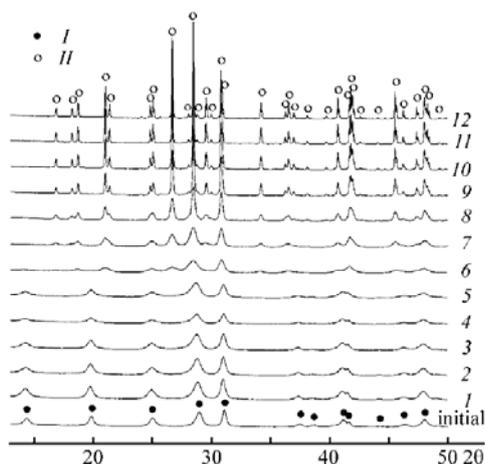


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного образца ортофосфата лантана и образцов, термообработанных при температурах от 100 до 1200°C . T ($^\circ\text{C}$): 1 — 100 , 2 — 200 , 3 — 300 , 4 — 400 , 5 — 500 , 6 — 600 , 7 — 700 , 8 — 800 , 9 — 900 , 10 — 1000 , 11 — 1100 , 12 — 1200 . I — фаза LaPO_4 со структурой рабдофана (PDF 4-635), II — фаза LaPO_4 со структурой монацита (PDF 32-493). 2θ — угол Брэгга (град);

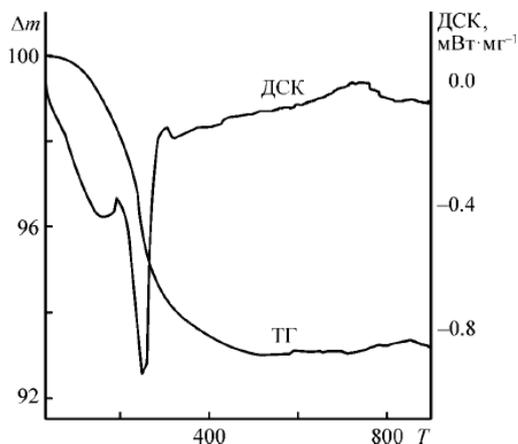


Рис. 3. Синхронный термический анализ сосажденного ортофосфата лантана. m — потеря массы (%), T — температура ($^\circ\text{C}$).

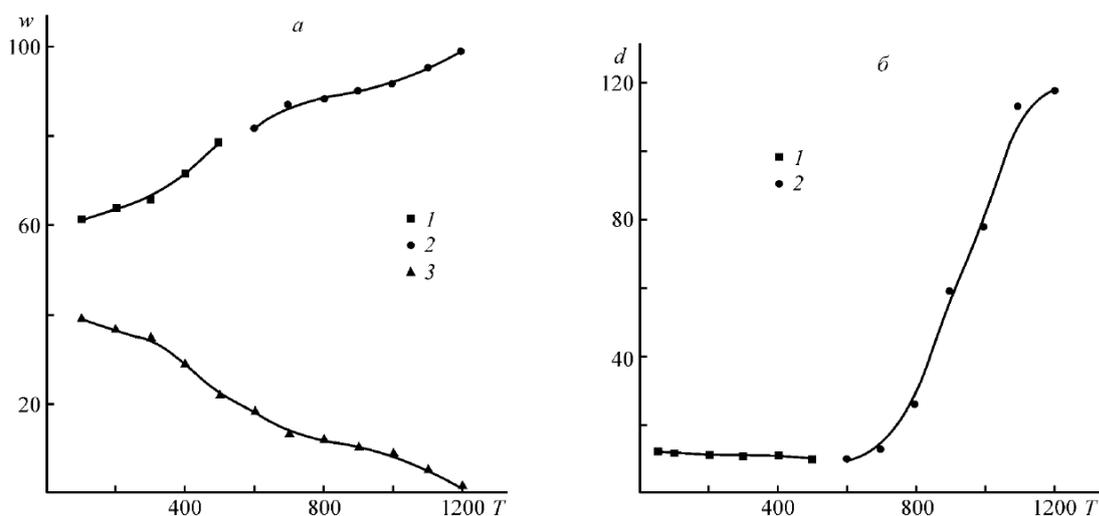


Рис. 2. Зависимость соотношения фаз w (%) (а) и размера кристаллитов d (нм) (б) от температуры термообработки T (°C). 1 — фаза LaPO₄ со структурой рабдофана, 2 — фаза LaPO₄ со структурой монацита, 3 — аморфная фаза.

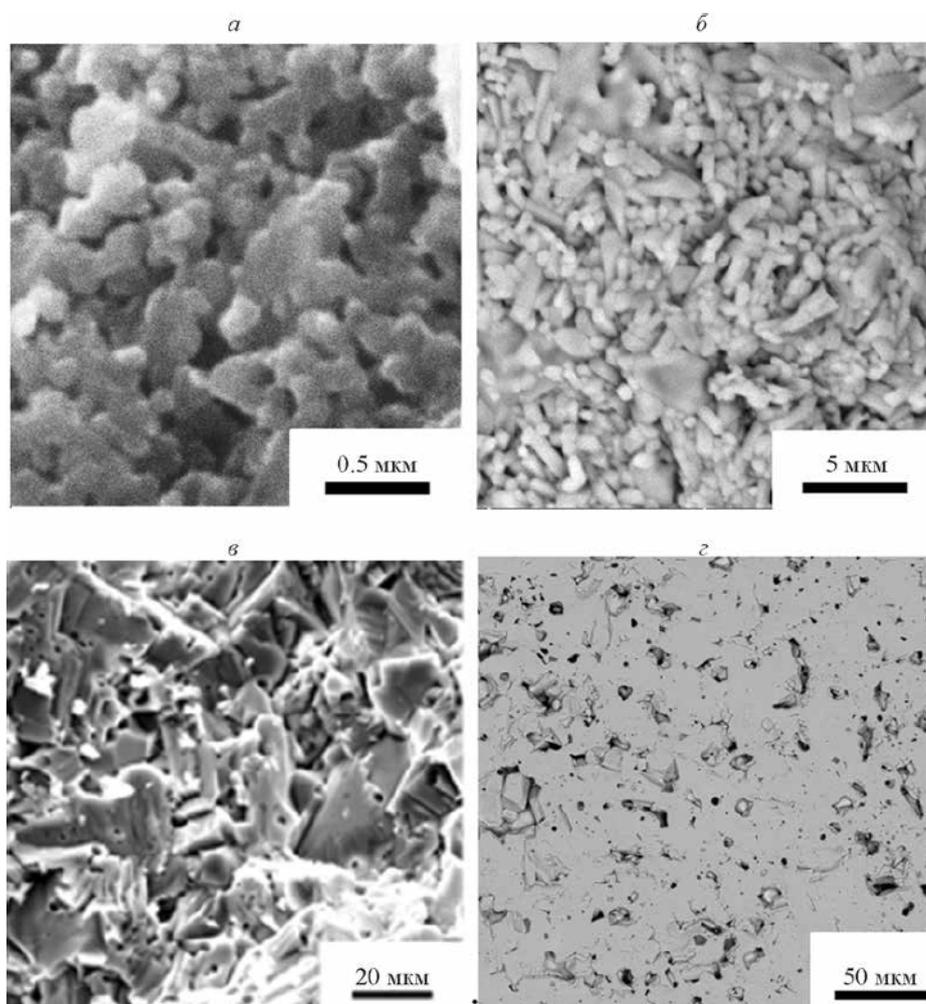


Рис. 4. Микроструктура образцов, спеченных при разных температурах. а — 900°С, скол; б — 1100°С, скол; в — 1300°С, скол; г — 1500°С, аншлиф.

Таким образом, до температуры 600°С процесс формирования нанокристаллов LaPO₄ со структурой как рабдофана, так и монацита протекает по механизму зародышеобразования, и только после 700°С активизируется процесс роста кристаллов. Анализ результатов синхронного термического анализа (ДСК/ТГ) показывает (рис. 3), что если потеря массы образцом и соответствующие этим

процессам эндотермические эффекты на кривой ДСК заканчиваются при 500°C, то экзотермический эффект наблюдается в области температур 600–800°C. Обобщая полученные результаты, можно заключить, что трансформация фазы со структурой рабдофана в структуру монацита инициируется выделением воды из структуры, однако некоторое время безводный *h*-LaPO₄ сохраняет свою структуру, оставаясь в метастабильном состоянии, что связано, по-видимому, с тем, что трансформация *h* → *m*-LaPO₄ сопряжена со значительными структурными изменениями [15].

Потенциальная перспективность использования керамики на основе *m*-LaPO₄ инициировала изучение процесса спекания нанопорошков ортофосфата лантана. В связи с тем что, как было показано, переход нанокристаллических порошков на основе *h*-LaPO₄ в *m*-LaPO₄ наблюдается при температурах около 600°C и при этом размеры кристаллитов остаются приблизительно на одном уровне до температуры 700°C, порошки до спекания подвергали обжигу при 700°C в течение 1 ч. После этого образцы прессовали и спекали при температурах 900, 1100, 1300 и 1500°C. После спекания анализировались изменения в микроструктуре, плотности, пористости, размерах пор, зерен и кристаллитов в зависимости от температуры спекания.

Для анализа изменений в микроструктуре материалов после спекания при различных температурах исследовались данные сканирующей электронной микроскопии. Размеры зерен определялись по анализу микрофотографий сколов образцов (рис. 4, *a–e*), а пористость — по соотношению долей темных (поры) и светлых (твердая фаза) полей на аншлифах фрагментов образцов, вырезанных вдоль и поперек оси двухстороннего прессования (рис. 4, *z*).

Спекание при 900°C приводит к формированию неограниченных агрегатов кристаллитов (рис. 4, *a*) субмикрометровых размеров. При этом сами кристаллиты увеличиваются до ~ 60 нм. Общая пористость образцов после спекания при 900°C находится в области 30%, как по данным анализа микрофотографий, так и рассчитанная по данным о величине кажущейся и истинной (рентгеновской) плотности. Увеличение температуры спекания до 1100°C приводит к увеличению как размеров зерен до микрометровых размеров, так и средних размеров кристаллитов до значений ~90 нм. При этом зерна LaPO₄, представляющие собой спеченные агрегаты кристаллитов, не имеют четко выраженной огранки. Следует отметить, что значительное завышение пористости по данным анализа микрофотографий у этого образца по сравнению с результатами, полученными из анализа соотношения кажущейся и истинной плотности, по-видимому, определяется малой прочностью межзеренных связей, приводящей к выкрашиванию части зерен при подготовке аншлифов. Важно отметить, что значения пористости, определенной по данным электронной микроскопии анализом микрофотографий аншлифов вырезанных как параллельно, так и перпендикулярно оси прессования, различаются незначительно. Таким образом, можно считать, что спеченный материал на основе *m*-LaPO₄ имеет изотропную пористую структуру.

Выводы

Показано, что при соосаждении LaPO₄ формируются аморфная фаза и нанокристаллический *h*-LaPO₄ с размером кристаллитов около 10 нм. Термообработка при температурах до 500°C приводит к кристаллизации аморфной фазы с образованием нанокристаллов ортофосфата лантана со структурой рабдофана, средний размер которых варьируется на уровне 8–12 нм. Определена температура трансформации нанокристаллов *h*-LaPO₄ в фазу со структурой монацита, составляющая 520–540°C. Показано, что эта трансформация инициируется потерей кристаллогидратной воды наночастицами со структурой рабдофана и не приводит к какому-либо заметному изменению средних размеров кристаллитов.

Определены технологические режимы получения нанопорошков безводного ортофосфата лантана со структурой монацита с размером кристаллитов около 10 нм и их спекания с получением плотной керамики, не содержащей открытых пор и, следовательно, потенциально перспективной для применения в качестве матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов.

Список литературы

- [1] Hikichi Y., Nomura T. // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. N 10. P. 252–253.
- [2] Ananthapadmanabhan P. V., Sreekumar K. P., Thiagarajan T. K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 113. N 1. P. 417–421.
- [3] Gavrichev K. S., Ryumin M. A., Tyurin A. V. et al. // J. Thermal Analys. Calorimetry. 2010. V 102. N 2. P. 809– 811.
- [4] Bryukhanova K. I., Nikiforova G. E., Gavrichev K. S. // Nanosystems: Phys., Chem., Mathemat. 2016. V. 7. N 3. P. 451–458.
- [5] C.R. Ronda, J. Lumin. 72–74 (1997) 49.
- [6] U. Rambabu, D.P. Amalnerkar, B.B. Kale, S. Buddhuduc, Mater. Chem. Phys. 70 (2001) 1.
- [7] U. Rambabu, N.R. Munirathnam, T.L. Prakash, S. Buddhudu, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 160.

- [8] Y.C. Kang, E.J. Kim, D.Y. Lee, H.D. Park, J. Alloys Compd. 347 (2002) 266.
[9] I.W. Lenggoro, B. Xia, H. Mizushima, K. Okuyama, N. Kijima, Mater. Lett. 50 (2001) 92.
[10] S. Buddhudu, C.H. Kam, S.L. Ng, Y.L. Lam, B.S. Ooi, Y. Zhou, K.S. Wong, U. Rambabu, Mater. Sci. Eng. B 72 (2000) 27.
[11] Lixin Yu, Hongwei Song, Shaozhe Lu, Zhongxin Liu, Linmei Yang, and Xiangui Kong, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 16697-16702
[12] Mooney R. C. L. // Acta Crystallogr. 1950. V. 3. N 5. P. 337–340.
[13] Buissette V., Moreau M., Gacoin T. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. N 19. P. 3767–3773.
[14] Yang M., You H., Liang Y. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 603–608.
[15] Jonasson R. G., Vance E. R. // Thermochim. A

УДК.691.4:628.3

СТОЛБЧАТЫЕ ГЛИНЫ КАК НОВЫЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ОТ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СТОЧНЫХ ВОД

М.С. Калмаханова¹, Б.К. Масалимова¹, А. Нурлыбаева¹
¹Таразский Государственный Университет им М.Х.Дулати

Вода играет важную роль в формировании экосистемы – это фундамент, образующий среду обитания микроорганизмов, растений, животного мира и человека. Постоянное развитие технологических процессов усугубляет проблему загрязненности, оно приводит к существенному изменению состава стоков, что вызывает необходимость в разработке новых и усовершенствованию существующих методик очистки. Эффективные и недорогие сорбенты всегда востребованы в промышленности и хозяйственной деятельности. Для этого были исследованы физико-химическими методами образцы глины Каратауского и Акжарского месторождений Жамбылской области. Разработаны методики о приготовлении столбчатых глин, модифицированные переходными металлами для очистки сточных вод и были исследованы удаление органического компонента 4-нитрофенола которые является основным компонентом лекарства парацетамола.

Ключевые слова: сорбенты, катализатор, природные глины, столбчатые глины, сточные воды.

Под загрязнением водных ресурсов понимают любые изменения физических, химических и биологических свойств воды в водоемах в связи со сбросом в них жидких, твердых и газообразных веществ, которые причиняют или могут создать неудобства, делая воду данных водоемов опасной для использования, нанося ущерб народному хозяйству, здоровью и безопасности населения. Повышенное внимание к проблемам окружающей среды начинает все больше определять необходимость создания материалов с заданными свойствами и разработки рациональной технологии, позволяющей получать их воспроизводимым способом в значительном количестве. Фармацевтическая промышленность - одна из самых сложных отраслей химической индустрии, отличающаяся большим количеством подотраслей, высоким разнообразием органических веществ и огромными капитальными затратами [1]. В Казахстане фармацевтическая отрасль в последние годы хорошо развивается. Заводы по производству лекарственных препаратов идет быстрыми темпами и, если учесть, что все они располагаются в больших городах, то возникает актуальная проблема очистки их стоков. Для её решения направлены исследования очистки сточных вод с помощью катализаторов на основе природных и столбчатых глин для окисления органических веществ и использования глин месторождений Каратау Жамбылской области и Северно Казахстанская область месторождений Кокшетау которые является богатыми природными ресурсами.

Столбчатые глины, один из новых классов высоко пористых материалов, разрабатываются методами молекулярного проектирования [2].

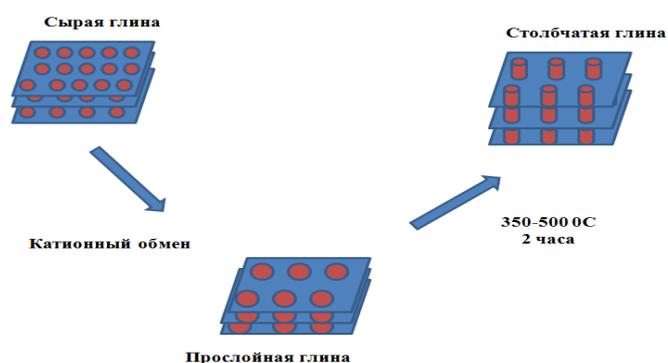


Рисунок 1. Структура столбчатых глин

Как показано на рисунке 1 [3], столбчатые глины представляют собой материалы, полученные путем интеркаляции с помощью оксида металла между слоями силиката глины смектитового типа.

Важные качества глин является на сегодняшний день что возрастание интереса к столбчатым глинам обусловлено также необходимостью замены традиционных сорбентов и катализаторов экологически безвредными. Предлагаемые методы очистки сточных вод с глинами просты в использовании, не требуют больших дополнительных капитала вложений и могут найти применение на фармацевтических и нефтеперерабатывающих заводах [4].

Для решение проблем очистки фармацевтических сточных вод были разработаны столбчатые глины по следующей обработки которых приводит к получению каталитически активных продуктов. Столбчатые глины были активированы тетрагидридом циркония. Раствор для столбирования получали медленным добавлением NaOH (0,2 М) к раствору, содержащему Zr, при комнатной температуре до получения pH = 2,8. Полученный раствор выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре. Процесс образования столбчатый колонны обеспечивает соотношение 10 ммоль общего металла на грамм глины. Конечный материал сушили при 350⁰К и прокаливали в течение 2 ч при 823⁰К с учетом скорости нагрева 275⁰К мин⁻¹. Эксперименты по окислению проводили в 250 мл стеклянном реакторе при хорошем перемешивании водного раствора 4-NP (5 г/л), катализатора (2,5 г/л) и пероксида водорода (17,8 г/л) при 50 °С, pH=3.

Для определения физико-химических характеристики глин были использованы атомно-эмиссионный спектрометр Agilent 4200 MP-AES, а также при исследовании рентгенограмма образца была получена на дифрактометре ДРОН-3М в цифровом виде с применением медного излучения.

Таблица 1 - Результаты элементного анализа

Природные глины	Содержание элемента, масс. %										
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	всего
Каратау	52.86	0.81	2.26	6.55	21.14	2.26	7.66	1.60	0.22	4.65	100
Кокшетау	54.71	-	0.15	13.4	19.17	0.28	0.21	1.43	-	10.66	100

Следующие результаты были получены на [электронном микроскопе](#), предназначенном для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 [нанометра](#)) пространственным [разрешением](#), а также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв глин. Принцип основан на взаимодействии [электронного пучка](#) с исследуемым объектом.

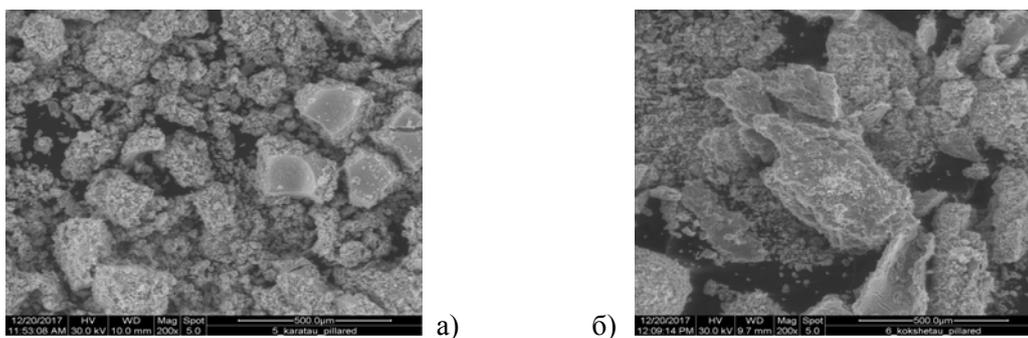


Рисунок 1 - Микрофотография СЭМ а) Каратау и б) Кокшетау столбчатые глины в 500 мкм размера

Столбчатые глины используются в каталитическом пероксидном окислении больше чем для других окислительных процессов. Во многих казахстанских и зарубежных источниках для каталитического пероксидного окисления используются столбчатые глины с активными переходными металлами. Модификация столбчатых глин различными комплексами переходных металлов приводит к образованию регулярных пористых структур, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Столбчатые глины сочетают в себе доступность и надежность с большой площадью поверхности и каталитической активностью. Одним из основных преимуществ этих глин является их высокая стабильность при минимальном выщелачивании металлической активной фазы в реакционную среду, что позволяет длительно использовать их без потери активности [5].

Одним из основных преимуществ этих столбчатых глин является их высокая стабильность при минимальном выщелачивании металлической активной фазы в реакционную среду, что позволяет длительно использовать их без потери активности. Возрастание интереса к столбчатым глинам обусловлено также необходимостью замены традиционных сорбентов и катализаторов экологически безвредными. В заключении хочется сделать такие выводы:

- Было представлено и использовались природные ресурсы месторождений Каратау и Кокшетау столбчатых глин которые являются с экономической части доступным и дешевым продуктом для приготовления адсорбента для очистки сточных вод фармацевтических предприятий.
- упрощение технологии очистки, вызванное устранением нейтрализации стоков перед очисткой до ограниченного pH;
- Снижение затрат на технологии очистки, благодаря наличию природных глин.
- Предлагаемые методы очистки сточных вод с глинами просты в использовании, не требуют больших дополнительных капитала вложений и могут найти применение на фармацевтических и нефтеперерабатывающих заводах.

Литература

1. С.В.Яковлев, Т.А.Карюхина, С.А.Рыбаков. Очистка сточных вод предприятий химико-фармацевтической промышленности- Москва.Стройиздат, 1985.-14 с. 1985-14с
2. [3] R.E. Grim. Clay Mineralogy, 2nd. ed.; Mac Graw–Hill Book Company Inc.: New York-1968.-35 p.
3. [4] M.A. Martin-Luengo, H.Martins-Carvalho,J. Ladrier. Clay Minerals.-1989.-495-504 p.
4. А.И. Везенцев, М.А. Романшак. Сорбционно – активные породы. Белгород, 2004-51-52 с.
5. Kiwi J, Pulgarin C and Peringer P, Effect of Fenton and photo Fenton reaction on the degradation and biodegradability of 2-and 4-nitrophenols in water treatment. *Appl Catal B, Environ* 3:335–350 (1994).

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКАПСУЛ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

Г.Б. Тлеуханова, магистрант

Б.Х. Мусабаева, к.х.н., доцент,

К.Б. Мурзагулова, д.х.н., профессор

*Кафедра химии и химических технологий Государственного университета
имени Шакарима*

071400, Республика Казахстан, г. Семей, ул. Танирбергенова, 1

E-mail: gulnur.9494@mail.ru

Введение

Одной из особенностей противотуберкулезной химиотерапии является длительный срок применения антибактериальных препаратов. Это вызывает тяжелые побочные эффекты из-за образования в организме токсичных продуктов в результате взаимодействия препаратов. Важно, чтобы одни препараты растворялись в желудке, а другие всасывались в кишечнике, что приведет к повышению биодоступности, уменьшению дозировки и снижению токсичности. Это обуславливает поиск новых лекарственных форм, способных адресно доставлять активный компонент в пораженный орган – мишень. Одним из способов повышения биодоступности является микрокапсулирование.

Микрокапсулы позволяют переносить препарат, не изменяя его химических свойств и эффективности. Микрокапсула обладает постоянным составом и свойствами, что позволяет включать в нее любой фармацевтический препарат, не проводя дополнительных дорогостоящих исследований, в частности доклинических или клинических испытаний. Как показали литературные данные по проведенным ранее исследованиям, продукты микрокапсулирования обладают повышенной биологической активностью по сравнению с исходным субстратом и могут помочь решить многие проблемы, связанные с «адресной» доставкой лекарственного препарата в определенные органы или системы, а также с контролируемым высвобождением лекарственного вещества и пролонгированностью действия препарата [1-3].

Целью настоящей работы является получение микрокапсул противотуберкулезных препаратов рифампицина и изониазида на основе двух биополимеров, а также определение эффективности включения препаратов в микрокапсулы.

Полусинтетический антибиотик широкого спектра действия — рифампицин — препарат, относящийся к первому ряду в химиотерапии туберкулеза, и входящий в большинство современных схем медикаментозного лечения туберкулеза легких. Однако рифампицин обладает рядом токсико-аллергических реакций. Он наиболее часто вызывает гепатотоксический эффект, иногда сопровождаемый возникновением анурической почечной недостаточности, анафилактикой и иммуноаллергическими и другими реакциями [4-5].

Изониазид - гидразид изоникотиновой кислоты, относится к препаратам первого ряда. Изониазид наряду с рифампицином относится к препаратам высокой эффективности. Эффективен при любой форме и локализации активного туберкулеза как у взрослых, так и у детей. Хорошо всасывается в ЖКТ, пиковые концентрации в крови достигаются через 1-3 ч после приема внутрь [2].

Экспериментальная часть

Для получения микрокапсул в качестве контейнеров использованы природные полимеры альгинат натрия и хитозан. Микрокапсулы получали методом ионотропного гелеобразования. Использованы следующие концентрации биополимеров: концентрации биополимеров 4% раствор альгината натрия и 0,5% раствор хитозана. Для микрокапсулирования использованы 0,02 г/мл растворы рифампицина в этаноле и изониазида в воде. Раствор биополимера перемешивали с раствором препарата и нагревали до 90°C.

Полученную смесь: раствор биополимера и лекарственного препарата, по каплям вносили в 1% раствор кальция хлорида, или в 1% раствор хлорида кальция, содержащего хитозан, предварительно растворенный в растворе уксусной кислоты при pH 4,5. Соотношение лекарство / альгинат / хитозан 1: 2: 2. Микрокапсулы выдерживали в течение 10 мин в растворе кальция хлорида, затем пропускали

через сито и промывали 20 мл дистиллированной воды, подсушивали на воздухе, а раствор использовали для определения эффективности включения лекарственного вещества.

Количественное определение эффективности включения лекарственных препаратов в микрокапсулы проводили фармакопейными методами: содержание рифампицина определяли методом спектрофотометрии на приборе Specord 210 (Германия) при длине волны 475 нм, изониазида – методом броматометрии [6].

Результаты и обсуждение

Методом ионотропного гелеобразования получены микрокапсулы изониазида и рифампицина на основе биополимеров: альгината и альгината / хитозана. Получаются прозрачные микрокапсулы изониазида и красные капсулы рифампицина со средним диаметром 1,5 - 2,0 мм. Образцы полученных микрокапсул были сфотографированы на растровом электронном микроскопе «JSM-6390 LV» фирмы «JEOL», микрофотографии представлены на рисунках 1-4.

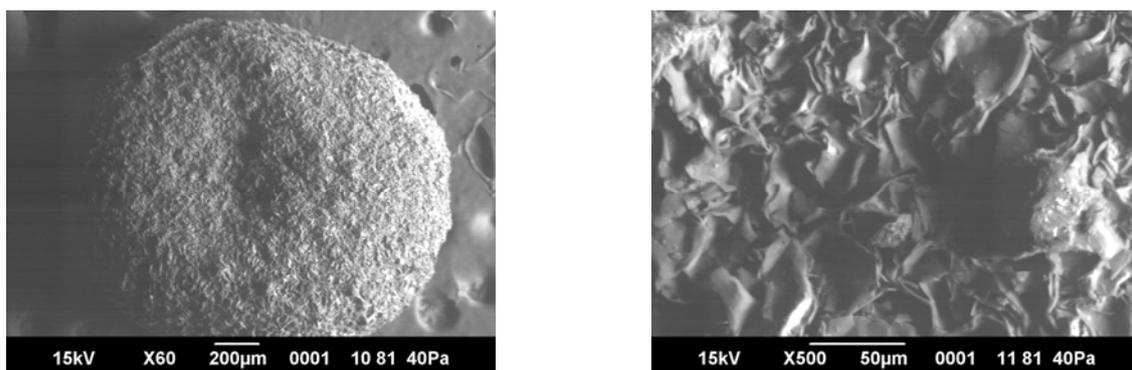


Рисунок 1 – Микрокапсулы альгинат – рифампицин

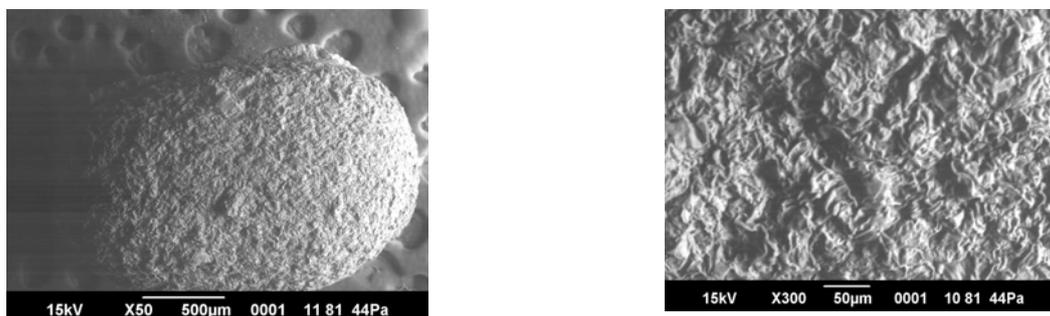


Рисунок 2 – Микрокапсулы альгинат /хитозан – рифампицин

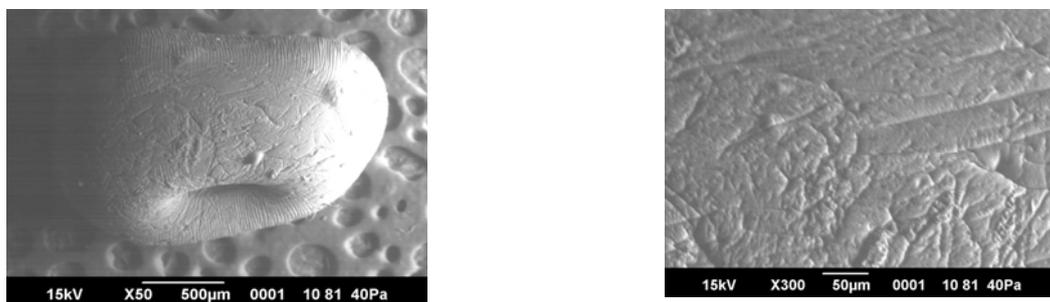


Рисунок 3 – Микрокапсулы альгинат – изониазид

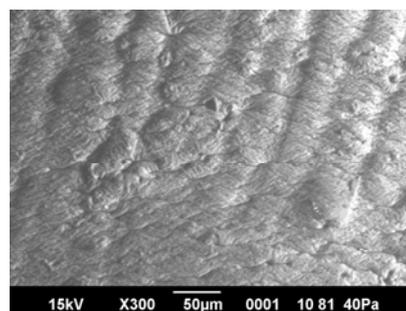
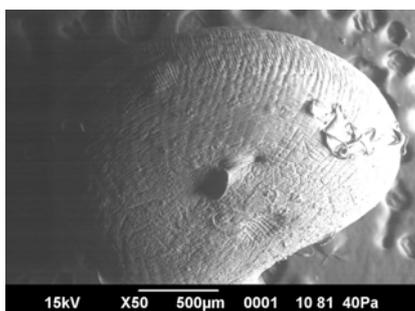


Рисунок 4 – Микрокапсулы альгинат /хитозан – изониазид

Как видно из рисунков 1-4, микрокапсулы препаратов имеют пористую структуру.

Одна из задач настоящего исследования – выяснить, действительно ли капсулируемое вещество иммобилизовано в полимер, или полученные нами продукты представляют собой гранулы из полимера с равномерно распределенным в них капсулируемым веществом. С этой целью микрокапсулы, полученные описанным выше методом, были исследованы. Результаты определения эффективности включения препаратов в капсулы, приведены в таблице 1. Опыты проведены с повторностью 3 раза.

Таблица 1 – Эффективность включения препаратов в микрокапсулы

Матрица капсулы	Эффективность включения лекарственных препаратов, %	
	Изониазид / Isoniazide	Рифампицин/ Rifampicin
4 % альгинат /хитозан	62,7± 7,2	92,6 ± 3,2
4 % альгинат	31,7 ± 3,3	78,0 ± 1,8

Как видно из таблицы 1, эффективность включения рифампицина гораздо выше, чем эффективность включения изониазида. Кроме того эффективность включения обоих препаратов в микрокапсулы повышается при использовании комплекса альгинат – хитозан.

Выводы

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что при использовании в качестве полимерной матрицы биополимера альгината натрия и комплекса биополимеров альгинат – хитозан, возможно провести микрокапсулирование противотуберкулезных препаратов рифампицина и изониазида с достаточно высокой эффективностью включения.

Литература

1. Sabitha P., Vijaya Ratna J. and Ravindra Reddy K. Design and evaluation of controlled release chitosan-calcium alginate microcapsules of antitubercular drugs for oral use // *Int. J. Chem. Technol. Res.* 2010. Vol. 2. No.1. P. 88-98.
2. Б.Х. Мусабаева, К.Б. Мурзагулова, М.Е. Ким, В.А. Изумрудов, З.Ж. Арипжанова Получение микрокапсул противотуберкулезных препаратов на основе биополимеров и полиэлектролитов // *Фармация и фармакология Т. 5 № 2, 2017*
3. Постраш Я.В., Хишова О.М. Микрокапсулирование в фармации – современное состояние и перспективы // *Вестник фармации.* 2010. №2 (48). С. 1–7.
4. В.Ю. Мишин и др. Туберкулез легких с лекарственной устойчивостью возбудителя: учебное пособие. *Москва: ГЭОТАР-Медиа.* 2009. 208 с.
5. Мишин В.Ю. Медикаментозные осложнения комбинированной химиотерапии туберкулеза легких. *Москва: Медицинское информационное агентство.* 2007. 248 с.
6. Государственная Фармакопея Республики Казахстан: в 2 т. Алматы: «Жибек жолы», 2009. т. 2. 804 с.

FAST KINETICS IN FREE STANDING 3D POROUS Cu_3P ANODE FOR LI ION BATTERY

Valeria Yarmiayev¹, Yana Miroshnikov¹, Gregory Gershinsky¹, David Zitoun^{1,}*
*Department of chemistry and Bar Ilan Institute of Nanotechnology and Advanced Materials (BINA),
 Bar Ilan University, Ramat Gan 52900, Israel*

Li ion batteries (LIB) are the most abundant type of rechargeable batteries. It is widely applied for many systems as: smart phones, electric drill, electric bicycles, energy storage systems, even cars. The anode materials for Li-ion batteries based on a conversion mechanism show very high theoretical specific capacities. In particular, phosphide materials display volumetric and gravimetric capacities far above graphite like materials and not far away from silicon-based materials but the slow kinetics and large mechanical strain during the conversion process are also challenging issues to enable phosphide-based anode materials.

Here, we synthesize a copper phosphide Cu_3P self-standing membrane and show the benefits of the approach to reach lighter electrode and faster kinetics during the lithiation and delithiation processes. The Cu_3P membrane is binder-free and carbon black-free. Cu_3P membrane synthetic process goes through a simple chemical vapor deposition of phosphorous on a composite polymer-copper membrane at the moderate temperature of 429°C . The microscopic and structural characterization shows the purity of the final product phase and the 3D porous structure within the membrane. The crystalline structure of the middle and final products was characterized by XRD (X-ray diffraction pattern) and reveals in one case only the Cu_3P phase (final) and in another case Cu_3P and Cu phase (middle). (Fig. 1) These types of product has different morphology characterized by SEM (scanning electron microscopy) and different Cu:P ratio detected by EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) (Fig. 2) The electrochemical test of the copper phosphide membranes was done in the Lithium ion battery half coin cell. The galvanostatic cycling shows an initial discharge reaching the theoretical capacity, high reversible capacity of $320 \text{ mAh/g}_{\text{electrode}}$ (including the current collector) and relatively good kinetics for phosphide-based materials (C/5 rate).

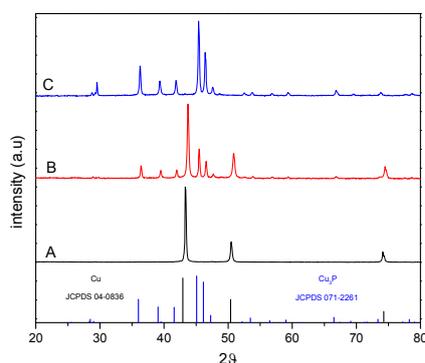


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (A)Cu membrane, (B) $\text{Cu}_3\text{P}@Cu$, (C) Cu_3P

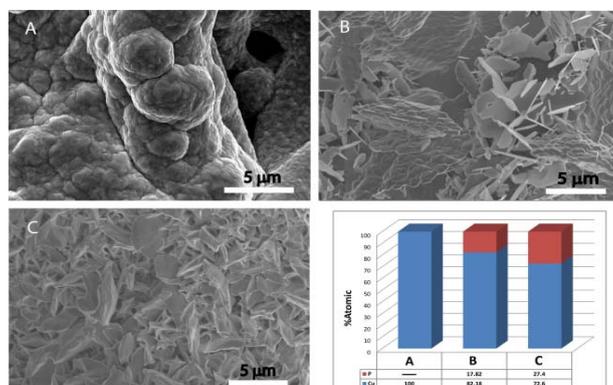


Fig. 3 SEM images of different P/Cu ratio: (a) pristine- Cu ; (b) $\text{Cu}@Cu_3\text{P}$ - sample; (c) Cu_3P – sample , (d) EDS graph of the Cu:P element ratio.

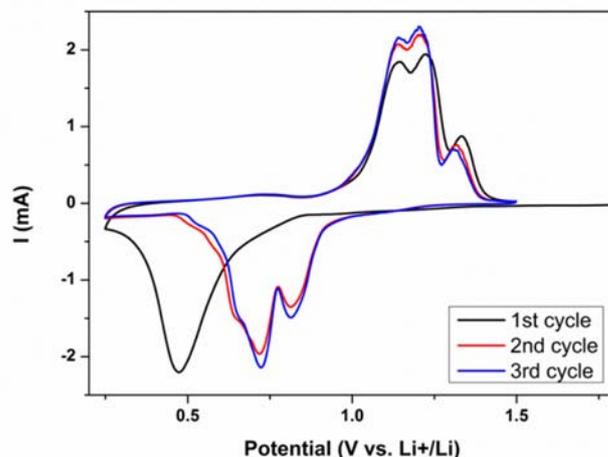


Fig. 4 Cyclic voltammogram of Cu_3P vs Li

According to the reaction mechanism is: $\text{Cu}_3\text{P} + 3\text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{P} + \text{Cu}$

СРАВНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРГ, НВУ И АУ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Тощевикова М.С., Попов М.В.

*Новосибирский государственный технический университет, 630073,
Новосибирск, пр. К. Маркса, 20
e-mail: t_marinka_s@mail.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется усовершенствованию электрохимических источников тока, в особенности суперконденсаторов. В частности, внимание учёных приковано к разработке новых видов материалов для использования в качестве электродных структур суперконденсаторов. Это подтверждается наличием огромного числа работ, посвящённых проблемам работы суперконденсаторов и освоению различных материалов электродов и электролитов в обзорах [1,2]. Стоит отметить, что в 90% случаях в роли электродных материалов выступают различные виды углеродных материалов. Лидерство углеродных материалов в сфере электрохимических накопителей энергии обусловлено рядом их уникальных свойств, таких, как высокая коррозионная стойкость, достаточная электронная проводимость, высокая температурная стойкость, возможность управления удельной площадью поверхности и параметрами пористой структуры в процессе синтеза.

В данной работе к сравнительному анализу предлагались три типа углеродных материалов: терморасширенный графит, нановолокнистый углерод и активированный углерод из рисовой лузги. Параметрами сравнения являлись качественная и количественная пористость материала, численные значения удельной ёмкости и удельной площади поверхности материала.

Исследования проводились методом низкотемпературной адсорбции азота при 77К на адсорбционной установке Quantachrome NOVA 1000e [3], вольтамперные исследования проводились на потенциостате Elins P-30SM (Россия) по трёхэлектродной схеме в растворе серной кислоты [4].

Терморасширенный графит (ТРГ) был синтезирован путём термообработки интеркалированного графита. В результате исследований установили, что ТРГ имеет удельную площадь поверхности, варьирующуюся в диапазоне 209-759 $\text{m}^2/\text{г}$. При этом почти 50% от всего количества пор материала приходится на долю микропор. Средний размер пор составляет 4-5 нм. При данных текстурных характеристиках удельная ёмкость составляет 12-22 $\text{Ф}/\text{г}$ при скорости развёртки 2 мВ/с.

Нановолокнистый углерод (НВУ) синтезирован каталитическим разложением лёгких углеводородов (пропана) на никель содержащих катализаторах. Результаты исследования НВУ показали, что данный материал имеет удельную площадь поверхности в диапазоне 159-248 $\text{m}^2/\text{г}$, но при этом почти полное отсутствие микропор. Средний размер пор, составляющий 8-9 нм, позволяет

характеризовать этот углеродный материал как мезо- и макропористый. Анализ удельной ёмкости показал 9-38 Ф/г.

Активированный углерод, полученный контролируемым сжиганием рисовой лузги [5] при исследовании показал следующие результаты. Удельная площадь поверхности составила 132-157 м²/г, но при этом около 80% составляют микропоры от общего количества пор. Микропористость материала также подтверждает и анализ среднего размера пор, он составляет 3 нм. Важно отметить, что активация углерода проводилась методом химической обработки раствором карбоната натрия в количестве 10-13 масс.%. Благодаря всем приведённым выше параметрам значение удельной ёмкости достигло 36-53 Ф/г.

Согласно проведённым исследованиям, среди представленных углеродных материалов активированный углерод наиболее перспективен для использования в качестве электродных структур для суперконденсатора. Данный вывод сделан только для описанных экспериментов и может быть скорректирован при изменении параметров синтеза и условий исследования материалов.

Список литературы

1. Mirzaeian M, et al., Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors, International Journal of Hydrogen Energy. 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.241>
2. Patrice Simon, Gogotsi. Y. Materials for electrochemical capacitors // Nature materials. 2008. Vol. 7. P. 845–854. URL: www.nature.com/naturematerials
3. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Dordrecht: Springer. 2006. 348 p.
4. Юсин С.И. Влияние условий электрохимического способа получения композиционного электродного материала “Активированное углеродное волокно–MnO₂” на его свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51, № 2. С. 193—197.
5. Нгуен Мань Хиеу, Коробочкин В.В. Способ получения активированного угля и диоксида кремния из рисовой шелухи [Электронный ресурс] // «SCIARTICLE.RU»: электрон.научн.журн. 2014. №12. URL: <http://sciarticle.ru/stat.php?i=1408911852> (дата обращения: 12.02.2017).

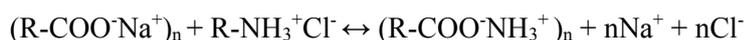
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИТОЗАНА С АЛЬГИНАТОМ НАТРИЯ

Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
balzhan.savdenbekova@gmail.com*

В современных нанотехнологиях при получении тонких пленок с целенаправленными свойствами широко используют в качестве полимерных матриц полиэлектролиты или продукты их взаимодействия. Они обладают целым рядом специфических свойств и являются биосовместимыми, не токсичными, а некоторые проявляют антибактериальные и противовоспалительные свойства. Применение их в качестве полимерных матриц требует изучение форм нахождения полиэлектролитов в присутствии других компонентов в разных условиях эксперимента. Очень часто совместное присутствие полисахаридов приводит к образованию полиэлектролитных комплексов. Полиэлектролитные комплексы получают смешиванием водных растворов двух полимеров, несущих противоположные заряды. Большое количество этих соединений изучено и охарактеризовано в связи с их широким спектром применения в науке, технике, медицине и др. областях.

В данном сообщении приводятся результаты исследования некоторых физико-химических характеристик процесса взаимодействия хитозана и альгината натрия, которые могут быть использованы для получения на их основе тонких полимерных нанопленок. Как известно, полиэлектролитный комплекс на основе хитозана и альгината натрия используется при получении микрокапсул в процессе капсулирования клеток и устройств для контролируемого высвобождения лекарств и др. веществ. Реакция взаимодействия хитозана с альгинатом натрия, вероятно, идет за счет электростатического взаимодействия аминогрупп хитозана и карбоксильных групп альгината натрия по схеме:



1

Традиционно в работе были использованы потенциометрический и кондуктометрический методы титрования раствора альгината натрия (1×10^{-4} М) раствором гидрохлорида хитозана (1×10^{-3} М), результаты которых представлены на рисунке.

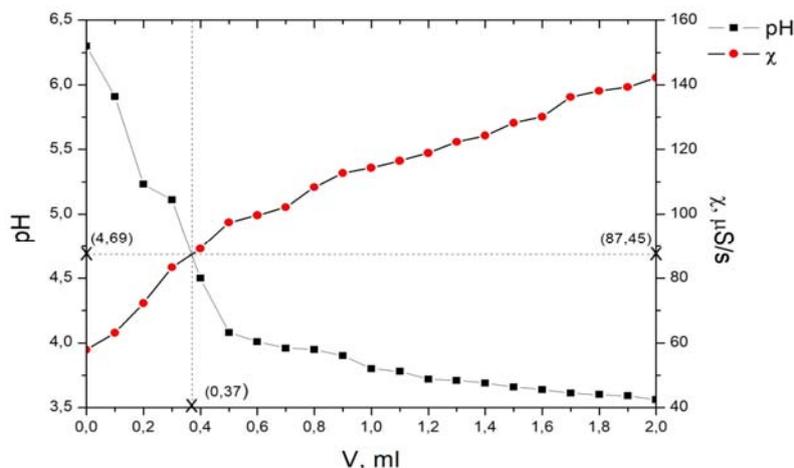
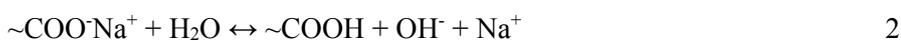


Рисунок Кривые кондуктометрического и потенциометрического титрования альгината натрия раствором хлорида хитозана при температуре 25⁰ С

Анализ кривых кондуктометрического титрования реагентов указывает на то, что между полиэлектролитами происходит химическое взаимодействие с образованием полиэлектролитного комплекса, ($V=[\text{Хитозан}]/[\text{Альгинат}]$) и токопроводящих частиц, что приводит к увеличению электрической проводимости.

Форма кондуктометрической кривой титрования (рисунок 1) может быть объяснена следующим образом: в водной среде альгинат натрия подвергается диссоциации:



и начальное значение проводимости соответствует начальному значению раствора альгината натрия ($V=0$); при соотношении $V < 0,37$, наблюдается почти линейный восходящий участок кривой электропроводности, что связано с наличием OH^- ионов с высокой подвижностью, но по мере высвобождения ионов Na^+ и Cl^- (подвижность ионов натрия – 50,11 См-м/моль) электропроводность растет умеренно, так как концентрация ионов OH^- , обеспечиваемая гидролизом альгината натрия (2), уменьшается из-за реакции взаимодействия альгината и хитозана с образованием менее подвижного полианиона. Изменение наклона кривой при $V = 0,37$ указывает на то, что формирование комплекса завершено.

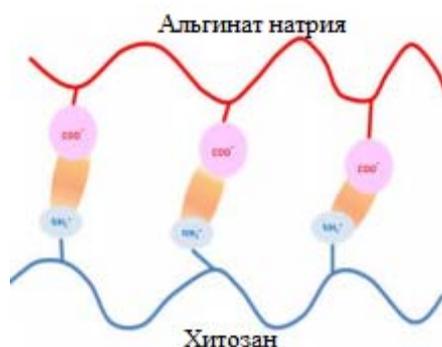
После точки эквивалентности также оценивается прирост удельной проводимости, но с более высоким наклоном. Это связано с тем, что избыток гидрохлорида хитозана диссоциирует, высвобождая ионы водорода, которые обладают наибольшей подвижностью (349,8 См-м /моль):



На кривой потенциометрического титрования (рисунок 1) наблюдается характерное поведение нейтрализации слабого основания слабой кислотой. Начальное значение pH является результатом диссоциации альгината натрия (2). При первых добавлениях хлорида хитозана pH среды уменьшается. Это связано с вступлением ионов карбоксилата в реакции взаимодействия полиэлектролитов, что провоцирует смещение равновесия диссоциации альгината натрия влево. Точка перегиба достигается, когда нейтрализация завершена, и она находится в точке $V = 0,39$. Это значение хорошо согласуется с точкой эквивалентности, определяемой проводимостью. Дальнейшее снижение pH среды после точки эквивалентности обусловлено диссоциацией избытка гидрохлорида хитозана в растворе (3).

Оцененные значения соотношения V , полученные обоими методами в точке эквивалентности лежат в диапазоне от 0,37 до 0,4 и свидетельствуют о формировании нестехиометрического полиэлектролитного комплекса. Аналогичные исследования были проведены в интервале температур 25-40⁰С.

Схему взаимодействия хитозана и альгината можно представить следующим образом:



Таким образом, проведенные предварительные исследования взаимодействия хитозана и альгината позволяют предположить, что между реагентами происходит электростатическое взаимодействие с образованием полиэлектролитного комплекса и в дальнейшем их можно использовать в качестве полимерных матриц для получения нанопленок с антибактериальными и противовоспалительными свойствами, а также в качестве носителей лекарственных средств пролонгированного действия.

Работа выполнена по проекту МОН РК ГФ “Физико-химические основы получения multifunctional биомедицинских материалов (нанопленок) с антибактериальными и противовоспалительными свойствами”, 2018-2020 гг.

ПОЛИОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНО- И МИКРОПЛАСТИН СЕРЕБРА СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Т.А. Борисенко^{1,2}, А.И. Титков²

¹Новосибирский государственный технический университет, 630092, пр. Карла Маркса, 20,
Новосибирск, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630090,
ул. Кутателадзе, 18,
Новосибирск, Россия

Наночастицы серебра являются объектом интенсивных исследований в последние несколько десятилетий ввиду их уникальных физико-химических свойств, что позволяет широко использовать их в электронике, химическом катализе и медицине [1-3]. Различные физические и химические методы синтеза наночастиц благородных металлов и материалов на их основе подробно рассмотрены в работах [3,4]. Среди данных методов широко используется и активно развивается полиольный метод синтеза наночастиц серебра, где в качестве восстановителя и одновременно растворителя используются многоатомные спирты, чаще всего этиленгликоль (ЭГ), пропиленгликоль (ПГ) и диэтиленгликоль [3–5]. Чаще всего в полиольном синтезе наночастиц серебра используют поливинилпирролидон (ПВП), поскольку он играет не только роль стабилизатора, но и важную роль в формировании в процессе синтеза анизотропных частиц – наностержней, нанопластин, нанокубиков [3-6]. Среди различных форм наночастиц пластины вызывают особый интерес исследователей, поскольку, ввиду наличия анизотропии формы, они имеют уникальный спектр плазмонного резонанса, и считается, что они наиболее перспективны как материал для сенсоров и диагностики [7]. Также показано, что несферические наночастицы серебра можно использовать для изготовления электропроводящих паст и чернил. Так, серебряные пленки, полученные нанесением чернил на пластиковые подложки с последующим отжигом, получают более однородные, имеют меньшее электрическое сопротивление и улучшенные механические свойства, по сравнению с аналогичными пленками, сформированными из сферических частиц [8].

В данной работе методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и оптической спектроскопии исследован процесс восстановления нитрата серебра в присутствии оксиэтилированной

карбоновой кислоты (2-[2-(2-Метоксиэтокси)этокси]уксусная кислота - 2МЭУК) этиленгликолем и пропиленгликолем с образованием нано- и микропластин серебра. Данная кислота представляет собой окисленный метиловый эфир полиэтиленгликоля (ПЭГ) с концевой карбоксильной группой. Изучены зависимости структурных характеристик частиц серебра от условий проведения синтеза, в том числе от температуры, времени восстановления, концентрации соли серебра и стабилизатора, а также количества добавленной щелочи для увеличения восстановительной активности полиолов [9]. Концентрации серебра варьировались в пределах 0.05 - 0.5 моль/л. Температура восстановления варьировалась в интервале 20 – 170 °С. Время восстановления при определенной температуре варьировалось от 5 мин до 4 ч. Мольное соотношение кислоты к серебру варьировалось в интервале от 0.5:1 до 3:1. Установлено, что нитрат серебра в исследованном диапазоне концентраций полностью растворяется в полиолах и взаимодействует с натриевой формой 2МЭУК с образованием растворимых комплексов, и реакция их восстановления с образованием наночастиц происходит в растворе. Установлено, что в зависимости от условий продукт восстановления представляет собой серебряные нано- и микропластины. На начальных стадиях образуются зародыши серебра 2-5 нм, затем идет их рост с образованием пластин. Температура, количество введенного стабилизатора и время восстановления влияют на скорость их роста, и как следствие, на средний размер частиц и распределение по размерам. При мольном соотношении 2МЭУК к серебру 2:1, после 1 ч продукт реакции представляет собой микропластины размерами от 50 до 400 нм при 80 °С, 100-600 нм при 100 °С (Рис. 1а), 200-800 нм при 120°С и крупные агрегаты неопределенной формы при 150 °С. При этом с увеличением количества стабилизатора размер частиц и полидисперсность уменьшаются.

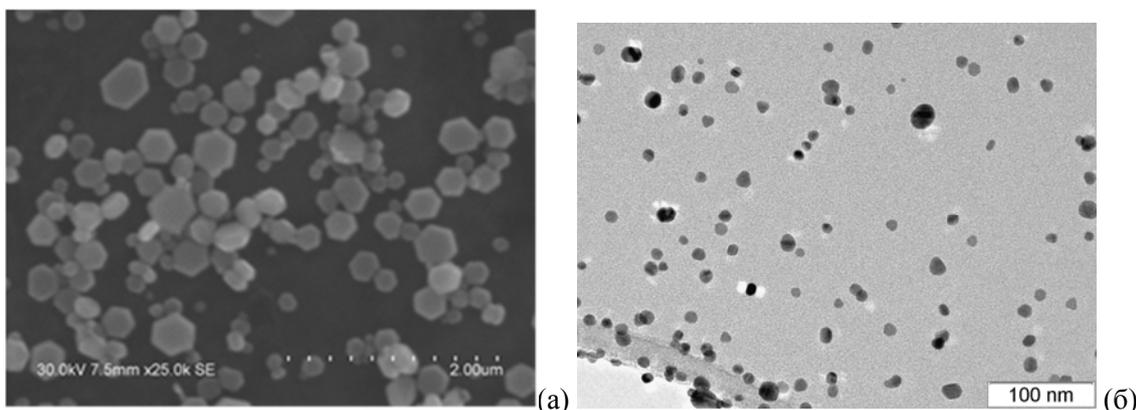


Рисунок 1 Микроснимки нано- и микропластин серебра, полученных в результате восстановления нитрата серебра 0.5 моль/л в присутствии натриевой формы 2-[2-(2-Метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты при ее мольном отношении к серебру 2:1 в ЭГ при 100 °С и 1 ч (а) и при 25 °С и 3 ч в ПГ в присутствии 0.5 моль/л NaOH (б).

Добавление гидроксида натрия существенно ускоряет восстановление за счет увеличения активности полиолов и спиртов [9]. Так, в случае восстановления комплексов серебра с 2МЭУК при добавлении гидроксида натрия реакция идет уже при комнатной температуре. Исследовано влияние количества добавляемой щелочи и скорость ее добавления. Установлено, что в присутствии щелочи могут быть получены частицы, преимущественно пластины, значительно меньшего размера, чем в аналогичных условиях в полиолах. Так при введении гидроксида натрия в мольном отношении к серебру 0.5:1 - 1:1 получены частицы размерами от 5-10 нм до 20-30 нм (Рис 1б).

Таким образом показано, что в отличие от немодифицированного ПЭГ в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты (2МЭУК) варьируя условия полиольного синтеза можно получать при высоких концентрациях прекурсора серебра (до 0.5-1 моль/л) нано- и микропластины размерами от 5-10 нм до 1 мкм.

Список литературы

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М: Физматлит, 2001. 224 с.
2. Trimm D. L., Onsan Z. I. // Catal. Rev. 2001. V. 43. P. 31.
3. Rycenga M., Cogley C.M., Zeng J., Li W., Moran C.H., Zhang Q., Qin D., Xia Y. // Chemical Reviews. 2011. V. 111 (6). P. 3669.
4. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242.
5. Sun Y., Xia Y. // Science. 2002. Vol. 298. P 2176.
6. Xiong Y., Washio I., Chen J., Cai H., Li Z.-Y., Xia Y. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 8563.

7. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 668–677.
 8. Lee Y.I., Kim S., Jung S.B., Myung N.V., Choa Y.H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. No. 13. P. 5908–5913.
 9. Gomes J.F., Garcia A.C., Ferreira E.B., Pires C., Oliveira V.L., Tremiliosi-Filho G. and Gasparotto Luiz H. S. // Phys.Chem.Chem.Phys.. 2015. V. 17. P. 21683-21693.

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ И ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ МОНОСЛОЕВ ДОДЕКАНТИОЛА НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Т. П. Александрова^{1,2}, С.Н. Овчинникова¹, Ю.И. Коцаренко²

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Мичурина, 15, Новосибирск 630091, Россия, E-mail: taleks99@mail.ru

²Новосибирский государственный технический университет,
проспект К. Маркса, 20, Новосибирск 630073, Россия

Изучение адсорбции тиолов на различных металлах и ингибирующих свойств образующихся при этом самоорганизующихся монослоев (self-assembled monolayer - SAM) является новым актуальным направлением электрохимических исследований. Самоорганизованные монослои алкантиолов на поверхности металлов являются основой для создания широкого спектра наноструктур, включая детекторы, электро- и биосенсоры [1]. Этим и обусловлен интерес к таким поверхностным структурам.

К настоящему времени наиболее изучено формирование упорядоченных алкантиоловых слоев на золоте, т.к. золото не имеет устойчивых поверхностных оксидов и является электрохимически инертным. Сведения об изучении закономерностей адсорбции тиолов на неблагородных металлах немногочисленны из-за образования оксидов, препятствующих формированию SAM [2-4]. Для расширения возможностей использования SAM в данной работе были изучены закономерности адсорбции додекантиола (ДДТ) на обновляемом медном электроде.

Формирование SAM ДДТ на поверхности медного электрода в растворе 0,1 М КОН и концентрации ДДТ от 0,1 до 1,0 мМ исследовали методами вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии. Чистую поверхность медного электрода ($S = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$) получали путем срезания тонкого поверхностного слоя (2-3 мкм) непосредственно в исследуемом электролите. Такой способ обновления при контролируемом потенциале позволяет быстро получать и сохранять хорошо воспроизводимую по величине и свойствам «чистую» (безоксидную) поверхность металла. Для исключения контакта модифицированного электрода с воздухом адсорбцию додекантиола и последующие электрохимические измерения проводили в одном растворе. Показано, что на чистой Cu в 0,1 М КОН в области потенциалов положительнее -0,5 В (относительно нас.к.э.) формируется оксидный слой, состоящий по литературным данным из Cu_2O , CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и активно катодно восстанавливающийся при потенциалах отрицательнее -0,4 В (рис.1, кривая 1) [5]. Состояние окисленной поверхности, а, соответственно, положение и размер пиков восстановления оксидов зависят от анодного предела развертки потенциала, скорости развертки и предыстории поверхности.

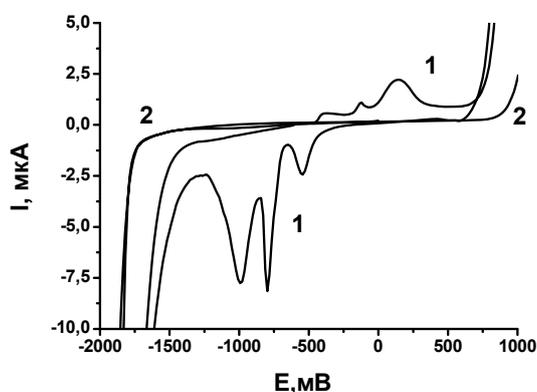


Рис.1. Циклограмма медного электрода в аэрируемом растворе 0,1 М КОН. $v = 50 \text{ мВ/с}$

Установлено, что оксидный слой препятствует адсорбции додекантиола на меди. Это подтверждается практически полным совпадением вольтамперных кривых 1 и 2 рис.2, характеризующих восстановление оксида в фоновом растворе (кривая 1) и после выдержки Cu в течение 1200 с в растворе с концентрацией додекантиола 0,1 мМ при потенциале -400 мВ в области существования оксидов (кривая 2) и отсутствием пиков восстановления оксидов при выдержке электрода в области потенциалов восстановления оксидов (кривые 3, 4). Видно, что после удаления оксидного слоя ДДТ адсорбируется на Cu и приводит к заметному ингибированию катодных процессов в широкой области потенциалов от начала анодного растворения Cu до выделения водорода (кривая 4 рис.2).

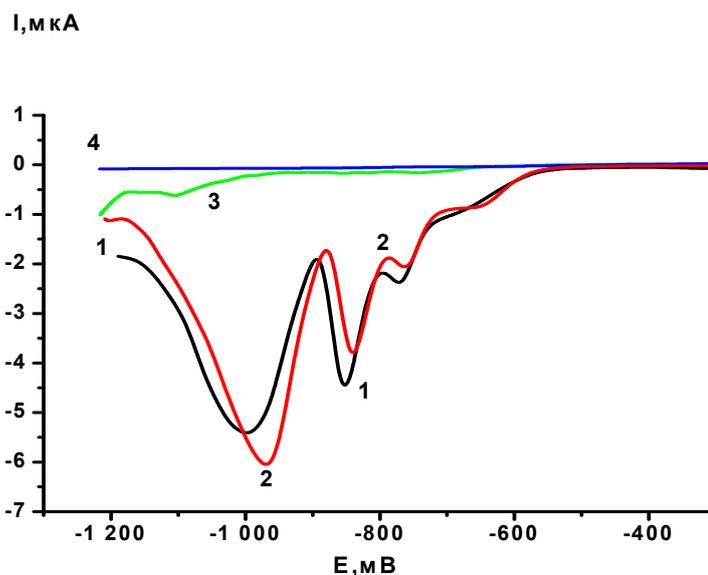


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые на Cu в аэрируемом растворе 0,1 М КОН без (кривая 1) и в присутствии 0,1 мМ ДДТ (кривые 2-4) после выдержки 1200 с при разных потенциалах E, мВ: 1,2 - -400, 3- -600, 4- -800. $v = 50$ мВ/с.

Установлена зависимость блокирующих свойств пленки ДДТ от потенциала, при котором она формируется: наиболее ярко эффект ингибирования проявляется на вольтамперных кривых, снятых при выдержке Cu электрода с раствором ДДТ при $E = -0,8$ В.

Методом хроноамперометрии исследована динамика самоорганизации адсорбированного на чистой Cu слоя ДДТ.

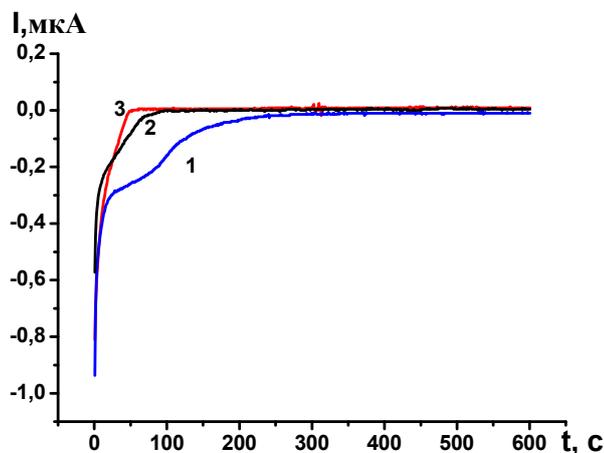


Рис.3. I-t кривые, полученные при адсорбции ДДТ на Cu при $E = -800$ мВ в растворе 0,1 М КОН, содержащем 1 - 0,1 мМ, 2 - 0,5 мМ, 3 - 1,0 мМ ДДТ.

На зависимостях тока Cu электрода от времени контакта с ДДТ можно выделить 3 разных участка (Рис.2). На первом из них наблюдается резкий спад тока, связанный с заполнением поверхности электрода ДДТ и формированием еще не полностью сплошного адсорбционного слоя. На втором этапе происходит постепенное медленное «залечивание» дефектов адсорбционного слоя. На третьем участке на Cu формируется наиболее плотный и стабильный слой ДДТ, который полностью блокирует поверхность металла. В отличие от золота [6], но также как на никеле и кобальте [4], на меди не фиксируются пики катодной десорбции ДДТ до потенциалов выделения водорода.

Установлено, что время формирования плотного слоя ДДТ на Cu зависит от состава раствора (концентраций ДДТ, H^+ и O_2), а также способа обновления поверхности металла. Показано, что адсорбция ДДТ на Cu сильно зависит от концентрации ДДТ, и менее существенно - от pH раствора и присутствия растворенного кислорода. С увеличением концентрации ДДТ в диапазоне 0,1-1,0 мМ время формирования плотных SAM на Cu резко уменьшается - с 300 до 50 с (Рис.3.) С учетом зависимости времени образования монослоя от перемешивания раствора это указывает на то, что при $C_{ддт} < 10^{-3}$ М скорость формирования SAM лимитируется доставкой тиолсодержащих частиц к поверхности металла. Рост концентрации ДДТ одновременно усиливает и ингибирующую способность SAM в широкой области потенциалов.

Сравнение I, t -кривых и ЦВА в присутствии растворенного кислорода и в деаэрированном аргонном растворе показало, что наличие растворенного кислорода приводит к небольшому замедлению этого процесса и незначительному снижению ингибирующих свойств. Изменение pH раствора в диапазоне от 6 до 13 также слабо влияет на процесс формирования SAM ДДТ на меди.

Литература

1. Galbiati M., Barraud C., Tatay S. // Adv. Mater. -2012.24. P.6429-6432.
2. Schwarzacher W., Sadler J.E., Szumski D.S., Kierzkowska A., Blum B., Salvarezza R.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2011. – Vol. 13. P. 17987–17993.
3. Mekhalif Z., Riga J., Pireaux J.J., Delhalle J. // Langmuir. –1997.–Vol.13, N 8. P. 2285–2290.
4. Овчинникова С.Н. // Химические технологии функциональных материалов: материалы международной Российско-Казахстанской школы-конференции студентов и молодых ученых. – Новосибирск, 2015. С. 157–160.
5. He J.-B., Lu D.-Y., Jin G.-P. // Appl. Surf. Sci. -2006. 253. P. 689-697/
6. Овчинникова С.Н. // Электрохимия. – 2016. – Т. 52, № 3. . 301–309.

ПОЛУЧЕНИЕ β - Bi_2O_3 ИЗ ОСНОВНОГО ОКСАЛАТА ВИСМУТА (III)

Тимакова Е. В.^{1,2}, Афонина Л.И.^{1,2}

*1 – Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)*

*2 – Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)*

E-mail: timakova@solid.nsc.ru

Тетрагональная модификация оксида висмута β - Bi_2O_3 представляет интерес для использования в качестве катализаторов фотохимических процессов. Соединение является полупроводником и может поглощать видимый свет эффективнее, чем TiO_2 . Основными методами получения оксидов висмута являются процессы окислительного термоллиза его карбоксилатов, в том числе и оксалатов висмута. Наиболее приемлемым прекурсором, среди оксалатов висмута известных составов $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$, где $x = 6, 7, 8$, и $BiC_2O_4(OH)$, является именно основной оксалат висмута, содержащий наименьшее количество щавелевой кислоты на один атом висмута, в сравнении с гидратами его средних солей.

В известных способах получения $BiC_2O_4(OH)$ в качестве исходного висмутсодержащего реагента используется дорогостоящий средний нитрат висмута, что не позволяет масштабировать данный процесс для получения соединения требуемой морфологии и чистоты. В этой связи получение основного оксалата висмута непосредственной переработкой промышленных азотнокислых растворов висмута и изучение процесса его окислительного термоллиза являются актуальными.

Определение условий осаждения основного оксалата висмута из промышленных азотнокислых растворов проводили при добавлении висмутсодержащего раствора к раствору щавелевой кислоты при варьировании температуры и молярного отношения оксалат-ионов к висмуту.

Исследования показали, что основной оксалат висмута $\text{BiC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ количественно осаждается при добавлении азотнокислых растворов висмута к раствору щавелевой кислоты при температуре процесса 30–80 °С и молярном отношении (n) щавелевой кислоты к висмуту равному 1,0. Показано, что при $n = 1$ и температуре 23±2 °С и добавлении в систему раствора гидроксида аммония, согласно данным рентгенофазового анализа, начиная с рН равного 1, также осаждается основной оксалат висмута.

Данные электронной микроскопии указывают на существенное влияние кислотности среды и температуры синтеза на морфологию получаемых порошков (рис. 1). Образцы основного оксалата висмута, синтезированные при температуре 40 °С и $n = 1,0$, представляют собой хорошо сформированные призматические кристаллы длиной 1–2 мкм и шириной порядка 0,5 мкм (рис. 1, а). Увеличение температуры синтеза до 80 °С приводит к изменению морфологии образцов (рис. 1, б). Они представляют собой плоские пластины длиной 0,5–1 мкм, ширина которых составляет 0,2–0,4 мкм и толщина около 0,05 мкм (рис. 1, б). Схожую морфологию имеют образцы основного оксалата висмута, синтезированные при комнатной температуре добавлением гидроксида аммония до рН = 1 (рис. 1, в).

С целью получения тетрагональной модификации $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ проведен отжиг образцов основного оксалата висмута, имеющих различную морфологию, на воздухе в температурном диапазоне 270–300 °С. По данным РФА, при выдерживании на теплопроводящей подложке в течение 4 ч при 270 °С тонкого слоя образца основного оксалата висмута, полученного при температуре 40 °С (далее образец I), имеющего морфологию соответствующую рис. 1 а, продуктом отжига является смесь $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, тогда как единственным продуктом термолита образца II (морфология соответствует рис. 1 б), полученного в этих же условиях, является $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Увеличение времени выдержки образца I до 9 ч при 270 °С не позволяет получить монофазный $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Повышение температуры прокаливания образца I до 290–310 °С приводит к образованию тетрагональной модификации $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, как единственного

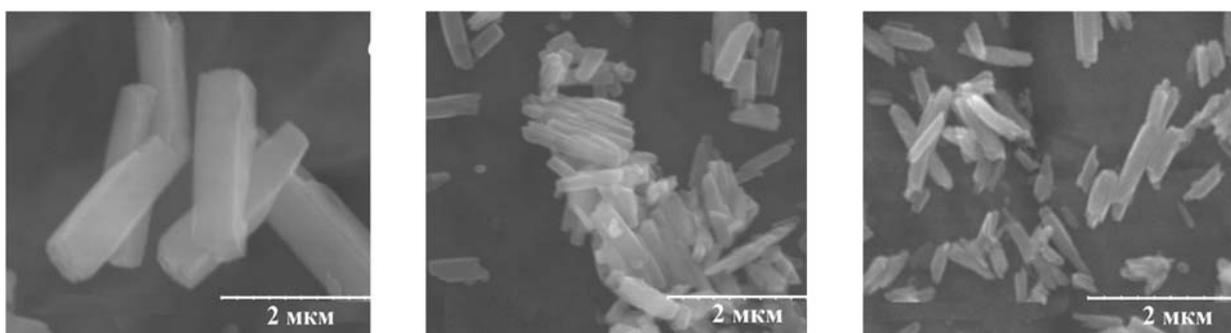


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов основного оксалата висмута. Условия получения: во всех случаях $n = 1,0$; а – рН = 0,1, $t = 40$ °С; б – рН = 0,1, $t = 80$ °С; в – рН = 1, $t = 23$ °С. Увеличение в 25000 (а, в), 23000 (б).

продукта термолита. В случае прокаливания образца II при повышенной температуре в интервале 300–310 °С образуется смесь α - и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Данные термического анализа исследованных выше образцов указывают на различие в механизмах их окислительного термолита (рис. 2). Так, для образца II на кривой ДСК наблюдается слабый экзоэффект с максимумом при 370 °С, не сопровождающийся изменением массы образца, который можно связать с полиморфным превращением тетрагональной модификации $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в моноклинную $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Кроме того, на кривой ТГ для этого образца в интервале температур реакции разложения (260–300 °С) зарегистрирован небольшой подъем, который связан с окислением металлического висмута, образующегося при разложении соединения. Для образца I на кривой ДСК определить интервал полиморфного превращения не удастся, а кривая ТГ не имеет подъема, наблюдаемого для образца II.

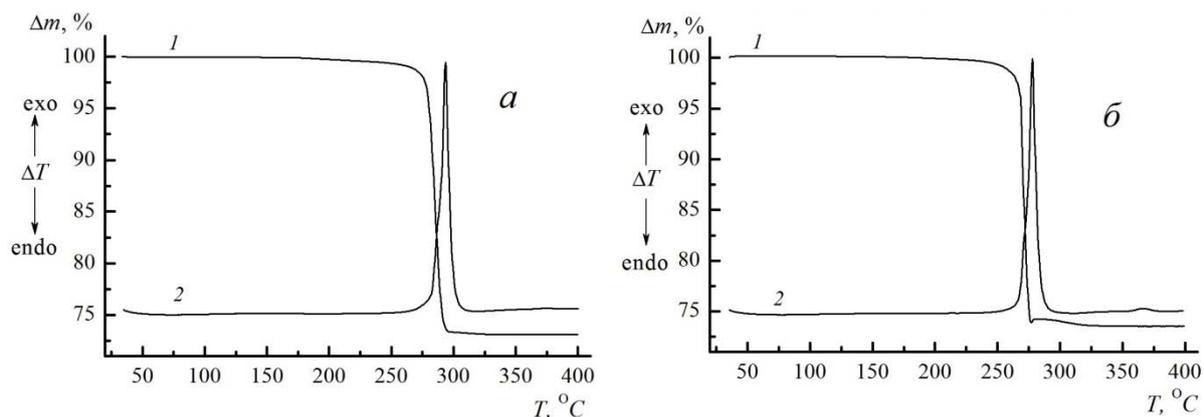


Рис. 2. Кривые термического анализа образцов основного оксалата висмута различной морфологии: ТГ (1), ДСК (2). Условия синтеза образцов: 40 (а) и 80 (б) °С.

Таким образом, основной оксалат висмута может быть получен осаждением из азотнокислых растворов висмута при добавлении к ним щавелевой кислоты в широком интервале рН и температуры процесса при $n = 1$. Морфологические особенности образцов основного оксалата висмута в зависимости от химической предыстории их получения существенно сказываются на механизме термического разложения и чистоте получаемых образцов β - Bi_2O_3 .

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Саломатина А.А., Крутский Ю.Л.

*Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия, silbyann@mail.ru*

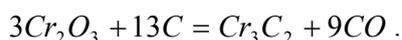
В системе хром-углерод существуют три карбида: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 . Данные соединения нашли широкое применение в промышленности из-за своей высокой твердости (и, как следствие, высокой износостойкости) и жаростойкости. Наиболее высокими значениями этих показателей обладает высший карбид Cr_7C_3 .

Карбид хрома применяется преимущественно в износостойких покрытиях, противостоящих интенсивному абразивному износу, в том числе и при повышенных температурах (до 800 °С). Такие покрытия используются при производстве штампов горячей штамповки, упрочнения конвейерных скребков, изнашиваемых узлов дробилок и насосов. Также карбид хрома добавляют к карбиду вольфрама при изготовлении режущего инструмента. Он предотвращает рост зерен карбида вольфрама при спекании, что приводит к улучшению качества инструмента [1].

Одним из методов получения порошкообразного карбида хрома является синтез из элементов при механохимической обработке шихты, однако данный метод не получил широкого распространения, так как имеют место большие энергозатраты и сравнительно высокая стоимость порошкообразного хрома.

Также известен процесс получения литого карбида хрома самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. В качестве углеродного материала выступает порошкообразный графит. Одним из реагентов в данном способе является очень токсичный оксид хрома (VI). Синтез проводится при давлении 4–20 МПа в среде аргона. Для получения порошка полученный материал необходимо подвергать измельчению. Продукты реакции содержат до 3 масс. % алюминия, который приходится удалять кислотной обработкой [2]. Все вышеупомянутое усложняет процесс.

Получение порошкообразного высшего карбида хрома обычно осуществляют сравнительно несложным печным синтезом путем карботермического восстановления оксида хрома (III). Углеродным материалом, который в данном случае является как восстановителем, так и карбидообразующим элементом, в данном способе является ламповая сажа, имеющая удельную поверхность 14–18 м²/г. Процесс синтеза описывается с помощью следующего общего уравнения химической реакции [1]:



В данной работе в качестве восстановителя и карбидообразующего агента используется нановолокнистый углерод (НВУ). Размер гранул варьируется в диапазоне 4-8 мм. Гранулы НВУ образованы плотно переплетенными волокнами с диаметром 30-100 нм и сравнительно легко растираются в порошок. НВУ достаточно чист: содержащиеся в нем примеси представляют собой остатки исходного катализатора (90 % Ni/10 % Al₂O₃); их содержание не превышает 1 %. Его удельная поверхность значительно превышает удельную поверхность ламповой сажи и находится на уровне 140 м²/г.

Для приготовления шихт использовались оксид хрома (ГОСТ 2912-79 сорт ОХП-1) и НВУ (растертый в порошок и просеянный через сито 100 мкм). Для получения карбида хрома шихта была приготовлена по стехиометрии для вышеприведенной химической реакции. Исходные порошки перемешивались и совместно просеивались через сито 100 мкм.

Термодинамическая температура начала восстановления (при давлении монооксида углерода 1 атм) рассчитывалась по справочным данным [1, 3] и для этой реакции составила 1112 °С. Так как температура плавления карбида Cr₃C₂ составляет ~1900 °С, для получения его в виде порошка процесс необходимо проводить в температурном диапазоне 1112-1900 °С. Эксперименты были проведены в печи Таммана при температурах, °С: 1200, 1300, 1400 и 1500.

Полученные образцы карбида хрома исследовали с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного метода, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Было установлено, что частицы карбида хрома агломерированы, имеют удлиненную форму с округлыми краями. Длина частиц составляет 3–5 мкм, диаметр 2–3 мкм. По результатам энергодисперсионной спектроскопии (EDAX) в образцах карбидов присутствуют преимущественно хром, углерод и в незначительных количествах кислород.

Окисление порошкообразного высшего карбида хрома с размером частиц 7-10 мкм, изученное методом дифференциального термического анализа, начинается при 630 °С и практически полностью завершается при 1060 °С. Карбид хрома Cr₃C₂ со средним размером частиц 0,3 мкм, полученный осаждением из газовой фазы, полностью окисляется в интервале температур 280-580 °С [1]. Повышенная реакционная способность такого порошка объясняется его высокой дисперсностью и несовершенством кристаллической структуры.

По результатам термического анализа было выяснено, что окисление порошков начинается при температурах 565–610 °С. Прирост массы образцов приблизительно равен 25–27 %. Расчетная прибыль массы при полном окислении чистого карбида Cr₃C₂ составляет 27,8 %. Таким образом, полученные высшие карбиды хрома при достижении температуры 1100 °С окисляются почти полностью. Образец, полученный при менее высокой температуре, начинает окисляться раньше и его окисление происходит более полно.

По совокупности результатов по убыли массы в ходе реакции, элементного и термогравиметрического анализов содержание примесей (элементы с атомной массой больше фтора и непрореагировавшие реагенты) в карбиде хрома можно оценить на уровне ~1,5 масс. %.

По результатам растровой электронной микроскопии установлено, что частицы карбида хрома имеют продолговатую форму с длиной 3–5 мкм и диаметром 2–3 мкм.

По изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота определены: удельная поверхность порошков (1,0–1,2 м²/г), удельный объем пор (0,002–0,003 см³/г) и средний диаметр пор (~12 нм).

В работе показано, что нановолокнистый углерод может быть эффективно использован для синтеза карбида хрома.

Литература

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ.изд. / под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Горшков, В.А. Получение литого высшего карбида хрома методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.А. Горшков, Г.Н. Комратов, В.И. Юхвид // Порошковая Металлургия. – 1992. – №11. – С. 57–60.
3. Физико-химические свойства окислов: справ.изд. / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. 472 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ САЖЕНАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА БАЗЕ ОЛИГОМЕРОВ DER-330 И DER-331

А.Н. Яковлева

*Научный руководитель: к.т.н., А.Г. Баннов
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, anya.yakovleva96@gmail.com*

Эпоксидные смолы – это одни из наиболее распространенных термореактивных полимеров, которые востребованы во многих отраслях промышленности. По химическому строению эпоксидные смолы (ЭС) представляют собой синтетические олигомерные соединения. Они используются как в качестве электроизоляционных компаундов, разнообразных лакокрасочных материалов и порошковых красок, антикоррозионных покрытий, так и в качестве связующих для композиционных материалов, применяемых для изготовления изделий различного функционального назначения. Возможности применения ЭС постоянно расширяются за счет разработки новых составов с улучшенными характеристиками. Повышение свойств эпоксидных олигомеров может быть реализовано за счет управления рецептурой и параметрами их отверждения, а также за счет использования различных наполнителей [1,2].

В данной работе проводили исследование свойств саженаполненных эпоксидных композитов на базе олигомеров DER-330 и DER-331 (производство Dow Chemical Company, США). Были установлены закономерности изменения ряда свойств в зависимости от типа эпоксидного олигомера. Получены закономерности изменения химической стойкости композитов при использовании ацетиленовой сажи в качестве наполнителя.

Для приготовления образцов эпоксидных олигомеров и композиционных материалов использовали эпоксидные смолы марки DER-330 и DER-331, отвержденные полиэтиленполиамином (ПЭПА) – отвердителем аминного типа. Олигомер и отвердитель смешивали в массовом соотношении 6:1. В качестве наполнителя использовали ацетиленовую сажу марки Alfa Aesar. ЭС подогревали до 60°C, затем добавляли отвердитель, наполнитель и перемешивали. Полученную смесь отливали в силиконовую форму и оставляли отвердевать.

Полученные образцы тестировали на показатели стойкости к действию химических сред, степень отверждения (экстракция ацетоном), твердость по Шору D и водопоглощение. Испытания на химическую стойкость проводили в соответствии с ГОСТ 12020-72. В качестве химического реагента применялась серная кислота с концентрациями 30% и 94%. Наполнитель – сажа с концентрациями 0,1 масс.%, 0,5 масс.%, 1,0 масс.%, 1,5 масс.%. Предварительно взвешенный образец погружали в кислоту; температура испытания, соответствовала комнатной (25±2)°C. После окончания испытания образец ополаскивали дистиллированной водой, вытирали фильтровальной бумагой и измеряли массу. В концентрированной кислоте наблюдалась потеря массы у всех образцов. Самая большая потеря массы наблюдалась у композита на базе ЭС DER-330 с концентрацией сажи 0,1% равная (67,6%), а наименьшая потеря массы наблюдалась у образцов с концентрациями сажи 0,5 масс.% и 1,5 масс.% равная 40,5% и 40,8%, соответственно.

Наибольшая потеря у образца на базе ЭС DER-331 наблюдалась у ненаполненного композита равная (45,2%), а самая наименьшая потеря массы у образцов с концентрациями сажи 0,1 масс.% и 1,5 масс.% равная 30,3% и 32,2%, соответственно. В отличие от концентрированной серной кислоты, где образец усиленно терял массу в разбавленной кислоте наблюдался прирост массы, что может быть связано с хорошим водопоглощением композиций при воздействии разбавленных растворов серной кислоты. В результате испытаний установили сравнительную стойкость олигомеров в данной химической среде.

Для определения степени отверждения измельчали 1 г образца без наполнителя и с наполнителем (сажа). Образцы помещали в ацетон на 24 ч, после чего оставшийся ацетон сливали, а материал высушивали в течение 24 ч. После измерили массу образцов и наблюдали, что средняя степень отверждения образцов на базе ЭС DER-330 без наполнителя составила 99,98%, а с наполнителем масса образцов увеличилась, что может говорить о поглощении ацетона пористым углеродным материалом. Данные говорят о достаточно высокой степени сшивки эпоксидных олигомеров уже при комнатной температуре при использовании ПЭПА.

Испытание на водопоглощение проводилось в соответствии с ГОСТ 4650-80. Перед испытанием образец высушили в сушильном шкафу при 50°C в течение 24 ч, затем охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. После охлаждения измеряли массу образца и погружали в дистиллированную воду на 24 ч, выдерживая при комнатной температуре. Спустя 24 ч образец доставали, протирали фильтровальной бумагой и измеряли массу. В результате испытания установили, что массовая доля воды поглощенная ненаполненным образцом на базе ЭС DER-330 составила 0,084%, 0,1 масс.% сажи

– 0,089%, 1,5 масс.% сажи – 0,093 масс.%. Таким образом, использование сажи в качестве наполнителя повышает водопоглощение композита, но незначительно.

Твердость по Шору D измеряли с помощью дюрометра в соответствии с ГОСТ 24621-91. Из полученных данных можно сказать, что с увеличением концентрации сажи в образце твердость возрастает на 1-2 единицы по шкале Шора D. Тоже самое можно сказать, о зависимости плотности от концентрации: чем больше концентрация, тем выше плотность композитов.

Изучение свойств эпоксидных олигомеров и их композитов позволит значительно расширить спектр их применения и получить материалы с новыми функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Бердюгина, И.С. Термическая деградация эпоксидных композитов на базе терморасширенного графита и многостенных углеродных нанотрубок / И.С.Бердюгина, Ю.П.Стеклова, А.А. Шibaев, Е.А. Максимовский, А.Г. Баннов // Журнал прикладной химии.-2016-№9.- С.1155-1162.

2. Яковлева, А.Н. Исследование свойств эпоксидных олигомеров и их композитов в зависимости от технологии их получения. В кн.: Наука. Технологии. Инновации// Сборник научных трудов в 10 ч. / под ред. асс. С.И. Василевской. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – Часть 3. – С. 108-110.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ВИСМУТА НА ГРАНИ ЗОЛОТА (III)

Рогожников Н.А.

*Новосибирский государственный технический университет,
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия
rogna@mail.ru*

Взаимодействие катионов металлов с инородной металлической подложкой, начинающееся при потенциалах более анодных, чем соответствующий равновесный потенциал металла, находящегося в растворе, приводит к значительному изменению адсорбционных и каталитических свойств субстрата [1]. Одной из систем, для которой известен такой каталитический эффект, является поверхность золотого электрода, на которой присутствуют адсорбированные ионы висмута [2]. Целью работы является изучение взаимодействия этих ионов с термодинамически наиболее устойчивой гранью Au(111).

Исследования были выполнены посредством квантово-химического моделирования взаимодействия ионов Bi^{3+} и образующихся в водном растворе его соединений с кластером из 18 атомов Au, плоская часть которого из 12 атомов отображала поверхность золота. Вычисления производились с помощью программного пакета GAMESS-US [3].

Исследовалось взаимодействие простых ионов Bi^{3+} с незаряженной поверхностью золота. Энергия адсорбции из газовой фазы характеризует химическую составляющую связи адсорбат-адсорбент. Наиболее выгодна адсорбция в положении hollow (fcc) с энергией -2224 кДж/моль. При адсорбции в точках hollow (hcp) и bridge энергия адсорбции уменьшается на 38 и 28 кДж/моль. Адсорбция в точке on-top на 121 кДж/моль менее устойчива. Адсорбция простого иона висмута сопровождалась заметным изменением его заряда до $1.39 \div 1.27$.

При адсорбции из водного электролита энергия адсорбции понижается вследствие того, что происходит частичное разрушение гидратной оболочки иона или молекулы при переходе на поверхность, а также вытеснение молекул воды с поверхности. Энергия адсорбции Bi^{3+} из водного раствора уменьшалась до $-134 \div -154$ кДж/моль в зависимости от места адсорбции. Растворитель препятствовал смещению заряда с адсорбированного катиона. Эффективный заряд иона Bi^{3+} имел величину от 2.00 до 2.21. Следовательно, ион висмута существует на поверхности в ад-ионной, а не в ад-атомной форме.

Ионы Bi^{3+} обладают значительной склонностью к гидролизу. Простые ионы Bi^{3+} существуют в водном растворе только в сильно кислых средах [4]. В сильно разбавленных по висмуту растворах в результате гидролиза образуются моноядерные гидроксиды. Продукты гидролиза составляют половину содержащегося в растворе висмута уже при $\text{pH} \approx 1$. С ростом pH их доля увеличивается. Формы моноядерных гидроксосоединений висмута в адсорбированном состоянии показаны на рис.1. Некоторые их параметры представлены в табл.1.

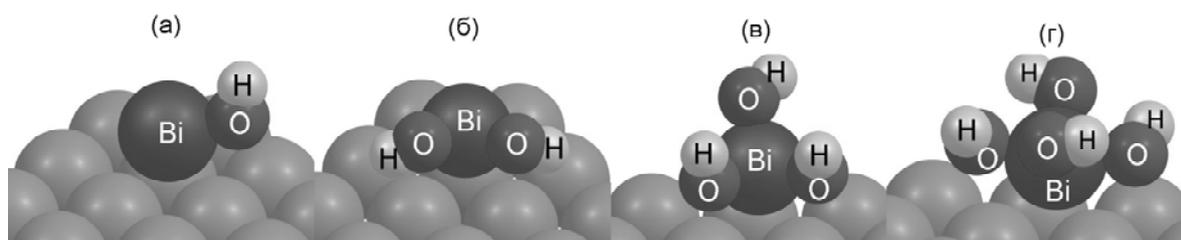


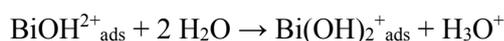
Рис.1. Вид адсорбированных на поверхности золота катионов BiOH^{2+} (а) и Bi(OH)_2^+ (б), молекулы Bi(OH)_3 (в) и аниона Bi(OH)_4^- (г).

По мере увеличения количества ионов OH^- , связанных с атомом висмута, прочность связи гидроксокомплексов с золотом понижается. При адсорбции ионов происходит их частичный разряд. Электронная плотность смещается с металла на адсорбированный катион или с аниона на металл. При адсорбции молекулы зарядение происходит за счет небольшого смещения электронной плотности на металл, подобно случаю адсорбции аниона.

Таблица 1. Энергии газовой адсорбции ($\Delta E_{\text{ads,gas}}$) и адсорбции из растворов ($\Delta E_{\text{ads,solv}}$) гидроксидов свинца. Эффективные атомные заряды (Q) и суммарные заряды (Q_{ads}) для адсорбированных гидроксидов свинца. В скобках приведены значения эффективных атомных зарядов, вычисленных с учетом влияния растворителя.

Молекула или ион	$\Delta E_{\text{ads,gas}}$, кДж/моль	$\Delta E_{\text{ads,solv}}$, кДж/моль	Q_{Bi}	Q_{O}	Q_{H}	Q_{ads}
BiOH^{2+}	-783	-35	1.71 (2.19)	-0.87 (-0.89)	0.26 (0.32)	1.10 (1.62)
Bi(OH)_2^+	-167	117	2.02 (2.28)	-0.84 (-0.91)	0.26 (0.29)	0.86 (1.04)
Bi(OH)_3	-118	-59	2.14 (2.23)	-0.91 (-0.98)	0.25 (0.30)	0.16 (0.19)
Bi(OH)_4^-	-29	41	2.28 (2.29)	-0.92 (-1.01)	0.24 (0.27)	-0.44 (-0.67)

При адсорбции из водного электролита энергия адсорбции понижается. Окружение адсорбированных частиц растворителем приводит также к увеличению поляризации связей, проявляющейся в том, что эффективные атомные заряды становятся более значительными. Вследствие этого увеличиваются суммарные заряды адсорбированных гидроксидов. Воздействие водного растворителя приводит к тому, что склонность к адсорбции проявляют только BiOH^{2+} и Bi(OH)_3 . Двухзарядный катион BiOH^{2+} , существующий в кислых растворах [4], способен адсорбироваться вследствие высокой прочности связи с золотом, а молекула Bi(OH)_3 – вследствие малых затрат энергии на дегидратацию нейтральной частицы. Присутствующий только в кислых и слабокислых электролитах ион Bi(OH)_2^+ [4] неспособен к адсорбции из водного раствора вследствие более слабой прочности связи с золотом и затрат на его частичную дегидратацию. Его появление на поверхности становится возможным в результате гидролиза адсорбированного BiOH^{2+}



с энергией -49 кДж/моль. Адсорбированная молекула Bi(OH)_3 в кислых и нейтральных растворах представляет собой стабильное состояние. Энергии ее гидролиза и диссоциации имеют положительное значение.

В щелочных электролитах присутствуют только Bi(OH)_3 и Bi(OH)_4^- [4]. Процессы в щелочной среде осложнены адсорбцией ионов OH^- на золоте [5]. Энергия адсорбции из водного раствора составляла -23 кДж/моль. Молекула Bi(OH)_3 способна к вытеснению ионов OH^- с поверхности. Молекула Bi(OH)_3 раствора также может реагировать с адсорбированными OH^- , образуя адсорбированный анион Bi(OH)_4^-



Энергия реакции составляет -50 кДж/моль. Следовательно, в щелочных растворах на поверхности золота могут присутствовать как $\text{Bi}(\text{OH})_3$, так и $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$.

Список литературы

1. Петрий О.А., Лапа А.С. Электрохимия адатомных слоев // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 24. С. 94 - 146.
2. Tamura K., Ocko B. M., Wang J. X, Adžić R.R. Structure of active adlayers on bimetallic surfaces: oxygen reduction on Au(111) with Bi adlayers // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 3896.
3. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347-1363.
4. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. С. 25.
5. Chen A., Lipkowski J. Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode // J. Chem. Phys. B. 1999. V. 103. P. 682.

ВЛИЯНИЕ Ni-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА $\text{C}_2\text{-C}_4$

Попов М.В.¹, Тоцевикова М.С.¹, Широбокова М.С.¹, Кувишинов Г.Г.²

¹Новосибирский государственный технический университет,

Механико-технологический факультет

²Сочинский государственный университет

Известно, что сжиженные углеводородные газы (СУГ) получают из фракции легких углеводородов, которую выделяют из попутного нефтяного газа. Основная часть СУГ идет на переработку, а остальная – непосредственно потребителю в качестве топлива. Основное направление химической переработки СУГ – это термические и каталитические превращения. В первую очередь речь идет о пиролизе и дегидрировании, приводящие к образованию ненасыщенных углеводородов – ацетилен, диенов, олефинов, которые широко применяются для производства высокомолекулярных соединений и кислородсодержащих продуктов. Этот процесс также включает в себя производство сажи термическим разложением в газовой фазе, а также процесс производства ароматических углеводородов.

Одним из перспективных способов переработки СУГ, в частности смеси пропана и бутана, является процесс каталитического разложения. В результате химической реакции $\text{C}_n\text{H}_m \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{C}_{\text{ТВ}}$, происходящей на катализаторе, образуется водород, метан и нановолокнистый углерод (НВУ) [1-2]. НВУ обладает уникальными физико-химическими свойствами, при этом может быть, например, сам использован в качестве восстановителя и карбидообразующего агента при синтезе тугоплавких твердых веществ (TiC , V_4C , Cr_3C_2 , ZnC_2 , VC), при этом карбиды получают мелкодисперсными с минимальным количеством примесей (не более 1,5%) [3].

Традиционно процесс разложения легких углеводородов проводят при атмосферном давлении на высокопроцентных никель-содержащих катализаторах [4]. Однако представляет интерес проведения процесса каталитического разложения при повышенных давлениях.

Цель данной работы – исследование влияние высокопроцентных Ni-содержащих катализаторов на концентрацию водорода в процессе каталитического разложения углеводородов ряда $\text{C}_2\text{-C}_4$.

Эксперименты проводили в проточной каталитической установке Autoclave Engineers BTRS-Jn. Катализаторы были приготовлены гетерофазным золь-гель методом. Состав катализатора: $50\text{Ni}+40\text{X}+10\text{SiO}_2$ (масс.%), где X – Cu, Mo, Co, Fe. В качестве исходного углеводорода использовали смесь пропана и бутана (СПБТ). Температура процесса составляла 600 °С при давлении 2.3 атм. Состав газообразных продуктов реакции измеряли с помощью газового хроматографа Хромос ГХ-1000.

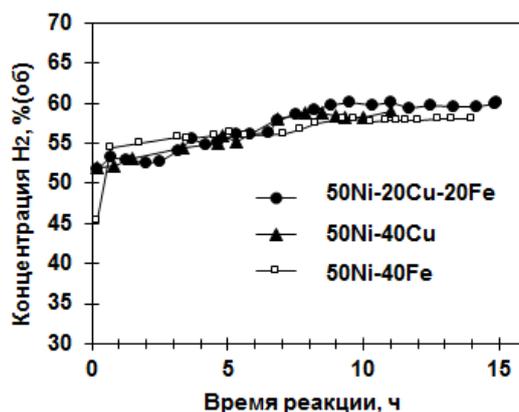


Рисунок 1 – Изменение концентрации водорода в процессе разложения СПБТ от времени реакции на различных катализаторах при T=600°C и P=2.3 атм

Результаты экспериментов каталитического разложения СПБТ показали практическое отсутствие влияние состава катализатора на концентрацию водорода в процессе каталитического разложения СПБТ, видимо, из-за вклада гомогенного разложения (см. рисунок 1), который в большей степени влияет на процесс при условии проведения процесса под давлением выше атмосферного. При этом на поверхности НВУ, образовавшегося в ходе реакции, были обнаружены с помощью просвечивающей электронной микроскопии турбостратные структура углерода, таким образом, авторы сделали вывод, образовавшейся в ходе гомогенного разложения углерод, участвует в процесса в качестве некого катализатора, который играет уже роль в механизме цепного разложения исходного углеводорода.

Список литературы

1. Kuvshinov G.G., Parmon V.N., Sadykov V.A., Sobyenin V.A. New catalysts and catalytic processes to produce hydrogen and syngas from natural gas and other light hydrocarbons// Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. Vol. 119. – P. 677
2. Popov M. V., Shinkarev V. V., Brezgin P. I., Solov'ev E. A., Kuvshinov G. G. Effect of pressure on the production of hydrogen and nanofilamentous carbon by the catalytic pyrolysis of methane on Ni-containing catalysts// Kinetics and Catalysis. – 2013. – Vol. 54. – iss. 4. – P. 481–486
3. Крутский Ю. Л., Дюкова К. Д., Баннов А. Г., Соколов В. В., Пичугин А. Ю., Максимовский Е. А., Ухина А. В., Крутская Т. М., Попов М. В., Нецкина О. В. Синтез высокодисперсного порошка диборида хрома с использованием нановолокнистого углерода// Перспективные материалы. – 2015. – № 3. – С. 55–62
4. Соловьев Е. А. Влияние состава катализатора на процесс получения водорода селективным каталитическим пиролизом пропана / Е. А. Соловьев, Г. Г. Кувшинов // Альтернативная энергетика и экология, 2011. №10. С. 127-132

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ α -AL₂O₃

Ниязова Р. Н.¹, Еремина Н.В.², Исупов В.П.²

Новосибирский государственный технический университет¹,
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН²

Высокодисперсные моноалюминаты применяются в качестве материала матричного электролита карбонатрасплавленных топливных элементов. традиционно в качестве загустителя для матричного электролита используется гамма-алюминат лития. было обнаружено, что при длительной эксплуатации топливных элементов γ -lialo₂ переходит в низкотемпературную форму - α -lialo₂, а из-за значительной разницы в плотности для γ -lialo₂ (2,6 г/см³) и α -lialo₂ (3,4 г/см³) происходит деградация матричного электролита. поэтому для топливных элементов было предложено использовать в качестве материала матричного электролита высокодисперсную низкотемпературную модификацию α -lialo₂ [1]. важными условиями его использования являются – монофазный состав, величина удельной поверхности не менее 10 м²/г. традиционные методы синтеза α -lialo₂ – керамический и золь-гель метод, обладают определенными преимуществами, однако они дорогостоящи, не экологичны, требуют продолжительного времени и высоких температур синтеза [2,3]. по сравнению с ними новый, механохимический метод привлекает внимание своей простотой, экологичностью и возможностью применения доступных и относительно дешевых реагентов. механохимический метод синтеза алюминатов лития заключается в предварительной механической активации смеси карбоната лития и

гидроксида алюминия в высоконапряженном активаторе и их термической обработке, ранее он успешно применялся для получения γ - LiAlO_2 [4]. как следует из работы [4], для механохимического синтеза высокодисперсного α - LiAlO_2 , в отличие от γ - LiAlO_2 , механическую активацию смеси необходимо проводить в условиях минимальной аморфизации гидроксида алюминия. кроме того, температура термической обработки механически активированной смеси не должна превышать 700 °с. целью настоящей работы явилось исследование процессов синтеза высокодисперсного α - LiAlO_2 при термической обработке механически активированной смеси гидроксида алюминия и карбоната лития.

в работе использовали кристаллический тригидроксид алюминия (гиббсит) марки «ч.д.а.» и карбонат лития марки «х.ч.». механическую активацию смеси веществ проводили на воздухе в лабораторной планетарной центробежной мельнице аго-2, при ускорении 10 g в интервале времен от 1 до 5 минут. термическую обработку проводили в лабораторной печи snol в течение 4 ч, при температурах 600, 650, 700 °с. полученные смеси исследовали методами рфа, рфа in situ, тга, измерения удельной поверхности.

Так как для механохимического синтеза α - LiAlO_2 механическая обработка смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Li_2CO_3 не должна приводить к существенной аморфизации гиббсита, в работе исследовали влияние времени активации смеси и величины центробежного ускорения на аморфизацию гидроксида алюминия. Степень аморфизации $\text{Al}(\text{OH})_3$ - (А, %) рассчитывали по формуле $A (\%) = 100 \cdot (J_0 - J_t) / J_0$, где J_0 - интегральная интенсивность выбранного рефлекса гиббсита до активации, J_t - интегральная интенсивность этого рефлекса после активации смеси в течение t минут. Как видно из рисунка 1а уменьшение времени механической обработки и величины центробежного ускорения приводит к уменьшению степени аморфизации гидроксида алюминия. Минимальные величины аморфизации $\text{Al}(\text{OH})_3$ при механической активации смеси реагентов наблюдается при величине центробежного ускорения 10 g. Поэтому в дальнейших экспериментах были использованы образцы, полученные при активации смеси гиббсита и карбоната лития при этой величине центробежного ускорения в течение 1, 3 и 5 минут.

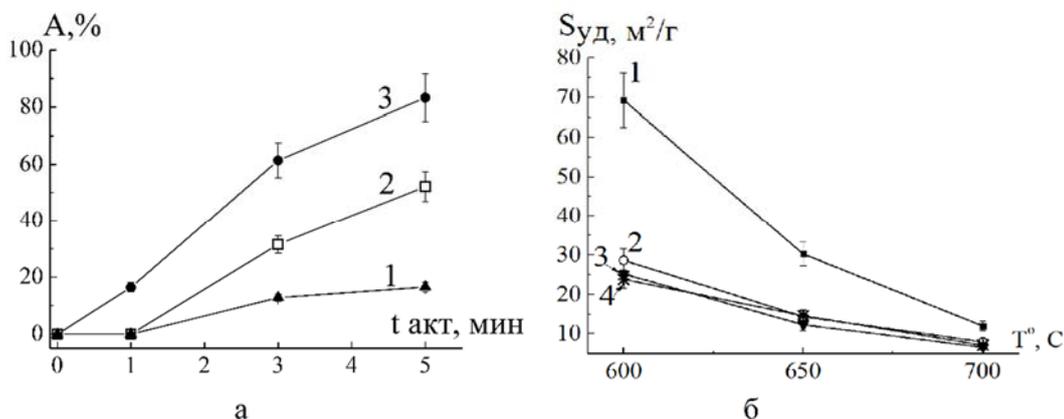


Рис.1. Аморфизация гиббсита в зависимости от времени активации и величины центробежного ускорения: 1-10g, 2-20g, 3-40g. (а) и зависимость удельной поверхности продуктов термической обработки исходной (1, ■) и механически активированной в течение различного времени смеси гидроксида алюминия и карбоната лития от температуры процесса (б). Время механической активации (минуты): 1- (2, ○); 3 – (3, ▼); 4 – (5,*). Время термической обработки – 4 часа (б).

Данные РФА in situ свидетельствуют о том, что в неактивированной смеси в области температур 200–300°С разлагается гидроксид алюминия, образуются бемит и χ - Al_2O_3 (рис.3). Разложение бемита и образование γ - Al_2O_3 , протекает в области 400 - 600 °С, а при температуре выше 600 °С карбонат лития взаимодействует с χ и γ - Al_2O_3 образуя алюминат лития (схема). Совместно с рефлексами α - LiAlO_2 при температуре 800 °С появляются рефлексы γ - LiAlO_2 . Наряду с рефлексами α - LiAlO_2 и γ - LiAlO_2 сохраняются слабые рефлексы карбоната лития, что свидетельствует о том, что реакция взаимодействия этого вещества с оксидами алюминия не завершена.

Для смеси после 1 минуты механической активации, как и для не активированной смеси, нагревание до 300 °С приводит к образованию бемита и χ - Al_2O_3 (рис.4).

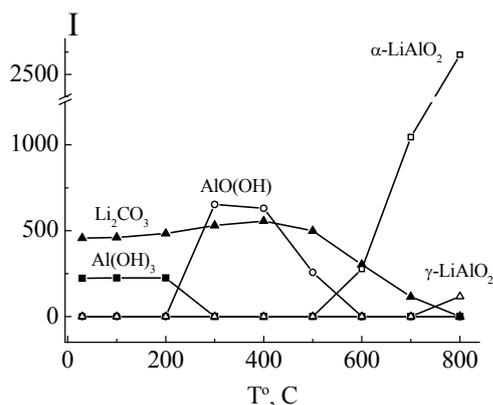


Рис.3. Интегральная интенсивность рефлексов исходных реагентов и продуктов их взаимодействия в зависимости от температуры термической обработки

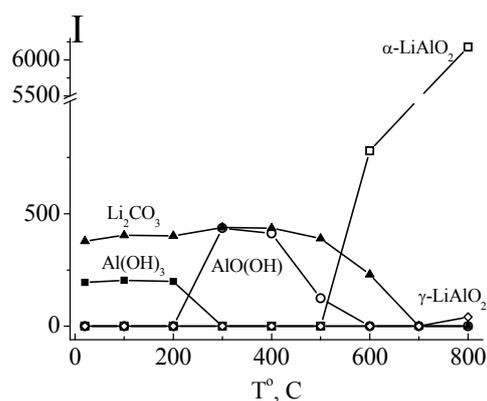


Рис.4. Интегральная интенсивность рефлексов гиббсита, карбоната лития в механически активированной в течение 1 минуты смеси реагентов и продуктов их взаимодействия в зависимости от температуры термической обработки

Количество бемита, образующегося при разложении гидроксида алюминия в активированной смеси, меньше чем в неактивированной. Разложение бемита идет в интервале температур 400-500 °C и сопровождается образованием γ - Al_2O_3 . Снижение интенсивности Li_2CO_3 начинает происходить в температурном интервале 500 °C - 600 °C, а при 700 °C рефлексы карбоната лития практически полностью исчезают, регистрируются только рефлексы α - LiAlO_2 . При 800 °C появляются слабые рефлексы γ - LiAlO_2 , рефлексы карбоната лития отсутствуют. Для образцов, активированных 3 и 5 минут, фазовые превращения аналогичны картине превращений, наблюдаемых при термической обработке смеси, активированной в течение 1 минуты. Содержание бемита, образующегося при разложении гидроксида алюминия уменьшается, увеличивается интенсивность рефлексов α - LiAlO_2 , образующихся при 600 °C, и рефлексов γ - LiAlO_2 , образующихся при нагревании до 800 °C.

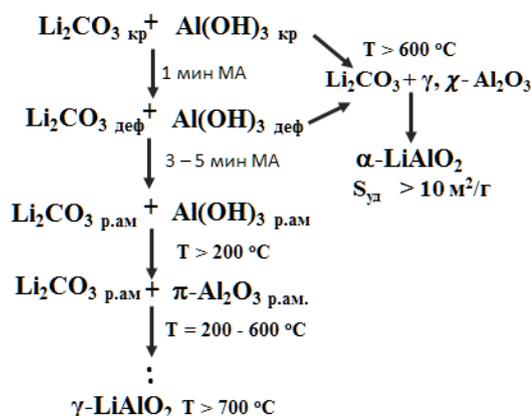


Рис.3. Схема процессов механохимического синтеза α - LiAlO_2 .

На основании экспериментальных данных предложена предполагаемая схема процесса синтеза моноалюминатов лития (рис.3). Удельная поверхность образующегося моноалюмината лития зависит от времени активации смеси реагентов и последующей температуры термической обработки (рис. 1б) Максимальная величина удельной поверхности получена для продуктов термической обработки не активированной смеси, при увеличении температуры удельная поверхность уменьшается. Механическая активация смеси приводит к уменьшению удельной поверхности α - LiAlO_2 . Наиболее сильное изменение удельной поверхности происходит при активации смеси в течение одной минуты. Дальнейшее возрастание времени активации влияет на удельную поверхность твердой фазы незначительно.

Таким образом, предварительная механическая активация смеси $\text{al}(\text{oh})_3$ и li_2co_3 в аго-2, при условии минимального образования рентгеноаморфного гидроксида алюминия и дальнейшей термической

обработки, обеспечивают получение практически монофазного высокодисперсного α - LiAlO_2 . величины удельной поверхности и дисперсности алюмината позволяют использовать его в качестве материала матричного электролита карбонатрасплавленных топливных элементов.
Работа выполнена в рамках государственного задания ихтм со ран (проект 0301-2018-0006).

Список литературы

1. Choi H.J., Lee J.J., Hyun S.H., Lim H.C. Fuel cells. 2010. V.10. No. 4. P.613–618
2. Kinoshita K., Sim J.W., Ackerman J. P. // Mat. Res. Bul. 1978. N13. P. 445-455.
3. Ribeiro R.A., Silva G.G., Mohallem N.D.S. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2001. v.62. P. 857-864.
4. Исулов В.П., Трухина Я.Е., Еремина Н.В. и др. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1262-1270

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДЕКАНТАТОВ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Ю. В. Островский¹⁾, Г. М. Заборцев²⁾, Д. Ю. Островский²⁾

¹⁾ Новосибирский Государственный Технический Университет, Россия

²⁾ Новосибирский филиал АО «ГСПИ», Россия

e-mail: YuVOstrovskiy@aogspi.ru

Урансодержащие сточные воды предприятий атомной промышленности после подщелачивания (как правило, суспензией гидроксида кальция) сбрасываются в хранилища ЖРО, где происходит отстаивание осадка с образованием ила и декантата.

В результате поглощения углекислого газа из атмосферы происходит раскисление декантатов и повышение в них концентраций загрязняющих веществ и, в частности, ртути и урана. Средние значения загрязняющих веществ в декантате хранилища ЖРО представлены в таблице 1.

Накопители ЖРО потенциально опасны, поскольку в процессе их эксплуатации происходит миграция радиоактивных веществ за пределы хранилища, кроме того, аварии на оградительных и фильтрующих дамбах могут привести к загрязнению территории, подземных и поверхностных вод.

После окончания срока службы хранилище ЖРО должно быть законсервировано, что требует полного сброса декантатов.

Таблица 1 - Концентрации загрязняющих веществ в декантате хранилища ЖРО

Загрязняющие вещества	Единица измерения	Среднее значение	ПДК
Уран	мг/л	1,60	0,015
Кальций	мг/л	1305	нет
Натрий	мг/л	1975	200
Нитрат-ион	мг/л	1961	45
Хлорид-ион	мг/л	2365	350
Сульфат-ион	мг/л	309,5	500
Аммоний -ион	мг/л	190	1,5
Фторид-ион	мг/л	5,30	1,5
pH	ед.	6,8	6-8 ед.

Одним из способов снижения неблагоприятного воздействия тяжелых и радиоактивных металлов, содержащихся в хранилищах ЖРО, является использование детоксицирующих препаратов.

Детоксицирующими препаратами для декантатов хранилищ ЖРО могут быть природные вещества – растворимые в воде гуматы – натриевые и калиевые соли гуминовых кислот, поскольку ионы тяжелых и радиоактивных металлов образуют с гуматами нерастворимые соединения.

Фрагмент гуминовой кислоты представлен на рис. 1.

В исследованиях использовали углегуминовые препараты (УГП), полученные в процессе механохимической активации смеси бурого угля и карбоната натрия. Были использованы бурые угли Канско-Ачинского угольного бассейна, относящиеся к группе 2Б.

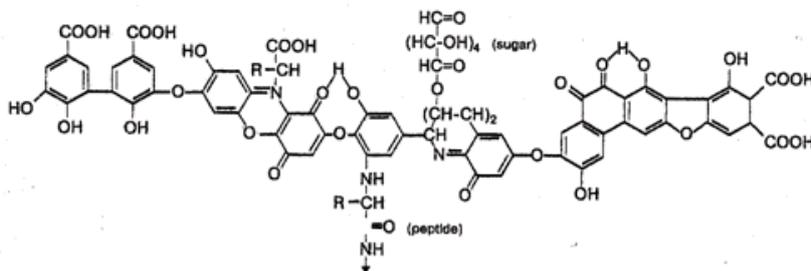


Рис. 1. Фрагмент молекулы гуминовой кислоты (Stevenson, 1982)

Механохимическую активацию смеси бурого угля и карбоната натрия (7,5 %) проводили на планетарной мельнице-активаторе АГО-2 при ускорении мелющих шаров 300 м/с² (содержание гуминовых кислот в УГП достигало 16,0 %), и при ускорении мелющих шаров 1000 м/с² содержание гуминовых кислот в УГП достигало 55,0 %.

В промышленности углегуминовые препараты могут быть получены посредством мехактивации с использованием центробежно-эллиптической вибрмельницы «ЦЭМ-500.2Д» производительностью до 400 кг/час.

При исследовании сорбции урана и ртути на УГП в модельный декантат хранилища ЖРО добавляли, соответственно, навеску аммонийуранилтрикарбоната (АУТК) или нитрата ртути (II). В полученную смесь добавляли навеску УГП (содержание гуматов 15,8 %). Изотермы сорбция урана и ртути на УГП представлены на рис. 2.

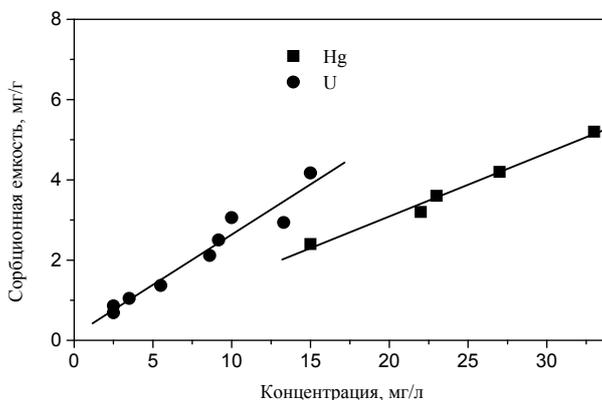


Рис. 2. Изотермы сорбции урана и ртути из модельного раствора на УГП ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Изотермы сорбция урана и ртути на УГП в обозначенных концентрационных интервалах могут быть описаны уравнениями (Островский, 2016):

$$\text{для урана } a_U = 0,1314 + 0,2505 C_U$$

$$\text{для ртути } a_{Hg} = -0,0709 + 0,1579 C_{Hg}$$

При исследовании сорбции урана и ртути на УГП в реальный декантат хранилища ЖРО добавляли навеску углегуминового препарата (УГП) с содержанием гуматов 15,8 %. Температура декантата $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Исходная концентрация $C_U = 0,375\text{ мг/л}$, а скорректированная по ртути $C_{Hg} = 0,0113\text{ мг/л}$. Результаты сорбции урана и ртути на УГП представлены на рис. 3.

Сорбция урана и ртути углегуминовым препаратом достаточно эффективна: добавка 1 г/л приводит к существенному снижению остаточной концентрации.

Хранилище ЖРО представляет собой чашу, заполненную илом, содержащим ионы тяжелых и радиоактивных металлов, и декантатом над илом. При обработке декантата прямо в чаше хвостохранилища необходимо учитывать не только процессы сорбции ионов тяжелых и

радиоактивных металлов из декантатов на УГП, но также и процессы массообмена ил – декантат и ил – УГП.

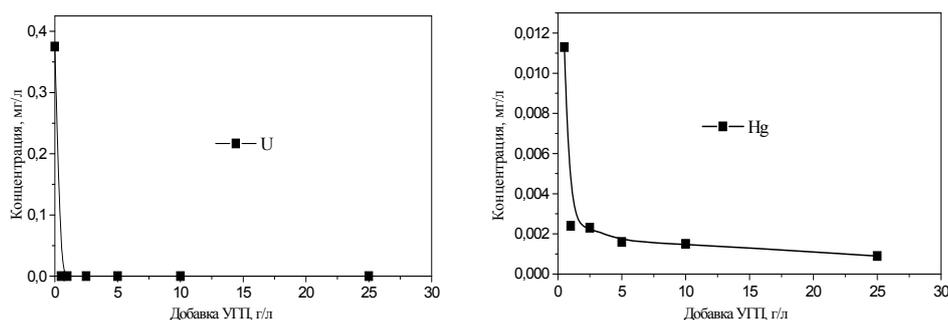


Рис. 3. Сорбция урана и ртути из реального декантата при добавке УГП (t = 25 °C)

Для моделирования процессов массообмена с участием декантата и ила хранилища ЖРО, содержащего урана до 100 мг/кг, в стеклянном цилиндре была создана система: снизу ил – сверху декантат (об. соотношение 1:10) при добавке в декантат 1 г/л УГП с содержанием гуматов 15,8 %.

Концентрация урана в декантате в течение 120 часов снизилась с 0,4 мг/л до нуля и оставалась на этом уровне в течение последующих 3 недель. Прозрачность полученного раствора близка к прозрачности исходного раствора.

При увеличении содержания гуматов в УГП пропорционально снизятся расходные коэффициенты на детоксикацию как почв, так и водных систем.

Использование углегуминового препарата, как доступного и эффективного реагента, позволит решить часть экологических проблем, стоящих как перед предприятиями урановой отрасли, так и смежных отраслей промышленности.

Список литературы

1. Островский Ю. В. Использование углегуминовых препаратов для локализации урана и ртути в жидких и твердых производственных отходах предприятий ГК «Росатом» / Ю. В. Островский, Г. М. Заборцев, В. В. Цивелёв, и др. // Химия в интересах устойчивого развития. - 2016. - Т. 24. - № 6. - С. 781-787.
2. Тодожокова А.С. Комплексная переработка бурых и каменных углей Горного Алтая / А.С. Тодожокова, Г.П. Торопчина // Сборник научных статей: "Биоразнообразие и проблемы экологии Горного Алтая: прошлое, настоящее, будущее" - Горно-Алтайск.: - 2005. - С. 200-204.
3. Stevenson F.J. Humus chemistry genesis, composition, reactions / F.J. Stevenson // Willey Interscience, New York. - 1982.

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ОКСИДОВ ГРАФИТА

Никитёнок О.В., Баннов А.Г.

*Новосибирский государственный технический университет,
Механико-технологический факультет*

В настоящее время исследование свойств различных углеродных материалов является одним из самых интересных направлений в науке и особый интерес вызывают модифицированные материалы на основе графена и родственных материалов. К числу таких материалов можно отнести оксид графита. Оксид графита (ОГ) представляет собой слоистый материал, состоящий из окисленных графеновых слоев, который обладает значительной гидрофильностью, благодаря высокому содержанию функциональных групп [1]. Функциональные группы в составе ОГ могут находиться как в межслоевой форме, так и в поверхностной форме. ОГ с различным содержанием кислорода может использоваться в различных областях: для синтеза графена и графеноподобных материалов [2], для газовых сенсоров и биосенсоров [3] и других. Изменение качественного и количественного состава функциональных групп оксида графита может существенно менять адсорбционные свойства материала в совокупности с электронными свойствами. Вследствие большого диапазона областей применения и лёгкости

вариаций свойств оксидов графита и их модификаций за счет изменения условий синтеза и дальнейшей обработки, существует множество малоизученных аспектов в данном направлении. Данная работа посвящена получению образцов оксидов графита, обладающих различной концентрацией кислородсодержащих функциональных групп. В работе использовались различные способы синтеза и обработки оксидов графита для модификации поверхности.

В данной работе проводился синтез ОГ с использованием модифицированного метода Хаммерса [4]. Также образцы оксида графита модифицировали – выдерживали в различных реагентах (HNO_3 , H_2SO_4 , NH_4OH) в течение длительного времени, промывали и высушивали полученные материалы. Анализ проводился при помощи таких методов исследования, как РФА, РЭМ, ЭДС, ТГ-ДСК и ИК-спектроскопия. Было установлено, что в полученных образцах в незначительных количествах присутствует фаза графита, что отражается на 002 рефлексах спектров порошковой дифракции. Содержание кислорода и других функциональных групп и элементов зависит от условий проведения синтеза и дальнейшей функционализации. Выход продукта по массе от исходного содержания графита составлял выше 100%, что говорило об образовании значительного количества кислородсодержащих групп (C–O, C=O, C(O)O) и интеркаляции воды в межслоевое пространство.

Исследование влияния различных факторов на выход и качество конечного продукта позволит в будущем разработать более эффективные методики синтеза в зависимости от поставленной цели дальнейшего применения материала. Кроме того, изучение и синтез относительно новых модифицированных продуктов даёт основу для ещё более обширного внедрения оксидов графита в различные области применения.

Благодарности

Работа выполнена поддержке стипендии Президента РФ СП-547.2018.1.

Список литературы

1. Buchsteiner A., Lurf A., Pieper J. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 22328.
2. Reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide /O.O. Ekiz, M. Urel, H. Guner, A.K. Mizrak, A. Dana // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5 (4). – P. 2475-2482.
3. Carboxyl-functionalized graphene oxide composites as SPR biosensors with enhanced sensitivity for immunoaffinity detection / N-F. Chiu, S-Y. Fan, C- D. Yang, T-Y. Huang // Biosensor and Bioelectronics. – 2016. – Vol. 89. – P. 370-376.
4. Синтез и исследование свойств оксида графита и терморасширенного графита / А.Г. Баннов, А.А. Тимофеева, В.В. Шинкарев, К.Д. Дюкова, А.В. Ухина, Е.А. Максимовский, С.И. Юсин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 166–173.

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕТУЛИНА С АДИПИНОВОЙ КИСЛОТОЙ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

А.В. Михайловская, С.А. Мызь, С.А. Кузнецова, Т.П. Шахтинейдер

*Новосибирский государственный технический университет,
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск,
Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск*

Получение новых форм лекарственных веществ, в том числе природных, извлеченных из растительного сырья, в настоящее время актуально в связи с необходимостью производства эффективных лекарственных препаратов.

Бетулин (3 β ,28-дигидрокси-20(29)-лупен) (рис. 1, а) – пентациклический тритерпеновый спирт $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ лупанового ряда, который добывают из коры некоторых видов берёзы [1]. В последнее время обнаружен широкий спектр биологической активности бетулина, в частности антисептические, противовоспалительные, противовирусные свойства, а также антибактериальные и противоопухолевые [2, 3]. Несмотря на множество полезных свойств, бетулин ограниченно применяют в фармации из-за его плохой растворимости. Как известно, получение смешанных кристаллов активного фармацевтического ингредиента (АФИ) может улучшить его функциональные свойства, являющиеся клинически важными, например, растворимость, скорость растворения, стабильность и др. [4].

Механохимический метод с добавлением небольшого количества растворителя среди прочих методов получения смешанных кристаллов пользуется наибольшей популярностью [5], благодаря

тому, что можно быстро обнаружить принципиальную возможность существования смешанных кристаллов в данном конкретном случае, перебрав при этом несколько компонентов и соотношений для одного АФИ.

Целью данной работы было получение смешанных кристаллов бетулина с адипиновой кислотой с помощью механохимических методов.

Адипиновая кислота (рис. 1, б) - двухосновная предельная карбоновая кислота, которая широко используется в промышленности, например, как пищевая добавка E355 для придания кислого вкуса пищевым продуктам, и в том числе в фармакологии для получения смешанных кристаллов различных АФИ.

В работе использовали бетулин, полученный в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск) по оригинальной технологии. Адипиновая кислота производства «Riedel-de Haen AG» (Швейцария) и растворители: этанол, изопропанол, диоксан, этилацетат, хлороформ и CCl_4 производства «Реахим» (Россия) и «Sigma-Aldrich» (США) были использованы без дополнительной очистки.

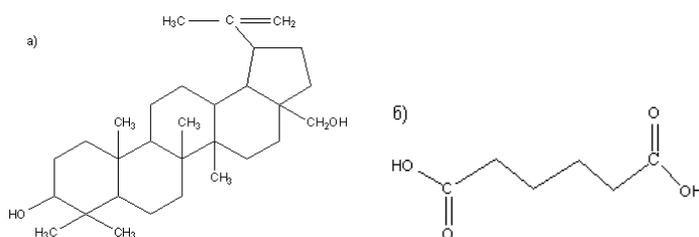


Рис. 1. Молекулярные структуры бетулина (а) и адипиновой кислоты (б).

Механическую обработку проводили в мельнице SPEX 8000 (CertiPrep Inc., USA) в стальном барабане объёмом 60 мл, используя стальные шары диаметром 6 мм. Отношение массы навески к массе шаровой загрузки составляло 1:15, нагрузка на шар – 8–10 г. Смеси бетулина и адипиновой кислоты с различным соотношением компонентов обрабатывали сначала без растворителя в течение 5 мин, затем добавляли растворитель в количестве 1 мл и продолжали обработку ещё 10 мин. В качестве растворителей использовали органические растворители различной полярности (Таблица 1).

Исследования полученных комплексов проводили методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker), излучение CuK_{α} . ИК-спектры регистрировали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на Фурье ИК-спектрометре Digilab Excalibur 3100 (США) без прессования образцов.

Таблица 1 - Органические растворители

Растворитель	Растворимость в воде, % по массе
Этанол	смешивается
Изопропанол	смешивается
Диоксан	смешивается
Этилацетат	12 %
Хлороформ	0,065 %
Углерод четыреххлористый	0,01 %

На рентгеновских дифрактограммах смесей бетулина с адипиновой кислотой, механически обработанных в присутствии небольших количеств растворителя (рис. 2), исчезают рефлексы исходных соединений и появляются новые рефлексы, что говорит о том, что образуется новый кристаллический материал. В случае растворителей, несмешивающихся с водой, таких изменений не наблюдалось.

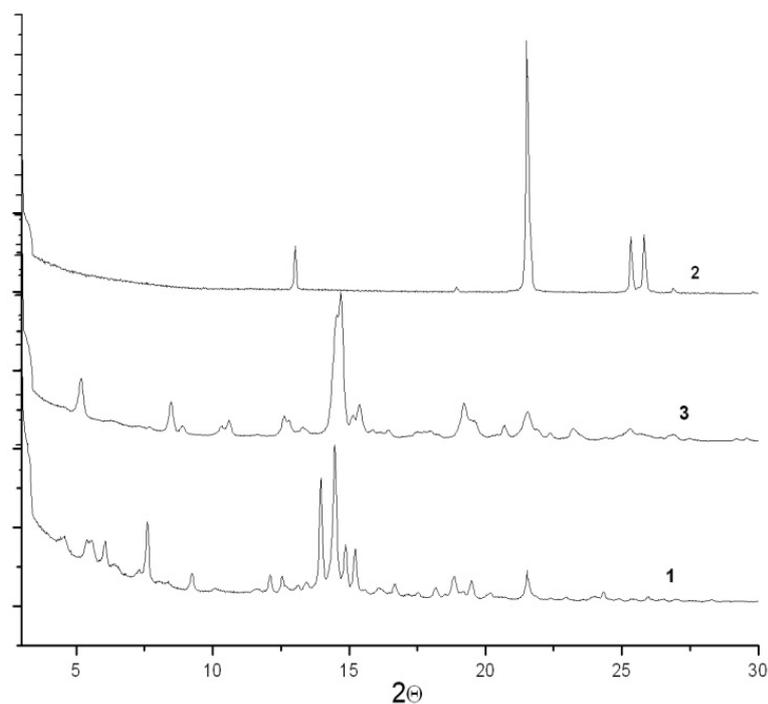


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы бетулина (1), адипиновой кислоты (2) и механически обработанной в присутствии диоксана смеси бетулина с адипиновой кислотой (1:1, моль) (3).

На ИК-спектрах смесей бетулина с адипиновой кислотой, обработанных с растворителями, смешивающимися с водой, наблюдается батохромный сдвиг полос поглощения валентных колебаний О-Н бетулина и гипсохромный сдвиг полос поглощения колебаний $\nu(\text{C-O})$ бетулина (рис. 3). Это говорит о том, что между молекулами бетулина и адипиновой кислотой образуются водородные связи, приводя к образованию смешанного кристалла.

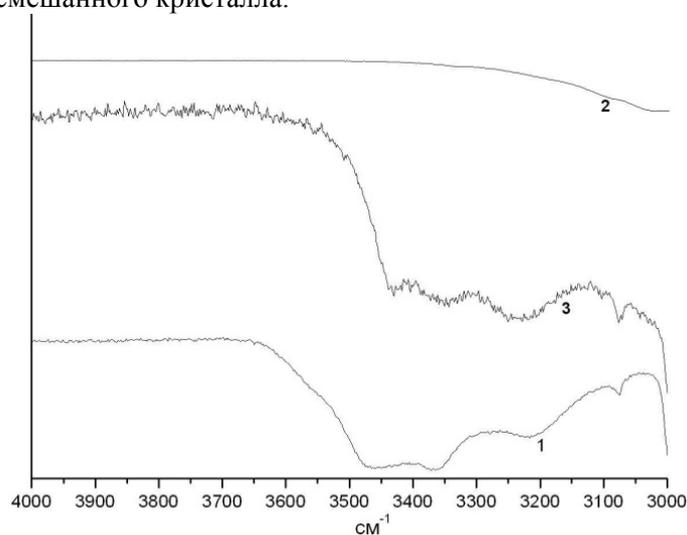


Рис. 3. ИК-спектры в области колебаний гидроксильных групп исходного бетулина (1), адипиновой кислоты (2) и смеси бетулина с адипиновой кислотой (1:1), обработанной в мельнице с диоксаном (3).

Исследование растворимости полученных смешанных кристаллов показало, что смешанные кристаллы бетулина с адипиновой кислотой обладают повышенной скоростью растворения и растворимостью по сравнению не только с бетулином, но и композиционными материалами, полученными при механической обработке бетулина с полимерами, в частности с полиэтиленгликолем (ПЭГ) (рис. 4).

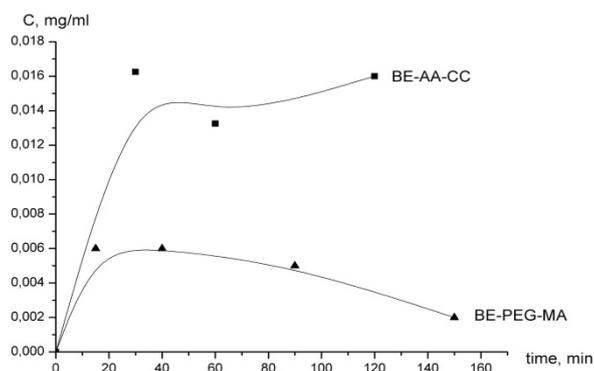


Рис. 4. Кривые растворения смешанного кристалла бетулина с адипиновой кислотой (BE-AA-CC) и механокомпозиата бетулина с ПЭГ (BE-PEG-MA).

Таким образом, с помощью механохимической обработки с добавлением небольших количеств растворителя, смешивающегося с водой, удалось получить смешанные кристаллы бетулина с адипиновой кислотой, обладающие повышенной растворимостью.

Список литературы

1. А.Н. Кислицын. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение. Химия древесины. 1994. № 3. С. 3-28.
2. G.A. Tolstikov, O.B. Flekhter, E.E. Shultz, L.A. Baltina, A.G. Tolstikov. Betulin and its derivatives: chemistry and biological activity. Chem. Sust. Dev. 2005. Vol. 13. No. 1. P. 1–29.
3. S.K. Król, M. Kielbus, A. Rivero-Müller, A. Stepulak. Comprehensive review on betulin as a potent anticancer agent. BioMed. Res. Intern. 2015. Vol. 2015. Article ID 584189.
4. A.M. Healy, Z.A. Worku, D. Kumar, A.M. Madi. Pharmaceutical solvates, hydrates and amorphous forms: A special emphasis on cocrystals. Adv. Drug Deliv. Rev. 2017. Vol. 117. P. 25-46.
5. D. Hasa, W. Jones. Screening for new pharmaceutical solid forms using mechanochemistry: A practical guide. Adv. Drug Deliv. Rev. 2017. Vol. 117. P. 147-161.

УДК 544.476.2

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА

^{1,2}Ложкина Е.А., ²Барабанов А.А., ¹Крутский Ю.Л.

¹Новосибирский государственный технический университет,
Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20, 630073
E-mail: mearies@inbox.ru

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева 5, 630090

Аннотация.

В настоящей работе получены данные о влиянии условий полимеризации на кинетику и свойства получаемых полимеров при полимеризации этилена на бис(имино)пиридиновых комплексах железа с различными активаторами. Определено число активных центров и константа скорости роста для этих комплексов. Получены данные о влиянии времени полимеризации на скорость и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров, на число активных центров для симметричных и несимметричных комплексов железа.

Annotation.

In the present work, data on the effect of polymerization conditions on the kinetics and properties of the resulting polymers on the polymerization of ethylene on bis (imino) pyridine iron complexes with various activators are obtained. The number of active centers and the growth rate constant for these complexes are

determined. Data are obtained on the effect of polymerization time on the rate and molecular-mass characteristics of the polymers obtained, on the number of active sites for symmetric and asymmetric iron complexes.

Ключевые слова: полимеризация этилена, железные каталитические комплексы, бимодальный полиэтилен, бис(имино)пиридиновые комплексы железа, кинетика полимеризации

Применение полиэтилена (ПЭ) берет начало в 1933 году благодаря инженерам Эрику Фосету и Реджинальду Гибсону. Первыми изделиями из полиэтиленов стали телефонные кабели, а позже ПЭ начали использовать как упаковочный материал в пищевой промышленности. На сегодняшний день полиэтилен применяется в большом количестве областей промышленности, начиная от пищевых упаковок и заканчивая трубопроводами для транспортировки нефти. Свойства получаемого полиэтилена, и, как следствие, область его применения, напрямую зависят от его молекулярной структуры (разветвленности, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения). В случае каталитической полимеризации этилена одним из ключевых факторов, определяющих молекулярную структуру ПЭ, является катализатор. Меняя состав катализатора, можно получить полиэтилен с требуемыми характеристиками. Также, существенным образом влияют на свойства полимера условия проведения полимеризации, такие, как температура, время, давление мономера, наличие и концентрация сокатализатора.

На сегодняшний день существует несколько основных типов каталитических систем для полимеризации полиэтилена, позволяющих получать полиэтилен с различными свойствами. Одним из наиболее перспективных классов катализаторов для получения полиэтилена являются пост-металлоценовые катализаторы на основе бис(имино)пиридиновых комплексов железа. Эти системы состава $LFeCl_2$ (L : 2,6-(2,4,6- $R_3C_6H_2N=CMe)_2C_5H_3N$) с симметричными заместителями $R = Me, Et, iPr$ были открыты в 1998 году двумя независимыми группами исследователей под руководством Брукхарта и Гибсона [1,2]. В сочетании с различными активаторами (метилалюмоксан (MAO) или AlR_3) бис(имино)пиридиновые комплексы полимеризуют этилен в высоколинейный полиэтилен, с активностью, не уступающей коммерческим катализаторам циглеровского типа и металлоценовым катализаторам [3]. Основным недостатком этих гомогенных систем является их практически полная дезактивация при температуре полимеризации выше 40°C.

Недавно авторами работ [4,5,6] были синтезированы новые бис(имино)пиридиновые комплексы железа, содержащие несимметричные лиганды состава $Me_3Ph(Ph-RMe)LFeCl_2$ и $Me_3Ph(Ph-RCl)LFeCl_2$. Было показано, что эти системы являются термически стабильными и, при использовании в качестве активаторов MAO или MAO, модифицированный триизобутилалюминием (MMAO), полимеризуют этилен при температурах выше 60°C с высокой активностью. В работе [7] было найдено, что условия полимеризации (время, концентрация комплекса, состав активатора и растворителя, присутствие сомономера) этилена на несимметричных бис(имино)пиридиновых комплексах железа существенно влияют на активность и свойства получаемого полимера. В частности, при определенных условиях на этих катализаторах можно получить бимодальный полиэтилен, который используется в производстве труб. Он обладает высокой жесткостью, хорошей перерабатываемостью и улучшенными механическими свойствами.

Ранее, в работе [8] при полимеризации этилена на симметричных комплексах железа было показано, что анализ данных о числе (C_p) и реакционной способности (константа скорости роста, k_p) активных центров, полученных методом ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода (^{14}CO), может способствовать установлению причин резкого изменения активности катализатора и выработке подходов к контролируемому регулированию свойств получаемого полимера. Для новых несимметричных комплексов железа эти данные в литературе отсутствуют. Таким образом, целью настоящей работы является получение и анализ данных о числе активных центров и их реакционной способности в реакции роста полимерной цепи, и установление связи этих данных с молекулярно-массовыми характеристиками получаемого полимера.

В работе уже проведены эксперименты по влиянию времени полимеризации этилена на активность каталитической системы $Me_3Ph(PhRCl)LFeCl_2+MMAO$ и свойства получаемого полимера. Показано, что при увеличении времени полимеризации с 2 до 15 мин происходит резкое снижение скорости полимеризации этилена и уширение ММР с одновременным увеличением вклада высокомолекулярного плеча и среднечисловой молекулярной массы.

Для несимметричного комплекса $Me_3Ph(PhRCl)LFeCl_2$ в опыте с 15 мин полимеризации рассчитаны число активных центров. Полученное значение существенно превышает величину C_p ,

ранее найденную для симметричного бис(имино)пиридинового комплекса LFeCl_2 с активатором MAO. Реакционная способность активных центров (величина k_p) в случае несимметричного комплекса железа существенно ниже, чем для симметричного.

Библиографический список

1. G. J. Gibson, V. C. Kimberley, B. S. Maddox, P. J. McTavish, S. J. Solan, G. A. White, A. J. Williams. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt. *Chem. Commun.* 1998. P. 849.
2. B. L. Small, M. Brookhart, A. M. Bennett. Highly active iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene. *Journal of the American Chemical Society.* 1998. Vol. 120. №16. P. 4049-4050.
3. G. J. Britovsek, M. Bruse, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. White, D. J. Williams. Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2,6-Bis(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies. *Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 8728.
4. J. G. Yu, H. Liu, W. J. Zhang, X. A. Hao, W. H. Sun Bennett. Access to highly active and thermally stable iron precatalysts using bulky 2-[1-(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenylimino)ethyl]-6-[1-(arylimino)ethyl]pyridine ligands. *Chemical Communications.* 2011. Vol. 47. №11. P. 3257-3259.
5. W. H. Sun, W. Z. Zhao, J. G. Yu, W. J. Zhang, X. Hao, C. Redshaw. Enhancing the Activity and Thermal Stability of Iron Precatalysts Using 2-(1-(2,6-bis[bis(4-fluorophenyl) methyl]-4-methylphenylimino)ethyl)-6-[1-(arylimino)ethyl] pyridines. *Macromolecular Chemistry and Physics.* 2012. Vol. 213. №12. P. 1266-1273.
6. X. P. Cao, F. He, W. Z. Zhao, Z. G. Cai, X. Hao, T. Shiono, C. Redshaw, W. H. Sun. 2-[1-(2,6-Dibenzhydryl-4-chlorophenylimino)ethyl]-6-[1(arylimino)ethyl]pyridyliron (II) dichlorides: Synthesis, characterization and ethylene polymerization behavior. *Polymer.* 2012. Vol. 53. №9. P. 1870-1880.
7. N. V. Semikolenova, W. H. Sun, I. E. Soshnikov, M. A. Matsko, O. V. Kolesova, V. A. Zakharov, K. P. Brilakov. Origin of «Muly-like» Ethylene Polymerization Behavior of the Single-Site Nonsymmetrical Bis(imino)pyridine Iron(II) Complex in the Presence of Modified Methylaluminumoxane. *ACS Catalysis.* 2017. Vol. 7. №4. P. 2868-2877.
8. A. A. Barabanov, G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, T. B. Semikolenova, L. G. Echevskaja, M. A. Matsko. Kinetic peculiarities of ethylene polymerization over homogeneous bis(imino)pyridine Fe(II) catalysts with different activators. *Macromolecular Chemistry and Physics.* 2005. Vol. 206. №15. P. 2292-2298.

SYNTHESIS OF COMPOSITES BASED ON BARIUM STANNATE

Loginov A. V.^{1,2}, Aparnev A. I.¹, Uvarov N.F.^{1,2}

¹*Novosibirsk State Technical University, Prospekt Karla Marksa, 20, Novosibirsk, Russia, 630073*

²*Institute of Solid Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze, 18, Novosibirsk, Russia, 630128*

e-mail: aloginov@ngs.ru

Annotation. Composites with the total composition of $\text{SnO}_2\text{-BaSnO}_3$ were obtained by thermal decomposition of mixed precipitated $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in the temperature range of 140-950 °C. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and differential thermal (DTA) techniques.

Alkaline earth metal stannates are widely used as electrodes for solar cells, light emitting diodes, liquid crystal displays and transistors, as well as active components of gas sensors and nanosorbents for biomedical purposes [1-5]. In this work the synthesis of nanocomposite materials based on SnO_2 and barium stannate was carried out.

Barium compounds were synthesized by mixing of $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precipitates obtained by deposition from hydrochloric acid solutions by addition of oxalic acid and ammonia solutions, respectively, followed by thermolysis at specified temperatures in the range 140-950 °C.

According to the results of X-ray phase analysis, the freshly dried sediments were mixtures of monohydrate of barium oxalate and amorphous phase of tin hydroxide(IV). After heating at temperature of 450 °C, a poorly crystallized barium stannate was formed from the mixture.

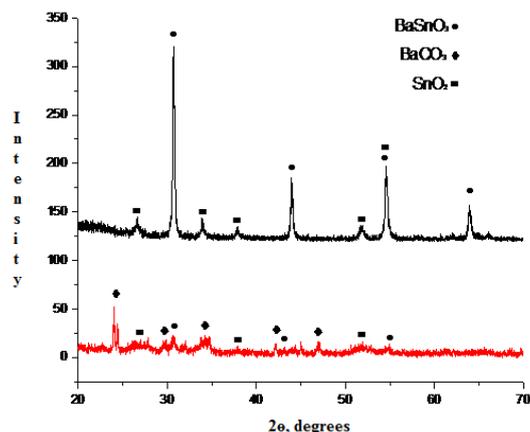


Figure – x-ray patterns of the synthesized sample stanata barium

Heating at 900 °C led to the formation of a mixture of barium stanate and SnO_2 with elementary cells of the perovskite and rutile type structures, respectively. The size of the oxide particles was in the range of 40-50 nm, typical for nanocrystalline systems.

References

1. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. Review // Progress in Surface Science. 2005. V. 79, I. 2-4. P. 47-154.
2. Боченков В.Е., Сергеев Г.Б. Наноматериалы для сенсоров // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 11. С. 1084-1093.
3. W.W.Coffeen Ceramic and Dielectric Properties of the Stannates // Journal of the American Ceramic Society. - 1953. - Vol. 36, N 7. - P. 207-214.
4. Vecchio-Sadus A.M., Constable D.C., Dorin R., at al. Tin dioxide-based ceramics as inert anodes for aluminium smelting: a laboratory study // Light metals. 1996. P. 259-265.
5. Braunovic M., Konchits V.V., Myshkin N.K. Electrical contacts. Fundamentals, and technology // London New York: CRC Press. 2006. P. 639.

Таблица 1. Органические растворители

Растворитель	Растворимость в воде, % по массе
Этанол	смешивается
Изопропанол	смешивается
Диоксан	смешивается
Этилацетат	12 %
Хлороформ	0,065 %
Углерод четыреххлористый	0,01 %

На рентгеновских дифрактограммах смесей бетулина с адипиновой кислотой, механически обработанных в присутствии небольших количеств растворителя (рис. 2), исчезают рефлексы исходных соединений и появляются новые рефлексы, что говорит о том, что образуется новый кристаллический материал. В случае растворителей, несмешивающихся с водой, таких изменений не наблюдалось.

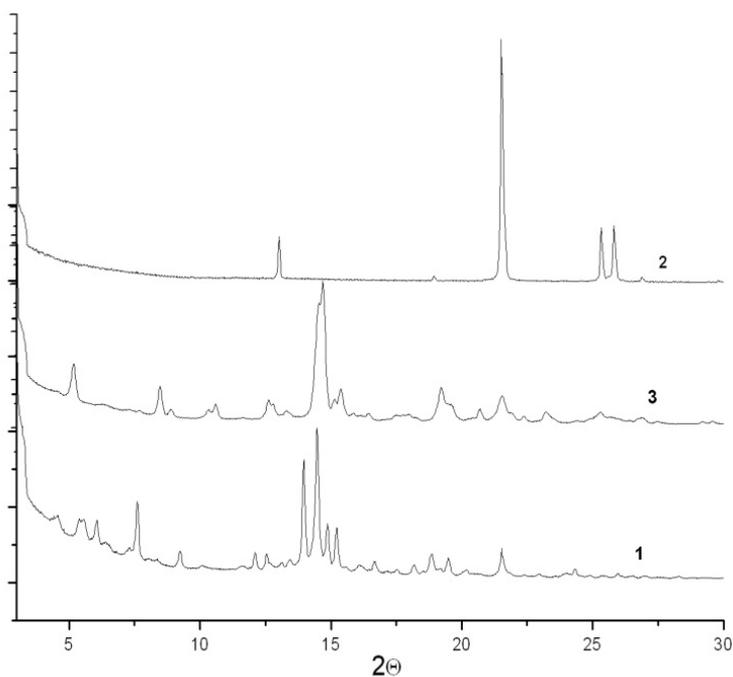


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы бетулина (1), адипиновой кислоты (2) и механически обработанной в присутствии диоксана смеси бетулина с адипиновой кислотой (1:1, моль) (3).

На ИК-спектрах смесей бетулина с адипиновой кислотой, обработанных с растворителями, смешивающимися с водой, наблюдается bathochromный сдвиг полос поглощения валентных колебаний О-Н бетулина и гипсохромный сдвиг полос поглощения колебаний $\nu(\text{C-O})$ бетулина (рис. 3). Это говорит о том, что между молекулами бетулина и адипиновой кислоты образуются водородные связи, приводя к образованию смешанного кристалла.

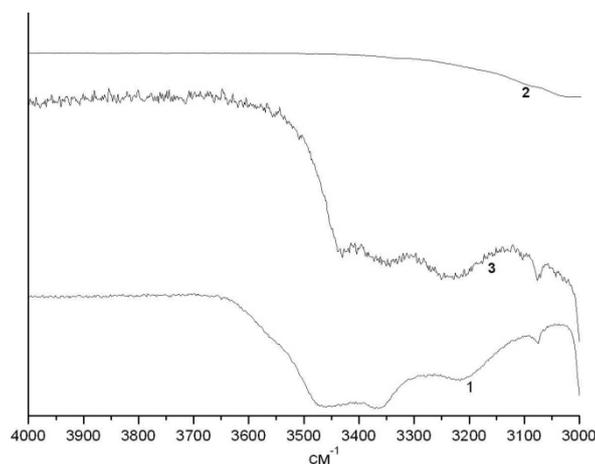


Рис. 3. ИК-спектры в области колебаний гидроксильных групп исходного бетулина (1), адипиновой кислоты (2) и смеси бетулина с адипиновой кислотой (1:1), обработанной в мельнице с диоксаном (3).

Исследование растворимости полученных смешанных кристаллов показало, что смешанные кристаллы бетулина с адипиновой кислотой обладают повышенной скоростью растворения и растворимостью по сравнению не только с бетулином, но и композиционными материалами, полученными при механической обработке бетулина с полимерами, в частности с полиэтиленгликолем (ПЭГ) (рис. 4).

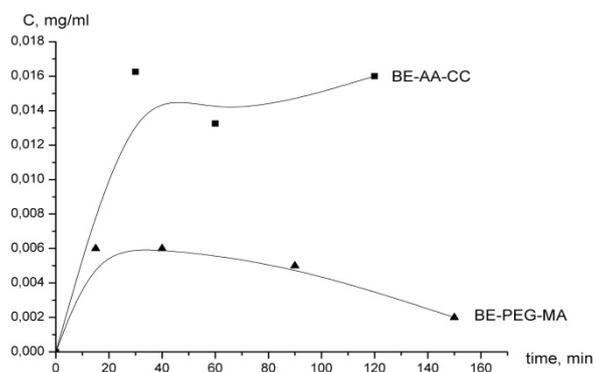


Рис. 4. Кривые растворения смешанного кристалла бетулина с адипиновой кислотой (BE-AA-CC) и механокомпозиата бетулина с ПЭГ (BE-PEG-MA).

Таким образом, с помощью механохимической обработки с добавлением небольших количеств растворителя, смешивающегося с водой, удалось получить смешанные кристаллы бетулина с адипиновой кислотой, обладающие повышенной растворимостью.

Список литературы

- А.Н. Кислицын. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение. Химия древесины. 1994. № 3. С. 3-28.
- G.A. Tolstikov, O.B. Flekhter, E.E. Shultz, L.A. Baltina, A.G. Tolstikov. Betulin and its derivatives: chemistry and biological activity. Chem. Sust. Dev. 2005. Vol. 13. No. 1. P. 1–29.
- S.K. Król, M. Kielbus, A. Rivero-Müller, A. Stepulak. Comprehensive review on betulin as a potent anticancer agent. BioMed. Res. Intern. 2015. Vol. 2015. Article ID 584189.
- A.M. Healy, Z.A. Worku, D. Kumar, A.M. Madi. Pharmaceutical solvates, hydrates and amorphous forms: A special emphasis on cocrystals. Adv. Drug Deliv. Rev. 2017. Vol. 117. P. 25-46.
- D. Hasa, W. Jones. Screening for new pharmaceutical solid forms using mechanochemistry: A practical guide. Adv. Drug Deliv. Rev. 2017. Vol. 117. P. 147-161.

INFLUENCE OF THE NATURE OF SURFACTANTS ON THE SURFACE AREA OF POROUS MATERIALS

Anna Kozlova

*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk,
tutor@edu.nstu.ru*

Great interest in the development and controlled synthesis of mesoporous carbon materials is caused by the wide use of these materials in adsorption, catalysis, storage and energy conversion. Such materials are widely used due to a combination of such properties as chemical inertness, mechanical and thermal stability, high surface area and high pore volume.

To achieve the above properties it is necessary that the material has an ordered, homogeneous porous structure with pore sizes from 2 to 50 nm, with a high internal developed surface, which makes it possible to ensure the availability of electrolyte and rapid diffusion of ions in the pore channels.

One way of obtaining mesoporous carbon materials is template synthesis. Template synthesis of mesoporous carbon materials using surfactant micelles as templates has a number of advantages in comparison with other methods [1]. Carbon structures synthesized by this method have a greater variability of possible morphologies and textures, in addition, similar materials have higher stability in thermal and oxidative processing, as well as excellent mechanical properties, due to the fact that they have thinner pore walls and a continuous structure.

It is important to note that the templates in this synthesis can be removed by pyrolysis in an inert atmosphere or by extraction based on the difference in chemical and thermal stability of the surfactant and the carbon precursor, both of which lead to the formation of a porous structure.

Surfactant molecules (surfactants) are amphiphilic, that is, they have a hydrophilic head group and a hydrophobic carbon radical. Depending on the nature of the hydrophilic group and its dissociation ability, surfactants are divided [2]: (1) anionic; (2) cationic; (3) nonionic; (4) amphoteric. Ionic surfactants (anionic and cationic) dissociate in water into ions, amphoteric surfactants, depending on the conditions, exhibit properties of either anionic or cationic surfactants, non-ionic in water do not dissociate. Depending on the surfactant concentration and the nature of the solvent, the micelles can be direct when the hydrophilic head interacts with the solvent and the reverse when the hydrophobic carbon radicals form an outer shell and interact with the solvent.

It is the inverse self-assembly of SAW molecules that further promotes the formation of pores in the material: the formed reverse micelles due to intermolecular interaction forces such as van der Waals forces, hydrogen bonds, organize precursor molecules around themselves, with no covalent bonds being formed. In fact, surfactant molecules are some "filler", which is then removed and pores formed in its place.

In the present work, experiments were carried out on the synthesis of carbon materials in the presence of two types of surfactants. As a precursor (carbon source), phenol-formaldehyde resin was obtained, which was obtained by polymerization of phenol with formaldehyde in alkaline medium with the addition of different types of surfactants. The non-ionic surfactant was Pluronic F127 triblock copolymer, and sodium dodecyl sulfate (SDS) as an anionic surfactant. The resulting polymers were subjected to step pyrolysis in an inert atmosphere of argon: up to a temperature of 700 °C, the heating rate was 1 °C / min, and in the temperature range 700-900 °C the heating rate was 5 °C / min. The resulting sample was washed with distilled water to pH = 7, and then dried.

With the help of the analysis of adsorption isotherms, the BET method yielded data on the specific surface area of each sample obtained. Mesoporous carbon materials obtained by polymerization of phenol and formaldehyde with the addition of Pluronic F127 as surfactant have a specific surface area of 1300 m² / g. For samples obtained by polymerization of formaldehyde with the addition of an anionic surfactant SDS, the specific surface area is 296 m² / g.

Thus, the choice of surfactant significantly affects the specific surface area of mesoporous carbons.

References

1. Meng Y. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic-Organic Self-Assembly / Y. Meng, D.Gu, F. Zhang // Chem. Mater. 2006. - V. 18. - pp. 4447-4464.
2. Lange K. Surface-active substances. Synthesis, properties, analysis, application. - St. Petersburg: Profession, 2005. - 240 p.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu^{2+} ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПОЗИЦИОННЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА

*Нуртазина Н.Д., Рахым А.Б., Имангалиева А.Н., Сейлханова Г.А.
Казахский национальный университет имени аль-Фараби
vip_nargez_nurtazina@mail.ru*

Введение

Тяжелые металлы являются одними из наиболее опасных загрязнителей сточных вод, поскольку способны нарушать естественные биохимические процессы, протекающие в живых организмах обитателей. Также тяжелые металлы при взаимодействии с другими веществами могут образовывать более токсичные соединения, которые негативно влияют на здоровье человека и на состояние окружающей среды. Поэтому в настоящее время особый интерес ученых привлекает исследование и разработка методов очистки водных растворов от различных токсикантов. Среди множества методов очистки сточных вод от ионов металлов наиболее распространенным и доступным является сорбционный [1].

Для получения действенного сорбента на основе природных материалов применяют химическое и физико-химическое модифицирование, т.е. создают композиции из нескольких материалов.

Композиционные материалы (КМ) – многокомпонентные материалы, состоящие, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жесткостью и т.д. Основная идея создания КМ заключается в объединении подобных или несходных компонентов для получения материала с новыми физико-химическими свойствами, которые расширяют возможности практического их использования в различных областях химии и химической технологии. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя получают широкий спектр композиционных материалов с необходимым набором свойств [2].

В этом отношении для создания КМ, обладающих высокими сорбционными свойствами [3-5], природное сырье (всевозможные глины, цеолиты, растительное сырье, опилки и т.д.) является наиболее перспективным исходным материалом.

Материалы и методы

Объектами исследований в данной работе являются бентонитовая глина (БГ) Динозаврового месторождения (Восточно-Казахстанская область) в качестве матрицы КМ и полиэтиленгликоль (ПЭГ) молекулярной массы 6000 г/моль (компания AppliChem, Германия) для применения его в качестве модификатора. Сорбционная активность полученного сорбента была изучена по отношению к ионам Cu^{2+} .

Для изучения морфологии сорбентов использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Анализ содержания ионов Cu^{2+} в растворе проводился методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе марки Shimadzu 6200.

Синтез КМ был проведен по следующей методике: несколько навесок БГ массой 20 г смешивали с 100 мл водного раствора ПЭГ различной концентрации при 298 К, перемешивали в течение 30 мин и оставляли на сутки. По истечению указанного времени полученный КМ высушивали при $t = 80-85^\circ\text{C}$ в течение 3-4 часов, далее его измельчали и проводили термическую обработку при $t = 100-105^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

Процесс сорбции осуществляли в статическом режиме до установления равновесия по следующей схеме: в четыре стакана помещали по 1 г композиционного сорбента и заливали 100 мл растворов, содержащих ион Cu^{2+} с концентрацией 100-400 мг/л при температурах 288, 298, 308 К.

Результаты и их обсуждение

Ниже представлены микрофотографии исходной (рис. 1) и модифицированной (рис. 2) БГ, полученные методом СЭМ. На рис. 2 можно заметить появление игольчатых образований, что свидетельствует о закреплении частиц ПЭГ на поверхности БГ.

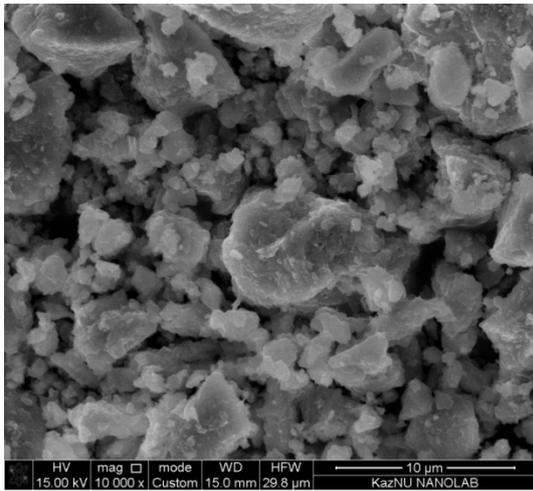


Рисунок 1 Микрофотография исходной бентонитовой глины

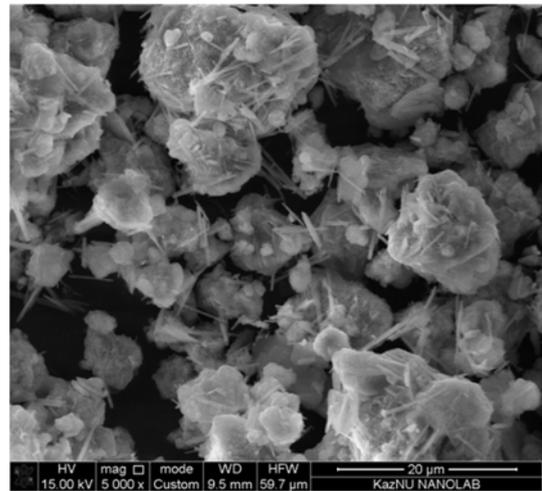


Рисунок 2 Микрофотография бентонитовой глины, модифицированной ПЭГ

Результаты исследований сорбционной активности сорбента по отношению к Cu^{2+} , а также влияния на процесс сорбции таких факторов, как концентрация полимера, масса композиционного сорбента, концентрация тяжелого металла, температура процесса представлены на рис. 3, 4, 5, 6 соответственно.

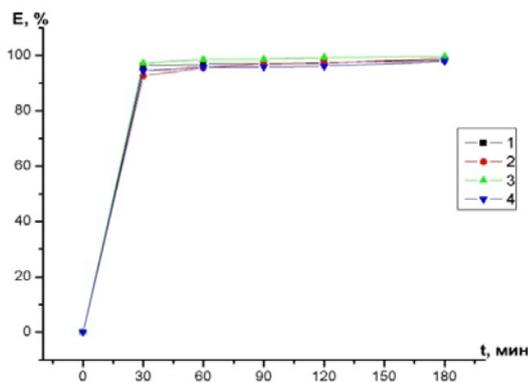


Рисунок 3 Зависимость степени извлечения ионов меди от времени сорбции при различных концентрациях полимера $C_{\text{ПЭГ}} = 0,1\%$ (1); $0,5\%$ (2); 1% (3); 2% (4); ($C_{\text{исх.р-ра}}=100$ мг/л, $\text{pH}=6$, $T=298$ К)

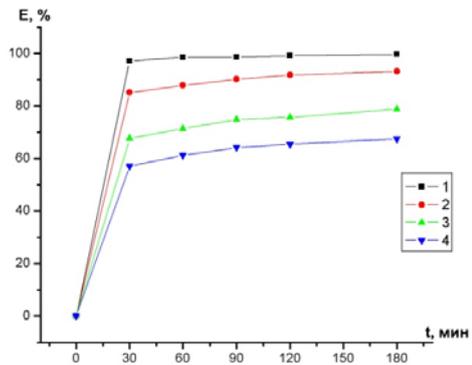


Рисунок 5 Зависимость степени извлечения ионов меди от времени сорбции в растворах различных концентраций $C_{\text{р-ра}} = 100$ мг/л (1); 200 мг/л (2); 300 мг/л (3); 400 мг/л (4); ($C_{\text{ПЭГ}}=1\%$, $\text{pH}=6$, $T=298$ К)

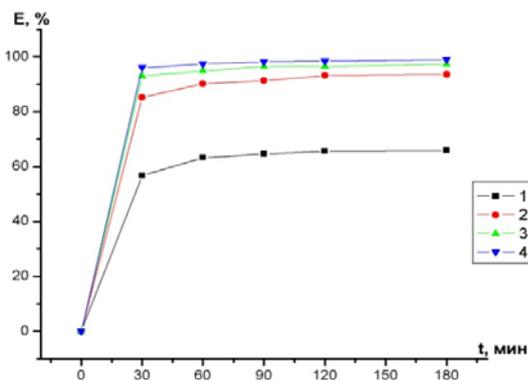


Рисунок 4 Зависимость степени извлечения ионов меди от времени сорбции при различных массах композиционного сорбента $m = 0,4$ г (1); $0,6$ г (2); $0,8$ г (3); 1 г (4); ($C_{\text{исх.р-ра}}=100$ мг/л, $C_{\text{ПЭГ}}=0,1\%$, $\text{pH}=6$, $T=298$ К)

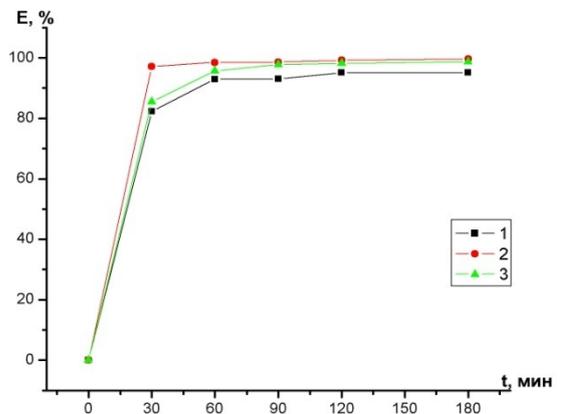


Рисунок 6 Зависимость степени извлечения ионов меди от времени сорбции при различных температурах процесса $T = 288$ К (1); 298 К (2); 308 К (3); ($C_{\text{исх.р-ра}}=100$ мг/л, $C_{\text{ПЭГ}}=0,1\%$, $\text{pH}=6$)

В результате анализа полученных данных были установлены:

- оптимальные условия получения композиционного материала из бентонитовой глины (модифицирование БГ 0,1% раствором полиэтиленгликоля);
- оптимальные условия проведения процесса сорбции в статическом режиме: масса композиционного сорбента – 1 г, концентрация тяжелого металла – 100 мг/л и температура процесса – 298 К.

В вышеперечисленных условиях композиционный материал проявляет высокую сорбционную активность по отношению к ионам Cu^{2+} . Степень извлечения ионов меди из водных растворов достигает $(98 \pm 2)\%$, а статическая обменная емкость составляет 8,48 мг/г.

Таким образом, полученный полимерно-глинистый композиционный материал является перспективным для извлечения ионов Cu^{2+} из водных растворов.

Литература

1. Yan Huang et.al. Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolate frameworks // Separation and Purification Technology 194. – 2018. – p. 462–469
2. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кН. Кн. 1/Под ред. Дж. Любина; Пер. в англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.: ил.
3. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. – Научное издание. – Ульяновск: УЛГТУ. – 2011. – 204 с.
4. Юсупова А.И. Очистка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, сорбентами и экстрактами из танин содержащих отходов: Автореф. канд. дис. техн. наук.- Казань, 2015. – 165 с.
5. Хонкулов Ф.Ш., Попова М.В. Использование сорбентов растительного происхождения для очистки сточных вод. // G-Global. - 2015 [Электронный ресурс]. URL: <http://group-global.org/ru/publication/20435-ispolzovanie-sorbentov-rastitelnogo-proishozhdeniya-dlya-ochistki-stochnyh-vod> (дата обращения 15.04.15)

«ҚАРАЖЫРА» КЕН ОРЫНЫНДАҒЫ ТАС КӨМІР ӨНІМДЕРІНІҢ ЭКСТРАКЦИЯСЫ

Жаркын А.

- Семей қаласының Шәкәрім атындағы Мемлекеттік университетінің инженерлік-технологиялық факультетінің студенті (zharkyn1221@gmail.com)

Ғылыми жетекшісі: Динжуманова Р. Т. - х.ғ.к., Семей қаласының Шәкәрім атындағы мемлекеттік университетінің химия және химиялық технология кафедрасының доценті (raushan.dinzhuma@mail.ru)

Көмірдің тек отын ғана емес екені белгілі, сонымен қатар химиялық потенциалы үлкен қазіргі заманғы өркениет үшін қажетті барлық нәрсені алуға болатын химика-технологиялық бағалы шикізат [1]. Осы мақсатпен біз Қаражыра кен орынындағы тас көмірден органикалық заттарды алу әдістерін зерттедік. Қаражыра кен орынындағы көмір қоры 1,3 миллиард тоннаны құрайды [2]. Д маркалы тас көмір ашық әдіспен алынады, фракция мөлшері 0-300 миллиметрді құрайды. Олар салыстырмалы жоғары жану жылуына ие ($A^d = 19,8\%$ және $W^a = 5,9\%$ болғанда 4650 ккал/кг), ұшқыш қосылыстардың жоғары шығымымен (47,0%), салыстырмалы төмен күлділігімен (19,8%), ылғалдылығымен (14,0%), аз мөлшерде күкірт (0,40%) пен азот (1,70%) болуымен ерекшеленеді [3].

Көмірді зерттеудің маңызды әдістерінің бірі оларды экстракциялау немесе еріту болып табылады [4]. Әлемдік тәжірибеде көмірді зерттеу, әлемнің түрлі бөліктерінен алынған көмірдің қасиеттері мен құрамының жеке көрсеткіштері бар екендігін көрсетеді [5-7].

Көмір үлгілерін экстракциялау процесін еріткіштердің қайнау температурасына сәйкес келетін Сокслет аппаратында [8] келесі органикалық еріткіштерді: бензол, н-гексан және көміртегі тетрагидридін қолдану арқылы жүргізеді.

Экстракция процесін оңтайландыру мақсатымен еріткіштердің физика-химиялық қасиеттерін, уақытты, температураны, бөлшектердің мөлшерін және көмірге еріткіштің қатынасы зеріттелді.

Біздің зерттеу барысымызда көмірдің еріткішке оптималды қатынасы 1:5 болды, экстракция уақыты - шамамен бір апта (әрбір еріткіш үшін), бөлшектердің мөлшері - ұсақталған ұнтақ (0,5 мм).

Экстракциялау нәтижесінде алынған сұйық өнімдердің құрамын біз физика-химиялық әдістер: ИК – спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия қолдану арқылы зерттедік [9].

Спектрометр ИК-Фурье мен спектрофотометр Cary 660 FTIR (Agilenttechnologies, АҚШ, 2014) арқылы ИК-спектріндегі бензолді экстракты валентті тербелістер тән қосылыстар: ароматтық, алифаттық, құрамында оттегі бар көмірсутектер және аминдер мен эфирлердің сипаттамасы сияқты сіңіру жолақтарын идентифицирленді.

ХМС нәтижелеріне сүйене отырып, бензол экстрактының құрамында төмендегі қосылыстар анықталды:

- 1) Парафиндер – гептакозан (0,42%), гексакозан (0,09%), тетракозан (0,09%);
- 2) Ароматты көмірсутектер – нафталин (0,34%), ретен (0,38%);
- 3) Оттекті қосылыстар – (2-этилгексил)фталат (0,40%);
- 4) Аминдер – тетразол-5-амин (0,07%).

Н-гексан экстракты ИК -спектрлерінде олефиндерге, алифаттық қосылыстарға, нафтендерге және қаныққан қосылыстарға тән жиіліктерде қарқынды сіңіру жолақтары байқалады.

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) нәтижелері бойынша н-гексан экстрактының құрамы анықталды:

- 1) Алкандар – декан (8,82%), додекан (4,51%), гептан (1,14%), гексан (0,46%), нонан (6,17%), октан (4,88%), ундекан (8,55%), тридекан (2,08%), тетрадекан (0,94%), пентадекан (0,24%), пентан (0,21%), пропан (0,17%);
- 2) Алкендер – октен (0,95%), гексен (0,16%);
- 3) Алкиндер – пентин (0,23%);
- 4) Ароматты қосылыстар – бензол (4,23%), мезитилен (0,36%), инден (0,28%), нафталин (0,93%), цимол (1,13%), ксилол (0,79%);
- 5) Нафтендер – ментан (0,24%), циклогексан (4,63%), циклопентан (1,17%), транс-декалин (0,34%);
- 6) Оттекті қосылыстар – бис(2-этилгексил)фталат (0,21%), унденканол (0,28%), 1-циклогексил-2-метил-пропен-2-он-1 (0,20%), деканол (0,26%), фенилэтанон (0,20%), 2-нонен-1-ол (0,41%), 3-циклопентан-1-он (0,21%), цис 3-метилциклогексанол (0,45%), циклогексанон (0,17%), этанон (0,40%), этилкарбонат (0,23%), 11-тетрадецен-1-ол,ацетат (0,17%), 2-циклопентен-1-он (0,16%) , ацетонилацетон (1,38%) , сірке қышқылы (0,30%), молон қышқылы (0,24%), L-валин (0,26%);
- 7) Аминдер – этанамин (0,17%).

Зерттеу нәтижесі бойынша экстракция кезінде алынатын сұйық ХМС мен ИК-спектроскопия әдістері бойынша:

а) бензол экстрактінің басым бөлігін парафиндер (0,96%) және оттекті қосылыстар (0,72%) басым болуын көрсетті;

б) н-гександы экстракт құрамының басым бөлігін алкандар (38,17%), ароматты көмірсутектер (7,72%), нафтендер (6,14%) және оттекті қосылыстар (5,53%) құрайды;

в) көміртегі тетрахлориді - органикалық қосылыстардың болуы анықталмады.

Нәтиже бойынша зерттеулер Сокслет аппаратындағы көмірді экстракциялау кезінде н-гексан ерітіндісі (61,06%) бензолға (4,65%) қарағанда экстрактың көп шығымын беретінін көрсетті. Осылайша, Қаражыра кен орынындағы тас көмір тек қана жақсы энергетикалық отын ғана емес, сонымен қатар химиялық өнеркәсіп үшін альтернативті шикізат көзі болып табылады.

Пайдаланған әдебиеттер тізімі

1. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во Московского гос. горного ун-та, 2003. 556 с.
2. Мурат Уали. Современные сюрпризы полигона. – В: Атомный мегапроект. // Новое поколение: газета. – 2015. – 27 ноября.
3. Dinzhumanova R.T., Klivenko A.N., Bayakhmetova B.B., Kassenova N.B. – Analysis of extraction products of stone coals from “Karazhyra” field // Матер. Междунар. гонф. 13th International Scientific and Practical Conference «Science and Society» London, 23-28 February 2018, P.29-39.
4. Русьянова Н. Д. Углекимия. – Москва: «Наука» 2000. – С. 142.
5. Макитра, Р.Г. Влияние свойств растворителей на выход экстракта из углей / Р.Г. Макитра, Г.Г. Мидяна, Е.Я. Альчикова // Химия твердого топлива. – 2013. – № 4. – С. 12–15.
6. Молчанов, В.И. Физические и химические свойства тонкоизмельченных материалов / В.И. Молчанов, Т.С. Юсупов. – М.: Недра, 2000. – 220 с..
7. Солдуп Ш.Н., Котельников В.И., Патраков Ю.Ф., Монгуш Г.Р.– Исследование сверхкритической экстракции каменных углей Тувы.//Горение твердого топлива: Матер. Междунар. Конф., г. Кызыл, Тува, 2012. – С. 57

8. Носкова Л. П. Экстракционная переработка низкокалорийного угля // Вестн. ИрГТУ. – 2012. –Т.68. № 9 – С. 195-200.
 9. Патраков, Ю.Ф. Исследование каменных углей с помощью хроматографии и ИК-спектроскопии / Ю.Ф. Патраков, О.Н. Федяева, Н.И. Федорова // Химия твердого топлива. – 2006. – №3. – С. 13 –15.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА С ХИТОЗАНОМ

Тилдан Ж.Ж, Токсанбай А.А, Рзахмет А.Н.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Оспанова А.К.

akimzhanovna.akbota@gmail.com

Бактериальные инфекции на месте имплантированных медицинских устройств представляют серьезный источник проблем, ведущих, если не лечить, к хронической микробной инфекции. Некоторые медицинские имплантанты в организме страдают от прогрессирующего накопления колоний бактерий, что приводит к большим моральным и материальным проблемам. Для снижения бактериальной адгезии в практической медицине применяют различные пути модификации поверхности медико-биологических изделий для уменьшения взаимодействия между бактериями и субстратом.

На сегодняшний день наиболее перспективным методом является получения нанопленок на поверхности имплантатов с антибактериальными свойствами. В качестве полимерных матриц таких нанопленок часто используют природные полисахариды. Из всех полисахаридов наиболее перспективным полиэлектролитом является хитозан.

Молекула хитозана содержит в себе большое количество свободных аминогрупп NH_2 , что позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд. Отсюда и идет свойство хитозана, как хорошего анионита. Это также объясняет способность хитозана связывать и прочно удерживать ионы различных металлов. Кроме того, хитозан можно использовать в качестве восстановителя и стабилизирующего агента для синтеза наночастиц серебра, которые могут проявлять антибактериальные свойства. В данном сообщении приводятся данные по взаимодействию хитозана с ионами серебра. Работа проводилась с целью получения мультислоев с антибактериальными свойствами на основе наночастиц серебра.

Взаимодействие ионов серебра с хитозаном были исследованы потенциометрическим и спектрофотометрическим методами при различных соотношениях реагентов с исходной концентрацией 0,01М. Полученные результаты выведены ниже.

В таблице представлены результаты определения pH и оптической плотности двойной системы при различных соотношениях компонентов.

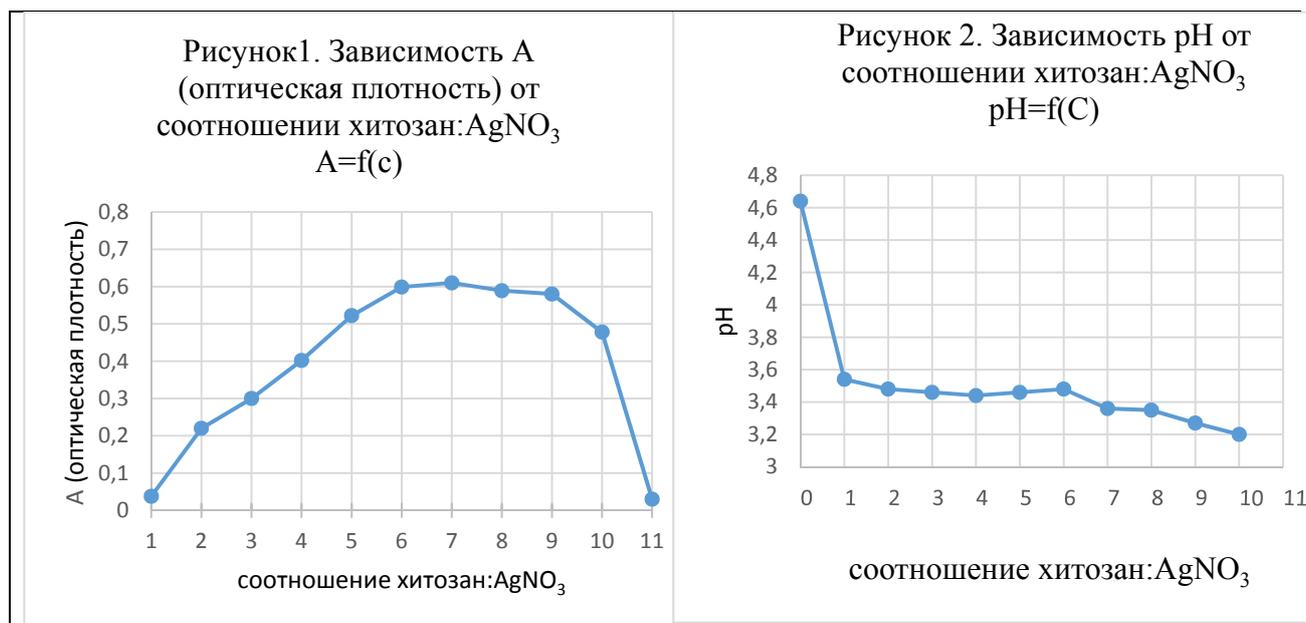
Таблица 1. Показатели pH и оптической плотности в двойных системах хитозан:AgNO₃

Системы	Хитозан: AgNO ₃ , мл	pH	A
1	0:10	4,64	0,0375
2	1:9	3,54	0,2200
3	2:8	3,48	0,3000
4	3:7	3,46	0,4020
5	4:6	3,44	0,5220
6	5:5	3,46	0,5990
7	6:4	3,48	0,6100
8	7:3	3,36	0,5890
9	8:2	3,35	0,5800
10	9:1	3,27	0,4780
11	10:0	3,20	0,0300

По результатам эксперимента (таблица 1, рисунок 2) изменение pH не значительное. Визуально при увеличении концентрации серебра наблюдается появление коричневой мути, что указывает на взаимодействие реагентов, причем явно идет восстановление серебра до металлического состояния. На

основании этих данных можно предположить, что при образовании нанопленок ионы серебра могут адсорбироваться на поверхности мультислоев и обеспечивать антибактериальные свойства. Оптическая плотность двойных систем меняется и проходит через максимум при соотношении компонентов 1:1. Это свидетельствует о завершении процесса формирования наночастиц. Таким образом, результаты этих исследований показывают, что между компонентами происходит окислительно-восстановительная реакция.

Работа выполнена по проекту МОН РК ГФ «Физико-химические основы получения многофункциональных биомедицинских материалов (нанопленок) с антибактериальными и противовоспалительными свойствами» 2018-2020 гг.



СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.С. Квашина, В.И. Чушенков

Научный руководитель: к.т.н., доцент Ю. Л. Крутский
Новосибирский государственный технический университет,
Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20, 630073
E-mail: k.tatiana3105@gmail.com

Аннотация. Был исследован процесс синтеза высокодисперсного порошка карбида кремния комбинацией экзо- и эндотермических реакций (синтез из элементов и карботермическое восстановление) с использованием нановолокнистого углерода в качестве углеродного материала. Полученный при оптимальных условиях материал представлен одной фазой – карбидом кремния высокотемпературной модификации. Средний размер агрегированных частиц составил 6,3-7,2 мкм. Величина удельной поверхности образцов составляет до 8 м²/г. Содержание примесей незначительное (не более 4 % мас.). Оптимальные условия синтеза карбида кремния с использованием в качестве восстановителя и карбидизатора НВУ следующие: массовое соотношение реагентов по стехиометрии на карбид SiC, массовое соотношение шихт 1 : 1, температура 1800 °С.

Неметаллические тугоплавкие соединения обладают такими свойствами, как высокая температура плавления, твердость, химическая инертность, благодаря чему они широко применяются в качестве основы конструкционных, полупроводниковых, жаропрочных и абразивных материалов. Одним из наиболее важных представителей соединений данного класса является карбид кремния. Наиболее перспективным направлением применения карбида кремния является ультравысокотемпературная керамика, используемая в таких областях как авиация, космонавтика и энергетика [1, 2].

Основными способами получения карбида кремния являются карботермическое восстановление, проходящее с поглощением теплоты при температурах свыше 2000 °С, синтез из элементов, который можно охарактеризовать как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), магнетермический синтез и осаждение из паро-газовой фазы [3]. Следует отметить, что в технологическом отношении и аппаратурном оформлении наиболее перспективными методами получения карбида кремния являются эндотермическое карботермическое восстановление и экзотермический синтез из элементов [3].

В данной работе исследуется возможность объединения двух этих методов с целью получения высокотемпературной модификации карбида кремния при менее высоких температурах.

В качестве восстановителя и карбидообразующего агента использовался гранулированный нановолокнистый углерод, удельная поверхность которого находится на уровне 150 м²/г, т.е. существенно выше, чем у ламповой сажи [4]. Также для приготовления шихт использовались оксид кремния аморфный ОСЧ 7-3 ТУ 6-09-3811-79, кремний технический КР00 по ГОСТ 2169-69 и НВУ (все реагенты измельчались и просеивались через сито 100 мкм). Все реагенты перед проведением экспериментов были высушены в печи при 100 °С для удаления влаги. Шихты готовились в соответствии со стехиометрией обеих реакций и далее смешивались в массовых соотношениях карботермическое восстановление : синтез из элементов 0,25:0,75 (шихта №1); 0,5:0,5 (шихта №2); 0,75:0,25 (шихта №3).

Термодинамическая температура начала восстановления (при давлении монооксида углерода 0,1 МПа), рассчитанная по справочным данным [3] приблизительно равна 1440 °С. Для обеспечения полноты прохождения реакции карбидообразования могут потребоваться более высокие температуры. По этой причине эксперименты были проведены при температурах, °С: 1400, 1600 и 1800. Термообработка шихт выполнялась в индукционной печи в атмосфере аргона. Шихта массой примерно 20 граммов насыпалась в тигель из углерода, помещаемый в кварцевый реактор. Реактор вставлялся в многovitковый индуктор печи. Температура процесса измерялась пирометром. Время термообработки во всех случаях составляло 20 минут. После завершения реакции реактор охлаждался до комнатной температуры в потоке аргона и из него извлекались продукты реакции. Полнота прохождения реакции проводилась путем взвешивания шихты и продуктов реакции и сопоставления экспериментальных данных с расчетными.

Таблица 1- Температурные условия термообработки шихт

Состав шихт	Маркировка образцов	Температура, °С	Убыль массы расчетная, % мас.	Убыль массы экспериментальная, % мас.
0,25:0,75 (№ 1)	SiC-1-14	1400	25,9	5,1
	SiC-1-16	1600		6,1
	SiC-1-18	1800		20,3
0,50:0,50 (№ 2)	SiC-2-14	1400	41,2	10,1
	SiC-2-16	1600		44,0
	SiC-2-18	1800		46,9
0,75:0,25 (№ 3)	SiC-3-14	1400	51,2	8,2
	SiC-3-16	1600		30,9
	SiC-3-18	1800		36,7

В некоторых случаях (образцы SiC-2-16 и SiC-2-18) экспериментальные значения убыли массы незначительно превосходили расчетные. Возможная причина – частичная потеря диоксида кремния в виде летучего монооксида. Следует отметить, что во всех случаях температуры термообработки 1400 °С оказались недостаточными для полноты протекания реакции. Поэтому далее изучались образцы, полученные при более высоких температурах.

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов (рис. 1) показали, что во всех случаях был получен карбид кремния высокотемпературной модификации (α -SiC).

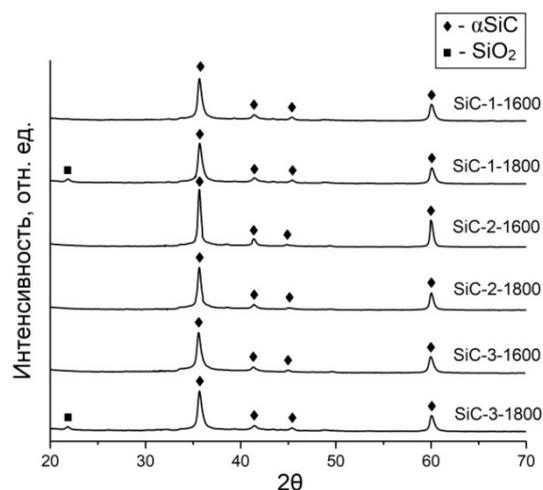


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа

Энергодисперсионный анализ образцов показал, что почти во всех из них осталось небольшое количество непрореагировавшего диоксида кремния. Исключением является образец SiC-2-18. Также почти у всех образцов атомное соотношение углерода и кремния близко к расчетному, т.е. 1:1. Однако в каждом образце, по-видимому, осталось небольшое количество непрореагировавшего углерода.

Результаты данных по убыли массы, а также рентгенофазового и энергодисперсионного анализов показали, что лучшие результаты были достигнуты с образцами, полученными по второму методу (0,5:0,5). Поэтому дальнейшие исследования проводились с образцами SiC-2-16 и SiC-2-18.

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, представленным на рисунке 2, частицы карбида кремния, полученного при комбинировании методов, агрегированы, имеют ровные края, что свидетельствует о том, что они были синтезированы по химическим реакциям. Размеры частиц варьируются примерно от 0,4 до 20 мкм в зависимости от температуры процесса.

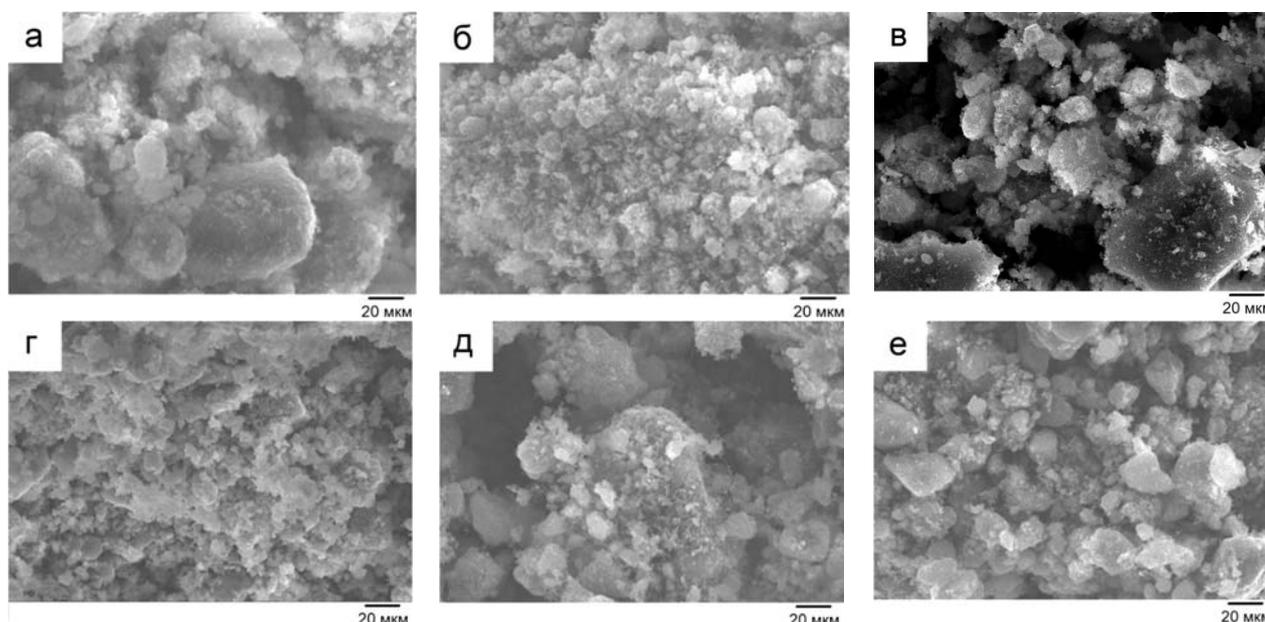


Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии:
а - SiC-1-16; б – SiC-1-18; в - SiC-2-16; г – SiC-2-18; д - SiC-3-16; д – SiC-3-18

Характерной чертой полученных порошкообразных материалов является широкое распределение частиц по размерам и склонность к агрегации. Для определения среднего размера частиц/агрегатов полученных образцов были проведены расчёты по методике [5]. Средний размер частиц полученных образцов варьируется от 3,3 до 4,2 мкм.

Удельная поверхность образца SiC-2-16 составляет 8,2 м²/г, а образца SiC-2-18 немного ниже – 7,5 м²/г. Результаты синхронного термического анализа показали, что образец SiC-2-18 содержит примерно 2,8 % углерода, который окисляется в промежутке температур 500-700 °С, что подтверждается экзо-пиком

на кривой дифференциально-сканирующей калориметрии. Также у обоих образцов происходит незначительное увеличение массы, что свидетельствует о том, что в них присутствует компонент, способный окисляться при этих температурах (скорее всего кремний).

Таким образом можно отметить, что комбинирование экзо- и эндотермических реакций с целью снижения температуры синтеза карбида кремния является эффективным для получения безразмольного высокодисперсного порошка карбида кремния с незначительным содержанием примесей.

Список литературы

1. Григорьев О. Н. Керамика и керметы на основе бескислородных тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. – 2012. – №11/12. – С. 100–116.
2. Monteverde F., Savino R., Fumo M.D.S. Dynamic oxidation of ultra-high temperature ZrB₂-SiC under high enthalpy supersonic flows // Corrosion Science. – 2011. – V. 53. – P. 922–929. – doi:10.1016/j.corsci.2010.11.018
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
4. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov et.al. // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 1239–1246
5. Blott, S.J. Gradstat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments / S.J. Blott, K. Pye // Earth Surface Processes and Landforms. – 2001. – V. 26. – P. 1237–1248.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ/НИЗШИЙ ОКСИД

С.В. Восмериков¹, Т.А. Удалова^{1,2}, Е.Т. Девяткина¹, Т.Ф. Григорьева¹, Н.З. Ляхов¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*

²*Новосибирский государственный технический университет*

udalova@solid.nsc.ru

Методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа изучены фазовые превращения в системах Fe₂O₃ + Fe и CuO + Cu в процессах механохимического восстановления оксидов меди и железа оксидообразующими металлами. Показано, что образование наноконструктивных металл / низший оксид происходит при механохимическом восстановлении высших оксидов оксидообразующими металлами до низших степеней окисления – FeO и Cu₂O.

Наноконструктивные металл/оксид, где оксид может выступать в качестве защищающего и упрочняющего конструкционные материалы компонента находят все более широкое применение.

Одним из способов упрочнения сплавов может быть создание композитных структур с образованием упрочняющих фаз на стадии механической обработки порошковой смеси и при последующем отжиге полученной композиции. Оксиды – соединения с высоким значением модуля сдвига широко используются для улучшения механических свойств металлов и сплавов. Соответственно изучение процессов, происходящих на стадии механической активации, представляет определенный интерес.

Металл-оксидные материалы систем Cu-CuO и Fe-Fe₂O₃ обладают высокими механическими и электрофизическими свойствами, что делает их перспективными конструкционными материалами для использования в машиностроении, ядерной энергетике, электротехнике [1, 2].

При использовании в качестве восстановителей оксидов меди и железа реакции протекают на уровне теплового взрыва с разбросом продуктов синтеза уже на стадии механической активации. Для снижения реакционной способности системы, в качестве восстанавливающего оксид реагента можно использовать не чистый металл, а твердые растворы, интерметаллиды или наноконструктивные, в которых металл-восстановитель (цирконий, титан, алюминий) распределен в инертной для реакции матрице, с сохранением стехиометрического соотношения оксида с активным металлом.

Двухступенчатая механоактивация, включающая получение на первом этапе механокомпозиции Cu (или Fe)-Me (где Me - Zr, Ti) и последующую совместную механическую активацию реакционной смеси с образованием тройных механокомпозиций CuO-Cu/Me, Fe₂O₃-Fe/Me [3-4], позволяет избежать режима теплового взрыва. И здесь важным оказывается исследование влияния составляющих матрицу металлов (Cu или Fe) на процесс восстановления оксидов на стадии механической активации.

В данной работе исследованы взаимодействия оксидов с оксидообразующими металлами в процессе механической активации и возможность получения наноконструктивных металл / низший оксид.

ИК спектроскопическими (ИКС) исследованиями продуктов взаимодействия при различных временах активации показано, что в смеси $\text{CuO} + \text{Cu}$ уже после 40с регистрируются полосы характерные для низшего оксида Cu_2O . На полосе с двумя максимумами 520 и 575 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям $\nu(\text{Cu-O})$ оксида двухвалентной меди (CuO), появляется плечо 635 см^{-1} , которое при дальнейшей активации становится полосой, характеристичной для валентных колебаний связи Cu-O оксида одновалентной меди (Cu_2O). С увеличением времени активации до 12 минут практически весь оксид CuO восстанавливается в Cu_2O .

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) также свидетельствует о появлении фазы Cu_2O уже после 1 минуты активации, при этом эффективный размер ОКР данной фазы составляет ~ 7 нм, а размер ОКР фазы $\text{CuO} \sim 15$ нм, меди ~ 40 нм. При механической активации 12 минут на дифрактограммах смеси регистрируются отражения только двух фаз Cu и Cu_2O , с эффективными размерами ОКР ~ 10 нм.

Для системы $\text{Fe} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, показано, что в смеси, механически активированной в течение 1-2 минут, имеются две интенсивные полосы с максимумами 555 и 480 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям $\nu(\text{Fe-O})$. Дальнейшая активация до 3-4 минут приводит к резкому уменьшению интенсивности этих полос. После 5 минут активации появляется полоса с максимумом 420 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\nu(\text{Fe-O})$ оксида двухвалентного железа. Интенсивность этой полосы резко увеличивается после 8 минут активации; сохраняется также полоса валентных колебаний $\nu(\text{Fe-O}) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (555 см^{-1}). На ИКС образца, полученного после 12 минут механической активации присутствует только интенсивная полоса валентных колебаний оксида двухвалентного железа FeO .

Результаты РФА свидетельствуют, что после двух минут активации смеси наблюдается снижение интенсивности дифракционных отражений железа и оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, т.е. на этом этапе идет измельчение исходных компонентов и формируется контактная поверхность между ними. После 3 минут активации кроме уширения дифракционных пиков наблюдается асимметрия отражений $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Через 5 минут активации фиксируются отражения новой фазы FeO , интенсивность которых существенно возрастает к 8 минутам активации. На дифрактограмме смеси, активированной 12 минут, присутствуют отражения FeO и Fe с наноразмерными ОКР. РФА смеси, активированной в течение 20 минут, показал, что к этому времени формируется FeO с эффективным размером ОКР ~ 13 нм.

Таким образом, на примере систем Cu-CuO и $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$, методами ИКС и РФА показано, что механохимически высшие оксиды восстанавливаются оксидообразующим металлом. После механохимической реакции частицы оксид, и металл имеют нанометрические размеры. Варьируя соотношение компонентов, можно получать нанокompозиты низший оксид / металл нужного состава.

Список литературы

1. Отв. редактор Ломовский О.И. Механокомпозиты - прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2010.
2. Ломаева С.Ф. // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. С. 403.
3. Григорьева Т.Ф., Лецко А.И., Талако Т.Л., Цыбуля С.В., Ворсина И.А., Баринаова А.П., Ильющенко А.Ф., Ляхов Н.З. // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. С. 54.
4. Григорьева Т.Ф., Лецко А.И., Талако Т.Л., Цыбуля С.В., Ворсина И.А., Баринаова А.П., Ильющенко А.Ф., Ляхов Н.З. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. С. 1765.
5. *A.I. Letsko, T.Yu. Kiseleva, T.F. Grigoreva, T.L. Talako, A.A. Novakova, N.Z. Lyakhov. Fe/ZrO₂ Composites formation by MA SHS // Proceedings of the International meeting Order Disorder and Properties of Oxides, 5-10 September 2014, Rostov-On-Don -Yuzhny, Russia. Issue 17, volume 1. P. 87.*

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2018-0001).

КОРРЕКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЯ СКОРОСТИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ МАКЕТА РАСПРЕДЕЛИТЕЛЯ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Какаулин С. В., Езендеева Д. П., Гординеко М. Р.

Научный руководитель – канд. техн. наук Кабардин И. К.

*Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск
Новосибирский государственный технический университет*

Современной проблемой в области экологической безопасности является снижение выбросов вредных веществ в атмосферу. Актуально создание компактных, энергоэффективных каталитических установок для обезвреживания газовых выбросов летучих органических соединений. Ключевым компонентом таких установок является катализаторный картридж, однако, эффективность его работы обеспечивается за счет подачи в картридж газового потока с равномерным полем скоростей. При возникновении неустойчивостей потока необходима коррекция поля скорости для эффективной работы каталитического картриджа. Работа направлена на коррекцию распределения поля скорости при изготовлении макета распределителя газовых потоков каталитических реакторов окисления летучих органических соединений.

Для эффективного распределения газового потока в каталитической установке разработан и создан макет распределителя газовых потоков и аэродинамический измерительный стенд для его испытаний. Макет состоит из следующих блоков: секция смесителя, секция контроля, поворотное устройство, секция катализатора, узел форсунки. Из-за наличия поворотного устройства вследствие искривления течения потока на поток действуют центробежные силы, направленные от центра кривизны к внешней стенке воздуховода распределителя газовых потоков. Это воздействие обуславливает образование интенсивного струйного течения у внешней стенки и образование вихревой зоны, распространяющейся от поворота до каталитического картриджа. Такой характер течения сокращает сечение основного потока и существенно ослабляет эффективность работы каталитического картриджа. Для коррекции поля скорости перед каталитическим картриджем изготовлены крыловидные вставки в поворотном устройстве. Вставки изготавливались на 3D принтере. Контроль поля скорости производился методом Лазерной доплеровской анемометрии. Крыловидные вставки плавно поворачивали поток, обеспечивая тем самым равномерные поле скорости на каталитическом картридже и снижение гидравлического сопротивления.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Зайков Павел Васильевич

*Научный руководитель Михайленко Михаил Александрович, с.н.с. ИХТТМ СО РАН
НГТУ, г. Новосибирск, Россия*

Основные закономерности о влиянии ионизирующего излучения на химические процессы изучались в 1950-ые - 1960-ые годы с использованием источников, имеющих низкую мощность дозы. Данные опыты проводились при непрерывном облучении с использованием источников Co_{60} и ускорителей электронов, генерировавших непрерывный пучок с энергией электронов 1 МэВ и мощностью менее 1 кВт. Было отмечено, что скорость реакции зависит от мощности дозы излучения. Суть метода радиационной полимеризации заключается в том, что в качестве иницирующего агента используются релятивистские высокоэнергетические электроны. Они выполняют ту же роль, что и традиционные химические инициаторы в классических процессах полимеризации.

Цель настоящей работы – исследовать влияние дозы ионизирующего излучения (кГр) на способность метилметакрилата к полимеризации при действии ионизирующего излучения, а также исследовать степень конверсии метилметакрилата при разных характеристиках импульсного тока и частоты следования импульса.

Обработку образцов метилметакрилата проводили с помощью импульсного ускорителя электронов ИЛУ-6 на территории Института ядерной физики СО РАН им. Будкера.

В ходе экспериментов меняли силу тока в импульсе, частоту следования импульсов, скорость перемещения образца под выпускным окном ускорителя; проводили наложение постоянных магнитных полей, а также производили блокирование переменного магнитного поля, создаваемого инжектором ускорителя.

Анализ образцов проводили с использованием хроматографической системы Knauer в потоке растворителя ТГФ. Обработку результатов проводили с использованием стандартного программного обеспечения ClarityChrom® 6.1.0.

В результате проведенных исследований было выяснено, что полиметилметакрилат образуется при дозах обработки образца метилметакрилата 25 кГр и выше, а также при высоких скоростях набора дозы, регулируемой частотой следования импульсов.

СОГЛАСОВАНИЕ ПОКАЗАНИЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ЯЧЕЕК ДАТЧИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И МУТНОСТИ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ СОСТАВА ВОДНЫХ СРЕД

В.А. Жаров, Б.Д. Жуков (научный руководитель)
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, xt529@yandex.ru

Предложена и опробована методика согласования аналитических сигналов от измерительных ячеек датчика электропроводности и мутности.

Системы автоматизации технологических процессов водообработки и мониторинга природных вод на основе датчиков состава водных сред сегодня крайне актуальны. В связи с этим в НГТУ был создан опытный образец датчика мутности и электропроводности. Датчик предназначен для экспресс-анализа в потоке мутности и минерализации водных сред. Качество водообработки оценивается с помощью двух измерительных ячеек в режиме реального времени по двум каналам одновременно. Сигналы датчика идут на внешнюю ЭВМ по интерфейсу RS-485 и обрабатываются программным обеспечением [1].

Методика аналитических измерений с помощью этого датчика имеет свои особенности, поскольку одновременно измеряются аналитические сигналы электропроводности и оптической плотности от двух конструктивно одинаковых измерительных ячеек. Тем не менее, в условиях длительной работы отдельные характеристики ячеек могут различаться. Поэтому показания этих ячеек необходимо согласовывать между собой и известным стандартом, не прекращая измерения. В настоящей работе предлагается электропроводность оценивать путем определения постоянных отдельных ячеек на основе литературных значений удельной электропроводности растворов хлористого калия, а оптические плотности – с учётом влияния конструктивных особенностей ячеек на аналитические сигналы.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы. В работе использовались: опытный образец датчика мутности и электропроводности разработки НГТУ, весы электронные МН 100/0,91г, кондуктометр ССТ-3320, химическая посуда и фильтровальная бумага, а также калия хлорид (ХЧ), гидразин серноокислый (ЧДА), уротропин (ГОСТ 1381-73), мыльная основа (Crystal WST), вода дистиллированная (1,5-2 мкСм/см) и водопроводная.

Исходный раствор формазина с концентрацией в единицах мутности 499 Ф был приготовлен по методике, описанной в [2]. Растворы сравнения формазина готовились разбавлением этого раствора после 48 часового отстаивания. Растворы сравнения хлорида калия готовились разбавлением исходного раствора 0,1 н хлорида калия дистиллированной водой.

Растворы мыльной основы готовились растворением 2 граммов мыльной основы в 10 литрах дистиллированной воды либо водопроводной воды.

Методика измерения оптической плотности. Через датчик самотёком пропускались растворы сравнения на формазине и с экрана монитора считывались примерно через минуту 5-6 показаний в единицах шкалы прибора. После отбраковки выпадающих значений по методике описанной в [3], рассчитывались средние величины оптической плотности для заданных концентраций в единицах шкалы по формазину по формуле:

$$D = -\ln(x/800) \quad (1)$$

где x и 800 соответственно интенсивностей прошедшего через ячейку и исходного пучков света.

Методика кондуктометрических измерений. Удельную электропроводность определяли с помощью датчика мутности и электропроводности разработки НГТУ и кондуктометра ССТ-3320. Между отдельными измерениями измерительные ячейки промывались дистиллированной водой до тех пор пока показания для промыточной воды не достигнут примерно 3 мкСм/см.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Обработка данных кондуктометрических измерений включала определение постоянной измерительной ячейки k и на ее основе пересчет данных измерений. Для этого по формуле (2) находилась величина k для каждого измерения:

$$k = \alpha_{\text{лит}} / \alpha_{\text{экс}} \quad (2)$$

где $\alpha_{\text{лит}}$ и $\alpha_{\text{экс}}$ – соответственно удельные электропроводности литературные и измеренные нами с помощью кондуктометра и датчика.

Затем определяли среднее значение k для каждой ячейки. После этого значения электропроводности по шкале прибора каждой из ячеек умножили на соответствующую постоянную. В итоге концентрационные зависимости удельной электропроводности для отдельных ячеек как показано на рисунке 1, согласуются с литературными значениями и между собой.

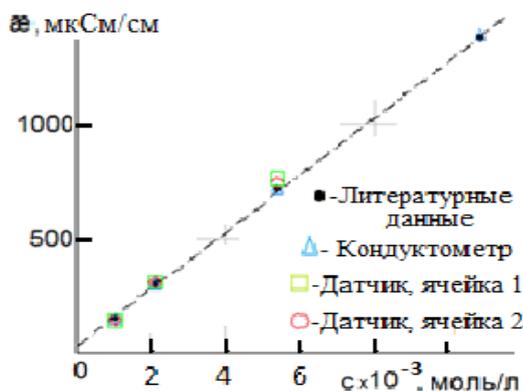


Рис. 1. Концентрационные зависимости (градуировочные графики) удельной электропроводности для растворов хлористого калия

Обработка данных оптических измерений выполнялась с учетом того, что датчик оценивает мутность раствора на основе измерений оптической плотности этого раствора. К сожалению, в известной нам литературе нет концентрационных зависимостей оптической плотности для широко применяемых стандартов мутности.

На рис.2 позиция а) приведены графики зависимости оптической плотности от концентрации растворов формазина по несогласованным данным для измерительных ячеек. Эти графики в области концентраций до 100 Ф линейны, но, как видно из рисунка, несколько отклоняются друг от друга и не проходят через начало координат.

Такая ситуация, как известно [4], возникает при наличии вторичных оптических эффектов, например взаимодействии света с электродами, между которыми проходит пучок света, а также некоторые расхождения, связанные с расстояниями между оптическими окнами.

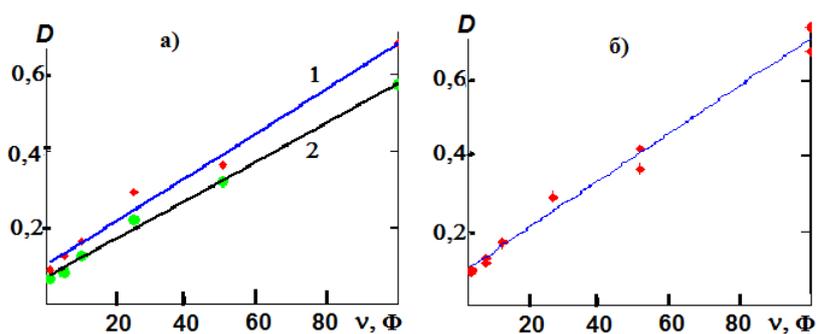


Рис. 2 Концентрационные зависимости оптической плотности для показаний отдельных ячеек: а) несогласованных; б) согласованных.

В итоге возникает систематическая ошибка измерений, которую следует учитывать при обработке результатов анализа. Таким образом, задача согласования показателей оптической плотности разных ячеек сводится к устранению систематической ошибки.

Опираясь на представления о фиктивной абсорбции света в дисперсных системах уравнение Ламберта – Бугера – Бера можно записать следующим образом [5]:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon \cdot l \cdot v), \quad (3)$$

где ε' - коэффициент, учитывающий фиктивную абсорбцию равный $\varepsilon + \varepsilon_p$; ε_p - составляющая показателя поглощения, связанная с рассеянием света, ν - частичная концентрация; l – расстояние между оптическими окнами.

Поскольку оптическая плотность $D = -\ln(I/I_0)$ обладает свойством аддитивности в коэффициент ε' можно включить и вторичные оптические эффекты. В этом случае уравнение (3) можно представить следующим образом:

$$D = l \cdot \varepsilon'' \cdot \nu \quad (4)$$

где ε'' – коэффициент, учитывающий и фиктивную абсорбцию, и вторичные эффекты.

Это позволяет трактовать различие показаний оптической плотности для разных ячеек через различия в параметрах $l \cdot \varepsilon''$, характеризующих отдельную ячейку. В пользу данного предположения свидетельствует оценка соотношений между оптическими плотностями D_1/D_2 , соответствующими измерениям для одной и той же концентрации.

Были получены конкретные и несущественно отличающиеся величины D_1/D_2 для разных наборов определений в пределах значений от 1,2 до 1,4. Это, видимо, соответствует систематической ошибке, которую можно нивелировать, учитывая в расчетах оптических плотностей исследуемых растворов сравнения или технологических сред.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые для удельной электропроводности и оптической плотности раствора мыльной основы, прошедшей обработку в гетерокоагуляторе. Такой раствор отвечает реальным составам технологических растворов моющих средств.

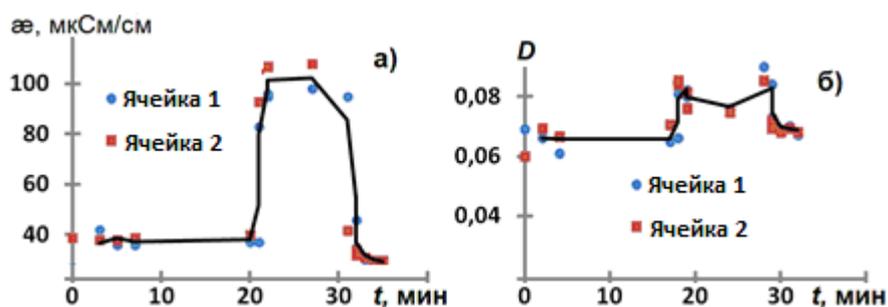


Рис.3. Кинетические кривые, соответствующие обработке в гетерокоагуляторе мыльного раствора для: а) удельной электропроводности; б) оптической плотности

Как видно из рисунка 3, согласованные для измерительных ячеек показания удельной электропроводности и оптической плотности незначительно различаются и в целом образуют набор точек с разбросом соответствующим теории ошибок эксперимента.

Таким образом, предложенные методики согласования результатов измерений удельной электропроводности и оптической плотности водных растворов с использованием разных измерительных ячеек позволяют устранить систематические ошибки анализа.

Литература

1. Патент 170284 МПИ G01/N 21/85 Российская Федерация Устройство для экспресс анализа водных сред в потоке / Жуков Б.Д., Морозов А. В., Шевченко А.А., Жуков А.Б. №2016128089 11.07.2016; опубл. 19.04.2017, Бюл.№ 11.- 7 с.: ил.
2. Леднева С. Б. Разработка методики определения мутности и минерализации водных сред с помощью комбинированного датчика. ВКР, Новосибирск, НГТУ, 2017.
3. Алексеев Р.И., Коровин Ю.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М., Атомиздат, 1972. 72 с.
4. Давид Р. Введение в биофизику. Пер. с французского под ред. М.Д. Франк- Каменецкого, М., Мир, 1982, 207 с.
5. Жуков Б.Д. Коллоидная химия. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2008-380 с.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА ВАНАДИЯ ($VC_{0,88}$) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Дубровская М. В., Крутский Ю. Л.

*Новосибирский государственный технический университет,
механико – технологический факультет,
г.Новосибирск, Россия. e-mail: Rita-8.09@mail.ru*

В современной промышленности и технике широко применяются тугоплавкие соединения, в частности карбиды переходных металлов. Карбид ванадия – это материал, обладающий высокой твердостью, высокотемпературной прочностью, химической и термической стабильностью, а также высокими значениями тепло- и электропроводности [1].

Карбид ванадия $VC_{0,88}$ вследствие высоких значений температуры плавления, значительной химической инертности применяется в качестве легирующей добавки к металлокерамическим твердым сплавам на основе WC и TiC для повышения эксплуатационных характеристик материала. Карбид ванадия применяется как ингибитор роста зерен в твердых сплавах WC-Co, в частности в сталях, катализатор.

Карбид ванадия в порошкообразном виде может быть получен следующими методами: а) карботермическим восстановлением; в) синтезом из элементов; с) восстановлением оксида ванадия магнием или натрием в присутствии углерода или его соединений [1, 2].

В данной работе описывается получение высокодисперсного порошка карбида ванадия $VC_{0,88}$ восстановлением оксида ванадия (III) НВУ при различных температурах (1300 °С, 1400 °С, 1500 °С, 1600 °С).

Для получения карбида ванадия, свободного от примесей реагентов, шихта должна готовиться строго в соответствии со стехиометрией для реакции:



В качестве источника углерода решено использовать нановолокнистый углерод (НВУ). Образец НВУ был получен при каталитическом разложении метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 500 °С и давлении реакционной среды 1 атм. Основной характеристикой НВУ является высокое значение удельной поверхности (~ 150 м²/г). Содержание примесей в НВУ находится на уровне 1 % масс.

Первые эксперименты по синтезу карбида ванадия были проведены при температуре 1500 °С. Практическая убыль массы составила 40,5 %. Теоретическая убыль массы по данной реакции (1) составляет 40,6%.

Так как эксперименты прошли удачно, было принято решение понизить температуру синтеза до 1400 °С. Данные по убыли массы в ходе экспериментов при 1400 °С так же хорошо согласуются с теоретическими. При температуре 1300 °С эксперименты прошли неудачно (данные по убыли массы существенно отличались от расчетных).

В таблице 1 приведены данные по убыли массы в ходе процессов получения карбида и диборида ванадия.

Таблица 1 - Маркировка образцов

Образец	Вещество	Условия	Убыль массы, %
1-1500	VC	T=1500 °С 30 мин	40,5
2-1400	VC	T=1400 °С 30 мин	40,4

На рисунке 1 представлен спектр полученного при T=1500 °С образца карбида ванадия. Для дифрактограммы характерно наличие рефлексов, относящихся к фазе карбида ванадия $VC_{0,88}$ (пики в области 37°, 44°, 63°). Дифрактограмма образца карбида ванадия, полученного при T=1500 °С, аналогична данной. Пик в районе 32° связан с погрешностью прибора.

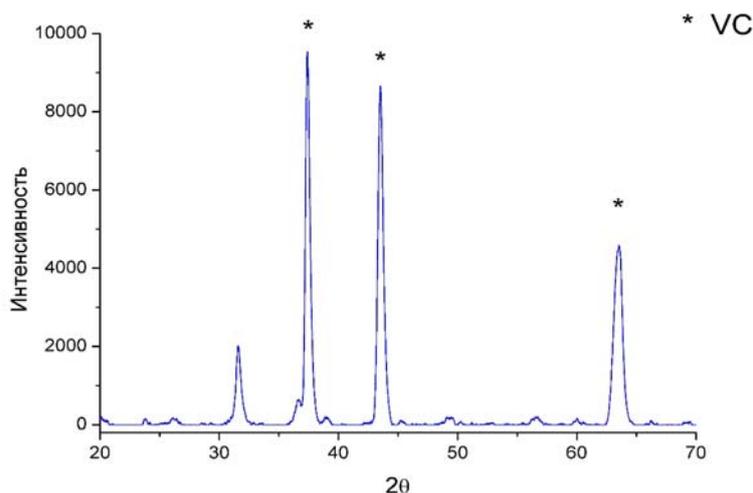


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца 1-1500

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа можно предположить, что при $T=1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ синтез карбида ванадия прошел полно, то есть образцы состоят только из фазы $\text{VC}_{0,88}$.

Окисление карбида ванадия при нагреве проходит согласно наиболее термодинамически возможной реакции:



Полному окислению карбида ванадия по этой реакции соответствует увеличение массы образца до: $(182/123,12) \cdot 100 = 147,82\text{ \% масс.}$, то есть на $47,82\text{ \% масс.}$

Изучение стойкости порошка карбида ванадия к окислению при нагревании выполнялась на установке синхронного термического анализа. Данные результатов термического анализа образца 1-1500 приведены на рисунке 2.

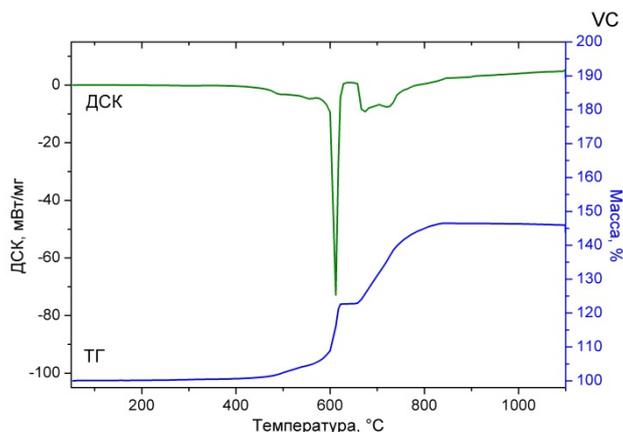


Рисунок 2 – Кривые ТГ и ДСК образца карбида ванадия (1-1500)

Окисление карбида ванадия начинается при температуре $\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ и практически заканчивается при $\sim 830\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученный при оптимальных параметрах материал представлен одной фазой – карбидом ванадия $\text{VC}_{0,88}$. По данным сканирующей электронной микроскопии частицы карбида ванадия агрегированы и имеют неправильную форму. Средний размер частиц преимущественно до $5\text{ }\mu\text{м}$. Удельная поверхность образцов составляет $2,8\text{-}3,9\text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор ($0,014\text{-}0,026\text{ см}^3/\text{г}$) и средний диаметр пор ($4\text{-}6\text{ нм}$).

Показано, что для данного процесса нановолокнистый углерод является эффективным восстановителем и карбидизатором, и что оксид ванадия (III) практически полностью восстанавливается до карбида $\text{VC}_{0,88}$.

Литература

1. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560с.

СОГЛАСОВАНИЕ ПОКАЗАНИЙ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ЯЧЕЕК ДАТЧИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И МУТНОСТИ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ СОСТАВА ВОДНЫХ СРЕД

CORRELATION BETWEEN ANALYTICAL SIGNALS FROM DOUBLE CUVETTES SENSOR OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ABSORBANCE

В.А. Жаров, Б.Д. Жуков (научный руководитель)

*Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, xt529@yandex.ru*

Предложена и опробована методика согласования аналитических сигналов от измерительных ячеек датчика электропроводности и мутности.

Системы автоматизации технологических процессов водообработки и мониторинга природных вод на основе датчиков состава водных сред сегодня крайне актуальны. В связи с этим в НГТУ был создан опытный образец датчика мутности и электропроводности. Датчик предназначен для экспресс-анализа в потоке мутности и минерализации водных сред. Качество водообработки оценивается с помощью двух измерительных ячеек в режиме реального времени по двум каналам одновременно. Сигналы датчика идут на внешнюю ЭВМ по интерфейсу RS-485 и обрабатываются программным обеспечением [1].

Методика аналитических измерений с помощью этого датчика имеет свои особенности, поскольку одновременно измеряются аналитические сигналы электропроводности и оптической плотности от двух конструктивно одинаковых измерительных ячеек. Тем не менее, в условиях длительной работы отдельные характеристики ячеек могут различаться. Поэтому показания этих ячеек необходимо согласовывать между собой и известным стандартом, не прекращая измерения. В настоящей работе предлагается электропроводность оценивать путем определения постоянных отдельных ячеек на основе литературных значений удельной электропроводности растворов хлористого калия, а оптические плотности – с учётом влияния конструктивных особенностей ячеек на аналитические сигналы.

Экспериментальная часть

Оборудование и реактивы. В работе использовались: опытный образец датчика мутности и электропроводности разработки НГТУ, весы электронные МН 100/0,91г, кондуктометр ССТ-3320, химическая посуда и фильтровальная бумага, а также калия хлорид (ХЧ), гидразин серноокислый (ЧДА), уротропин (ГОСТ 1381-73), мыльная основа (Crystal WST), вода дистиллированная (1,5-2 мкСм/см) и водопроводная.

Исходный раствор формазина с концентрацией в единицах мутности 499 Ф был приготовлен по методике, описанной в [2]. Растворы сравнения формазина готовились разбавлением этого раствора после 48 часового отстаивания. Растворы сравнения хлорида калия готовились разбавлением исходного раствора 0,1 н хлорида калия дистиллированной водой.

Растворы мыльной основы готовились растворением 2 граммов мыльной основы в 10 литрах дистиллированной воды либо водопроводной воды.

Методика измерения оптической плотности. Через датчик самотёком пропускаясь растворы сравнения на формазине и с экрана монитора считывались примерно через минуту 5-6 показаний в единицах шкалы прибора. После отбраковки выпадающих значений по методике описанной в [3], рассчитывались средние величины оптической плотности для заданных концентраций в единицах шкалы по формазину по формуле:

$$D = -\ln(x/800) \quad (1)$$

где x и 800 соответственно интенсивностей прошедшего через ячейку и исходного пучков света.

Методика *кондуктометрических измерений*. Удельную электропроводность определяли с помощью датчика мутности и электропроводности разработки НГТУ и кондуктометра ССТ-3320. Между отдельными измерениями измерительные ячейки промывались дистиллированной водой до тех пор пока показания для промывочной воды не достигнут примерно 3 мкСм/см.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Обработка данных кондуктометрических измерений включала определение постоянной измерительной ячейки k и на ее основе пересчет данных измерений. Для этого по формуле (2) находилась величина k для каждого измерения:

$$k = \alpha_{\text{лит}} / \alpha_{\text{экс}} \quad (2)$$

где $\alpha_{\text{лит}}$ и $\alpha_{\text{экс}}$ – соответственно удельные электропроводности литературные и измеренные нами с помощью кондуктометра и датчика.

Затем определяли среднее значение k для каждой ячейки. После этого значения электропроводности по шкале прибора каждой из ячеек умножили на соответствующую постоянную. В итоге концентрационные зависимости удельной электропроводности для отдельных ячеек как показано на рисунке 1, согласуются с литературными значениями и между собой.

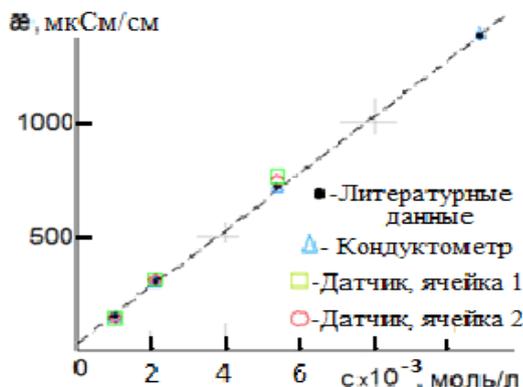


Рис. 1. Концентрационные зависимости (градуировочные графики) удельной электропроводности для растворов хлористого калия

Обработка данных оптических измерений выполнялась с учетом того, что датчик оценивает мутность раствора на основе измерений оптической плотности этого раствора. К сожалению, в известной нам литературе нет концентрационных зависимостей оптической плотности для широко применяемых стандартов мутности.

На рис.2 позиция а) приведены графики зависимости оптической плотности от концентрации растворов формазина по несогласованным данным для измерительных ячеек. Эти графики в области концентраций до 100 Ф линейны, но, как видно из рисунка, несколько отклоняются друг от друга и не проходят через начало координат.

Такая ситуация, как известно [4], возникает при наличии вторичных оптических эффектов, например взаимодействии света с электродами, между которыми проходит пучок света, а также некоторые расхождения, связанные с расстояниями между оптическими окнами.

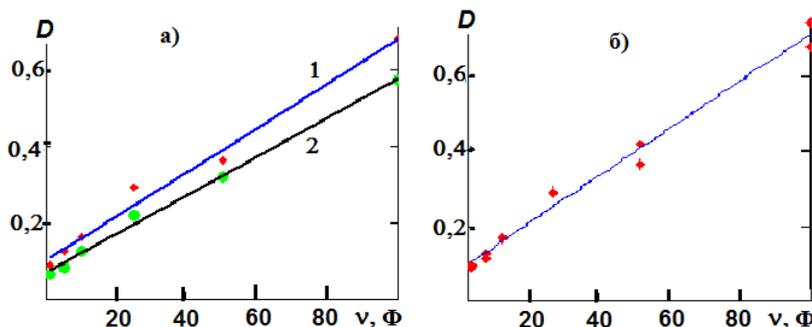


Рис. 2 Концентрационные зависимости оптической плотности для показаний отдельных ячеек: а) несогласованных; б) согласованных.

В итоге возникает систематическая ошибка измерений, которую следует учитывать при обработке результатов анализа. Таким образом, задача согласования показателей оптической плотности разных ячеек сводится к устранению систематической ошибки.

Опираясь на представления о фиктивной абсорбции света в дисперсных системах уравнение Ламберта – Бугера – Бера можно записать следующим образом [5]:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon' \cdot l \cdot \nu), \quad (3)$$

где ε' - коэффициент, учитывающий фиктивную абсорбцию равный $\varepsilon + \varepsilon_p$; ε_p - составляющая показателя поглощения, связанная с рассеянием света, ν - частичная концентрация; l – расстояние между оптическими окнами.

Поскольку оптическая плотность $D = -\ln(I/I_0)$ обладает свойством аддитивности в коэффициент ε' можно включить и вторичные оптические эффекты. В этом случае уравнение (3) можно представить следующим образом:

$$D = l \cdot \varepsilon'' \cdot \nu \quad (4)$$

где ε'' – коэффициент, учитывающий и фиктивную абсорбцию, и вторичные эффекты.

Это позволяет трактовать различие показаний оптической плотности для разных ячеек через различия в параметрах $l \cdot \varepsilon''$, характеризующих отдельную ячейку. В пользу данного предположения свидетельствует оценка соотношений между оптическими плотностями D_1/D_2 , соответствующими измерениям для одной и той же концентрации.

Были получены конкретные и несущественно отличающиеся величины D_1/D_2 для разных наборов определений в пределах значений от 1,2 до 1,4. Это, видимо, соответствует систематической ошибке, которую можно нивелировать, учитывая в расчетах оптических плотностей исследуемых растворов сравнения или технологических сред.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые для удельной электропроводности и оптической плотности раствора мыльной основы, прошедшей обработку в гетерокоагуляторе. Такой раствор отвечает реальным составам технологических растворов моющих средств.

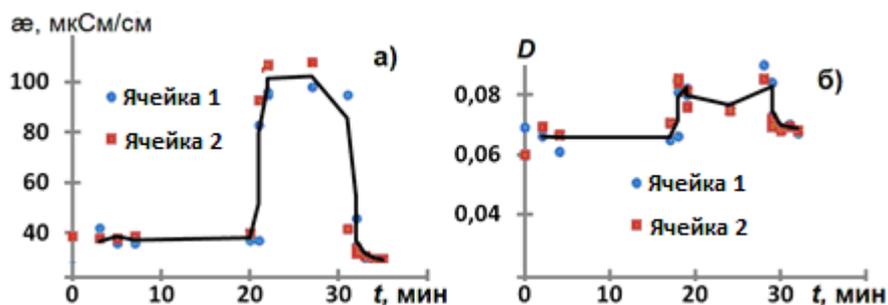


Рис.3. Кинетические кривые, соответствующие обработке в гетерокоагуляторе мыльного раствора для: а) удельной электропроводности; б) оптической плотности

Как видно из рисунка 3, согласованные для измерительных ячеек показания удельной электропроводности и оптической плотности незначительно различаются и в целом образуют набор точек с разбросом соответствующим теории ошибок эксперимента.

Таким образом, предложенные методики согласования результатов измерений удельной электропроводности и оптической плотности водных растворов с использованием разных измерительных ячеек позволяют устранить систематические ошибки анализа.

Литература

1. Патент 170284 МПИ G01/N 21/85 Российская Федерация Устройство для экспресс анализа водных сред в потоке / Жуков Б.Д., Морозов А. В., Шевченко А.А., Жуков А.Б. №2016128089 11.07.2016; опубл. 19.04.2017, Бюл.№ 11-7 с.: ил.
2. Леднева С. Б. Разработка методики определения мутности и минерализации водных сред с помощью комбинированного датчика. ВКР, Новосибирск, НГТУ, 2017.
3. Алексеев Р.И., Коровин Ю.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М., Атомиздат, 1972. 72 с.
4. Давид Р. Введение в биофизику. Пер. с французского под ред. М.Д. Франк- Каменецкого, М., Мир, 1982, 207 с.

НОВЫЙ НАНОРАЗМЕРНЫЙ НИКЕЛИТО-КУПРАТО-МАНГАНИТ LaSrNiCuMnO_6 И ЕГО РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Сагинтаева Ж.И. *, Касенов Б.К. *, Касенова Ш.Б. *,
Туртубаева М.О. **, Куанышбеков Е.Е. *

*- Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Казахстан, г. Караганда,
kasenov1946@mail.ru

** - Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова,
Казахстан, г. Павлодар

Сложные оксиды переходных 3d- и 4f- элементов со структурой перовскита или близкой к ней (манганиты, никелиты, никелаты и купраты РЗЭ) и их твердые растворы с оксидами щелочноземельных металлов нашли широкое применение в различных областях науки и техники, благодаря наличию интересных свойств, таких как, высокие температуры плавления; большая величина электропроводности в значительном диапазоне температур; электронный характер проводимости (полупроводниковый *n*- или *p*-типа или металлический); магнитные и сверхпроводящие свойства.

Одним из перспективных материалов для использования в качестве катодов топливных ячеек является $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Состав La_2NiO_4 при комнатной температуре является антиферромагнетиком. La_2NiO_4 имеет полупроводниковый характер проводимости в области температур от комнатной до 300-400°C и металлический при более высоких температурах [1, 2].

Группе ученых из Германии, Индонезии, Нидерландов и России удалось обнаружить в веществе с химической формулой $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ гигантское значение диэлектрической проницаемости — около 10^5 (а при определенных условиях — и на порядок выше, 10^6) [3]. Эта керамика имеет хорошие перспективы для технологических решений в микроэлектронике, поскольку сохраняет это значение диэлектрической проницаемости даже в присутствии переменного электрического поля с частотой вплоть до 1 ГГц.

Основной тенденцией в развитии микроэлектроники является миниатюризация и увеличение быстродействия различных устройств. Для запоминающих устройств вроде динамической и статической оперативной памяти, основанных на емкостных компонентах (конденсаторах), это означает, что при уменьшении размеров конденсатора величина его емкости должна оставаться прежней [3].

В лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева в результате проведенных исследований получены большое количество новых поликристаллических и наноразмерных манганитов, хромитов, ферритов, никелито-манганитов, купрато-манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов, которые обладают перспективными физико-химическими свойствами [4-6]. Определенный научный и практический интерес представляет синтез новых соединений, в которых никелиты, купраты и манганиты представлены в виде единой фазы. В связи с этим в данной работе приводятся результаты синтеза наноразмерного (нанокластерного) никелито-купрато-манганита LaSrNiCuMnO_6 и его рентгенографического исследования.

Твердофазным взаимодействием в интервале 800-1200°C из оксидов лантана (III), никеля (II), меди (II), марганца (III) и карбоната стронция синтезирован никелито-купрато-манганит LaSrNiCuMnO_6 .

Наноразмерные (нанокластерные) частицы синтезированного соединения менее 100 нм получали на вибрационной мельнице Retsch (Германия) марки «ММ301». Размеры измельченных частиц устанавливали на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “LEOL” (Япония). Рентгенофазовый анализ нанокластерных частиц соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0. Индексирование рентгенограммы проводили аналитическим методом.

Индицирование рентгенограммы LaSrNiCuMnO_6

I/I^0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{расч.}}$
9	3.862	670.5	511	670.5
5	3.370	880.5	600	894.0
40	2.777	1297	640	1291
100	2.728	1344	721	1341
12	2.42	1708	821	1713
5	2.314	1868	751	1863
13	2.226	2018	900	2012
17	2.102	2263	931	2260
6	2.016	2460	933	2459
38	1.925	2699	10.3.0	2707
4	1.720	3380	10.6.0	3377
6	1.617	3825	12.3.1	3824
28	1.574	4039	991	4048
6	1.48	4565	12.6.2	4569
5	1.391	5168	12.8.0	5165
12	1.358	5422	13.7.0	5414
8	1.262	6279	12.10.3	6283
12	1.218	6741	16.4.0	6755

На основании индицирования рентгенограммы установлено, что LaSrNiCuMnO_6 кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaSrNiCuMnO}_6 - a = 14,49 \pm 0,02 \text{ Å}$, $V^0 = 3039,43 \pm 0,06 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $V^{\text{о.эл.яч.}} = 759,86 \pm 0,02 \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}} = 4,43$; $\rho_{\text{рент.}} = 4,38 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$.

Удовлетворительное согласие опытных и пикнометрических плотностей подтверждает корректность результатов индицирования. По данным рентгенофазового анализа данное соединение можно отнести к пространственной группе $Pm\bar{3}m$.

Литература

1. Матвеевко Е.А. Физические свойства твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$: автореф. дисс....канд. физ.- мат. наук. – Москва, 2008. – 119 с.
2. Федорченко В.П., Лашкарев Г.В., Зырин А.В., Матвеевко Е.А., Малкин Е.И.

Электрические и магнитные свойства никелита лантана легированного кальцием $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$ при $x = 0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$ //III Международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века». – Москва, 2006. – С. 120.

3. Ерин Ю. Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости //Химия и Химики. – 2009. – № 1. – С. 16-22. <http://chemistryandchemists.narod.ru>.

4. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Ермагамбет Б.Т., Бектурганов Н.С., Оскембеков И.М. Двойные и тройные манганиты, ферриты и хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Москва «Научный мир», 2017. – 416 с.

5. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А. Манганиты, хромиты и ферриты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: ТОО «Litera», 2016. – 616 с.

6. Bekturganova A.Zh., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kasenov B.K., Rustembekov K.T., Stoyev M. Calorimetric study of $\text{LaM}_2\text{NiMnO}_5$ (M-Li, Na, K) Nickelite-Manganites Heat Capacity within the Temperature Range of 298.15-673 K //High Temperature. 2017. Vol. 55. No. 3: 459-462.

Работа выполнена согласно договора, заключенного между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по гранту (ИРН: AP05131333).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИАТОРА ДЛЯ РАДИАЦИОННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ И ДЛЯ ОТРАЖЕНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Алимкешова А.Х. - докторант

Алматинский технологический университет,

Республика Казахстан, 050012, г. Алматы, ул. Толеби, 100

Тепловое излучение в ночное небо (эффективное излучение) может использоваться как дешевый способ получения охлаждения. Пассивные системы охлаждения благодаря их способности работать практически без внешней энергии, оказывают существенное влияние на энергосберегающие устройства. Простейшие системы охлаждения, используют эффективное излучение в ночное время, и дальнейшее хранение холода в аккумулирующих емкостях [1,2]. Устройство используется для излучения тепла в космическое пространство через прозрачность в атмосфере между 8 и 13 микрометрами [3]. Недавний прогресс в области радиационного охлаждения показывает его потенциал для применения в высокоэффективном пассивном охлаждении. Использование материалов с высоким инфракрасным излучением для повышения радиационного охлаждения рассматривались ранее [4-7]. В последовательных работах были продемонстрированы полиэтиленовые пленки, легированные различными пигментами, такими как диоксид титана, сульфид цинка и селенид цинка, обладающие улучшенной солнечной рефлексией. В других отчетах были предложены умеренно ИК прозрачные полиэтиленовые пленки, покрытые тонкой полупроводниковой пленкой (PbS и PbSe), для использования в солнечной защите для дневного радиационного охлаждения. Однако пленки имели значительную защиту в спектральной области от солнечного излучения, но уменьшали ИК-прозрачность до 60% -70% [10]. Использовали тонкопленочные кремниевые подложки из кадмиевого теллурида (CdTe) в виде ИК-прозрачных солнечных рефлекторов; однако сама пленка поглощает 30% солнечной энергии, что может привести к прямому солнечному нагреву инфракрасного излучателя, что делает практически невозможным дневное охлаждение [8]. В дальнейших исследованиях с пленками сульфида кадмия (CdS), была продемонстрирована высокая ИК-прозрачность (80%) в диапазоне длин волн 8-13 мкм, но значительная солнечная рефлексия не достигалась [9]. Только недавние демонстрации использующие передовые нанопотонные материалы показали, дневное радиационное охлаждение ниже температуры окружающего воздуха. Радиационные охладители с фотонными отражателями могут одновременно обладать высокой солнечной рефлексией до 97% и сильной ИК-эмиссией в атмосферном окне [11]. Эти новые фотонные устройства, предлагающие значительно пассивное охлаждение в течение дня и ночи, вызвали значительный исследовательский интерес.

Были продемонстрированы эффективное дневное и ночное радиационное охлаждение с помощью рандомизированного гибридного материала с полимерным стеклом. Метамагнитная пленка толщиной 50 мкм, содержащая 6% микросфер по объему, имеет усредненную инфракрасную излучательную способность $> 0,93$ и отражает примерно 96% солнечной радиации при поддержке серебряного покрытия толщиной 200 нм. Экспериментально продемонстрирована средняя мощность охлаждения 110 Вт/м^2 в течение непрерывного 72-часового испытания (дневной и ночной тест) [12].

Однако основной задачей с пассивным радиационным охлаждением является создание этих фотонных структур простым, масштабируемым и вместе с тем экономичным способом для применения в больших масштабах энергии. Непериодическая слоистая нанофотонная структура показала хорошую производительность, но ее требуемый нанометровый контроль точности тонких пленок по-прежнему является проблемой для масштабирования до размера метров, что необходимо даже для небольшой (кВт) системы охлаждения. Беспрецедентные свойства метаматериала позволяют осуществлять отрицательное преломление, которое происходит в его внутренних структурах, не изменяя химические составляющие. Поскольку его ячейка структурной единицы часто меньше длины волн ИК-эмиссии, практические реализации оптических метаматериалов всегда были сложными. Zhai Yao и его коллеги (Колорадский университет в Боулдере) разработали метаматериал из стекла и полимера, в котором набор стеклянных микросфер диоксида кремния (SiO_2) равномерно распределен в прозрачной полимерной матрице. Спектроскопический резонанс охватывает два порядка длины волны (от 0,3 до 25 мкм). Этот аморфный метаматериал обладает максимальной широкополосной излучательной способностью - вблизи предела черного тела во всем атмосферном окне, что приводит к охлаждению самого материала. Как полимер, так и стекло, прозрачны для полного солнечного спектра, поэтому гибридный метаматериал минимально поглощает и отражает большую часть солнечной энергии, при использовании тонкого серебряного зеркала (см. Рисунок 1) [8]. Серебряная зеркальная подложка отражает видимый свет. Стеклянные шарики постоянно излучают инфракрасный свет и выделяют тепло.

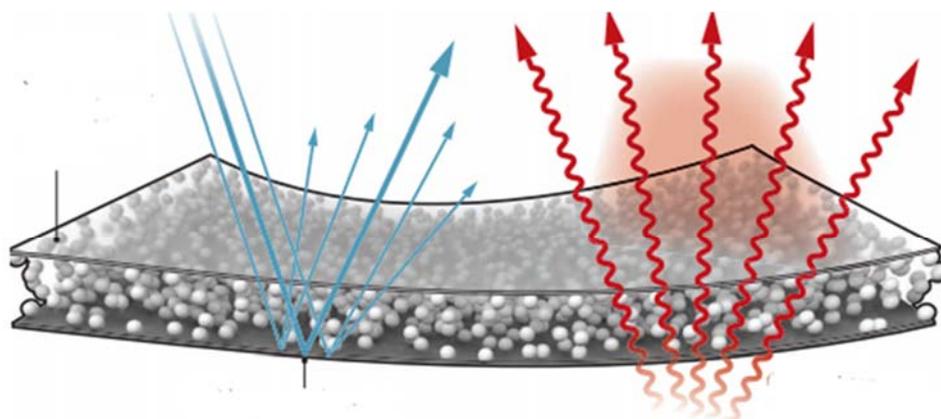


Рис.1 Стеклянные шарики, встроенные в прозрачный и гибкий полимер.

Далее рассматривается сравнение излучательной способности, холодопроизводительности пассивного охлаждения системы постоянного излучения использующей гибридный метаматериал [8] и ранее используемой системы для ночного охлаждения.

Средняя холодопроизводительность для ночного охлаждения в оптимальных условиях летнего климата г. Алматы не превышает $60-70 \text{ Вт/м}^2$ [1,2], когда как у гибридного материала наблюдается среднее значение около 100 Вт/м^2 . Так же стоит обратить внимание на временное ограничение первой системы. Эта разница изменяется в связи с изменением количества ясных дней, а следовательно прозрачности атмосферного окна в течение года [13].

Для Алматы среднегодовая температура ночного воздуха $t=10,8^\circ\text{C}$. Если предположить, что температура хладоносителя в системе равна температуре излучающей поверхности и составляет 10°C , то $\Gamma\text{ЧО}=(t_b-t_p)\tau$. Зная среднее термическое сопротивление для определенной конструкции радиатора $R_s=0,5\text{ м}^2\text{К/Вт}$, рассчитаем количество теплоты, передаваемое от 1 м^2 поверхности радиатора за счет конвекции за год: [1, 2]

$$Q = \frac{\Gamma_{\text{ЧО}}}{R_{\text{Э}}} = [\text{МДж}]$$

Город	Среднемесячная продолжительность ночи, мин											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Алматы	895	842	767	676	593	530	521	569	649	732	821	884

Пассивное радиационное охлаждение не потребляет электричества и хладагента. Охлаждающий эффект продолжается до тех пор, пока температура объекта выше, чем температура наружного пространства. Использование возобновляемого источника холода космического пространства позволит повысить энергоэффективность охлаждения в областях сельского хозяйства, пищевой и нефтехимической промышленности, системе кондиционирования воздуха.

Список литературы

1. Цой А.П., Грановский А.С., Цой Д.А., Бараненко А.В. Влияние климата на работу холодильной системы, использующей эффективное излучение в космическое пространство // Холодильная техника - 2015. - № 1. - С. 43-46
2. Цой А.П., Грановский А.С., Цой Д.А., Бараненко А.В. Влияние климата на работу холодильной системы, использующей эффективное излучение в космическое пространство // Холодильная техника - 2014.
3. Simulation Study of Discharging PCM Ceiling Panels through Night - time Radiative Cooling / EleftheriosBourdakis, Ongun B. Kazanci, Bjarne W. Olesen, F. Grossule // 2016 ASHRAE Annual Conference (25.06.2016 – 29.06.2016). - St. Louis, 2016.
4. Influence of the environmental parameters on nocturnal radiative cooling capacity of solar collectors / Thibault Q. Pean, Luca Gennari, Ongun B. Kazanci, EleftheriosBourdakis, Bjarne W. Olesen // 12th REHVA World Congress CLIMA (May 2016). - At Aalborg, 2016.
5. A Feasibility Study of Night Radiative Cooling of BIPVT in Climatic Conditions of Major Australian Cities / M. ImrozSohel, Zhenjun Ma, Paul Cooper, Jamie Adams, Lloyd Niccol and Stefan Gschwander // 2014 Asia – Pacific solar research conference (November 2014).
6. An Experimental and Analytical Study of a Radiative Cooling System with Flat Plate Collectors / Xiaolong Xu, Runping Niu, Guohui Feng // the 9th International Symposium on Heating, Ventilation and Air Conditioning (ISHVAC) joint with the 3rd International Conference on Building Energy and Environment (COBEE) (12-15 July 2015). - Tianjin, 2015.
7. Performance assessment of a solar powered ammonia–water absorption refrigeration system with storage units / Mohammed Mumtaz A. Khan, Nasiru I. Ibrahim, Saidur Rahman, I. M. Mahbulul, Fahad A. Al-Sulaiman // Energy Conversion and Management (October 2016) p.316-328
8. Radiative cooling for thermophotovoltaic systems / Zhiguang Zhou, Xingshu Sun, Peter Bermel // Infrared Remote Sensing and Instrumentation XXIV (August 28, 2016). - San Diego, California, 2016.
9. Photovoltaic–thermal collectors for night radiative cooling of buildings / Ursula Eicker, Antoine Dalibard // Solar Energy (2011), Volume 85, Issue 7, p.1322-1335. July 2011
10. Potentials of Passive Cooling for Passive Design of Residential Buildings in China / ZHANG Qingyuana, LIU Yub // 2013 ISES Solar World Congress. Energy Procedia 57 (2014) 1726 – 1732 pp.
11. Experimental investigations of ice slurry flows in horizontal pipe based on monopropylene glycol / S. Mellari // Elsevier. International journal of refrigeration 65 (2016) 27-41
12. Reducing the power consumption of household refrigerators through the integration of latent heat storage elements in wire-and-tube condensers / G. Sonnenrein, A. Elsner, E. Baumhögger, A. Morbach, K. Fieback, J. Vrabec // Elsevier. International journal of refrigeration 51 (2015) 154-160
13. Phase change material based cold thermal energy storage: Materials, techniques and applications – A review / C. Veerakumar, A. Sreekumar // Elsevier. International journal of refrigeration 67 (2016) 271-289

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ САЖЕНАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА БАЗЕ ОЛИГОМЕРОВ DER-330 И DER-331

А.Н. Яковлева

Научный руководитель: к.т.н., А.Г. Баннов
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, anya.yakovleva96@gmail.com

Эпоксидные смолы – это одни из наиболее распространенных термореактивных полимеров, которые востребованы во многих отраслях промышленности. По химическому строению эпоксидные смолы (ЭС) представляют собой синтетические олигомерные соединения. Они используются как в качестве электроизоляционных компаундов, разнообразных лакокрасочных материалов и порошковых красок, антикоррозионных покрытий, так и в качестве связующих для композиционных материалов, применяемых для изготовления изделий различного функционального назначения. Возможности применения ЭС постоянно расширяются за счет разработки новых составов с улучшенными характеристиками. Повышение свойств эпоксидных олигомеров может быть реализовано за счет управления рецептурой и параметрами их отверждения, а также за счет использования различных наполнителей [1,2].

В данной работе проводили исследование свойств саженаполненных эпоксидных композитов на базе олигомеров DER-330 и DER-331 (производство Dow Chemical Company, США). Были установлены закономерности изменения ряда свойств в зависимости от типа эпоксидного олигомера. Получены закономерности изменения химической стойкости композитов при использовании ацетиленовой сажи в качестве наполнителя.

Для приготовления образцов эпоксидных олигомеров и композиционных материалов использовали эпоксидные смолы марки DER-330 и DER-331, отвержденные полиэтиленполиамином (ПЭПА) – отвердителем аминного типа. Олигомер и отвердитель смешивали в массовом соотношении 6:1. В качестве наполнителя использовали ацетиленовую сажу марки Alfa Aesar. ЭС подогревали до 60°C, затем добавляли отвердитель, наполнитель и перемешивали. Полученную смесь отливали в силиконовую форму и оставляли отвердевать.

Полученные образцы тестировали на показатели стойкости к действию химических сред, степень отверждения (экстракция ацетоном), твердость по Шору D и водопоглощение. Испытания на химическую стойкость проводили в соответствии с ГОСТ 12020-72. В качестве химического реагента применялась серная кислота с концентрациями 30% и 94%. Наполнитель – сажа с концентрациями 0,1 масс.%, 0,5 масс.%, 1,0 масс.%, 1,5 масс.%. Предварительно взвешенный образец погружали в кислоту; температура испытания, соответствовала комнатной (25±2)°C. После окончания испытания образец ополаскивали дистиллированной водой, вытирали фильтровальной бумагой и измеряли массу. В концентрированной кислоте наблюдалась потеря массы у всех образцов. Самая большая потеря массы наблюдалась у композита на базе ЭС DER-330 с концентрацией сажи 0,1% равная (67,6%), а наименьшая потеря массы наблюдалась у образцов с концентрациями сажи 0,5 масс.% и 1,5 масс.% равная 40,5% и 40,8%, соответственно.

Наибольшая потеря у образца на базе ЭС DER-331 наблюдалась у ненаполненного композита равная (45,2%), а самая наименьшая потеря массы у образцов с концентрациями сажи 0,1 масс.% и 1,5 масс.% равная 30,3% и 32,2%, соответственно. В отличие от концентрированной серной кислоты, где образец усиленно терял массу в разбавленной кислоте наблюдался прирост массы, что может быть связано с хорошим водопоглощением композиций при воздействии разбавленных растворов серной кислоты. В результате испытаний установили сравнительную стойкость олигомеров в данной химической среде.

Для определения степени отверждения измельчали 1 г образца без наполнителя и с наполнителем (сажа). Образцы помещали в ацетон на 24 ч, после чего оставшийся ацетон сливали, а материал высушивали в течение 24 ч. После измерили массу образцов и наблюдали, что средняя степень отверждения образцов на базе ЭС DER-330 без наполнителя составила 99,98%, а с наполнителем масса образцов увеличилась, что может говорить о поглощении ацетона пористым углеродным материалом. Данные говорят о достаточно высокой степени сшивки эпоксидных олигомеров уже при комнатной температуре при использовании ПЭПА.

Испытание на водопоглощение проводилось в соответствии с ГОСТ 4650-80. Перед испытанием образец высушили в сушильном шкафу при 50°C в течение 24 ч, затем охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. После охлаждения измеряли массу образца и погружали в дистиллированную

воду на 24 ч, выдерживая при комнатной температуре. Спустя 24 ч образец доставали, протирали фильтровальной бумагой и измеряли массу. В результате испытания установили, что массовая доля воды поглощенная ненаполненным образцом на базе ЭС DER-330 составила 0,084%, 0,1 масс.% сажи – 0,089%, 1,5 масс.% сажи – 0,093 масс.%. Таким образом, использование сажи в качестве наполнителя повышает водопоглощение композита, но незначительно.

Твердость по Шору D измеряли с помощью дюрометра в соответствии с ГОСТ 24621-91. Из полученных данных можно сказать, что с увеличением концентрации сажи в образце твердость возрастает на 1-2 единицы по шкале Шора D. Также самое можно сказать, о зависимости плотности от концентрации: чем больше концентрация, тем выше плотность композитов.

Изучение свойств эпоксидных олигомеров и их композитов позволит значительно расширить спектр их применения и получить материалы с новыми функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Бердюгина, И.С. Термическая деградация эпоксидных композитов на базе терморасширенного графита и многостенных углеродных нанотрубок / И.С.Бердюгина, Ю.П.Стеклова, А.А. Шибяев, Е.А. Максимовский, А.Г. Баннов // Журнал прикладной химии.-2016-№9.- С.1155-1162.

2. Яковлева, А.Н. Исследование свойств эпоксидных олигомеров и их композитов в зависимости от технологии их получения. В кн.: Наука. Технологии. Инновации// Сборник научных трудов в 10 ч. / под ред. асс. С.И. Василевской. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – Часть 3. - С. 108-110.

ТВЕРДОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И АНТИПИРЕНАМИ

Бердюгина И. С.

*Научный руководитель: доцент каф. ХХТ НГТУ, к.т.н. А.Г. Баннов
Новосибирский государственный технический университет
Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073
E-mail: irina_berdugina@mail.ru*

Область применения любого материала зависит от его свойств. Популярными в настоящее время композиты на базе эпоксидных смол широко применяются во многих областях промышленности: автомобилестроение, судостроение, авиация, ракетостроение и т.д. Большой перечень свойств, характерных эпоксидным композитам (ЭК), позволяет использовать их в качестве связующих компонентов, клеев, защитных покрытий (от электромагнитного излучения, антиэлектростатических, антикоррозионных), а также в качестве конструкционных материалов. Низкая плотность таких композитов позволяет облегчить ряд конструкций, а также увеличить экономический аспект создания таких материалов. Важными свойствами ЭК, используемых в качестве конструкционных материалов, имеют: модуль Юнга, предел текучести, максимально допустимые нагрузки, а также твердость. Для улучшения данных свойств материалов применяют ряд мероприятий, заключающихся в варьировании композиционного состава, термической обработки, а также армировании эпоксидной матрицы. В качестве армирующих материалов большую популярность получили нити, стекловолокно, нанодисперсные порошки, а также углеродные материалы. Углеродные материалы, в настоящее время, вызывают большой интерес при использовании их в качестве наполнителя, поскольку они имеют высокие собственные механические свойства, низкую плотность, а также являются относительно дешевым и доступным сырьем. Для комбинирования свойств композитов могут вводить несколько типов наполнителя. Большой проблемой при использовании материалов, выполненных на базе эпоксидных смол выступает их высокая пожароопасность. В настоящей работе исследовано влияние многостенных углеродных нанотрубок и ряда антипиренов (борная кислота, гидрокарбонат натрия) на твердость углерод-эпоксидных композитов. Влияние данных наполнителей на пожароопасность композитов было продемонстрировано ранее в работе [1].

Для оценки влияния углеродных материалов на свойства углеродных композитов, были приготовлены две серии образцов, выполненные на базе эпоксидной смолы DER-331 (производство – Германия). В качестве отвердителя всех исследуемых образцов использовали аминный отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА). Соотношение основных компонентов композита составляло 6:1 (ЭС:отвердитель). Было исследовано влияние многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), борной

кислоты и гидрокарбоната натрия на твердость композитов. Содержание наполнителей: МУНТ от 0 до 2,5 масс.%, антипирены – 0, 10, 15 масс. %. Исследуемые образцы были приготовленные по следующей технологии: навеску эпоксидной смолы нагревали до температуры 60°C, вводили наполнитель, полученную смесь механически перемешивали в течение одной минуты, после чего вводили отвердитель и смесь снова перемешивали. Отверждение образцов осуществлялась в среде воздуха при комнатной температуре в течение 24 ч. Образцам было присвоено следующие обозначение: Д1ПМБ.6:1:2,5%:10% (Д1 – эпоксидная смола DER-331. П – отвердитель ПЭПА, М – использование МУНТ в качестве наполнителя, Б (С) – использование борной кислоты (соды) в качестве наполнителя, соотношение компонентов 6:1:2,5%:10% на 6 частей ЭС – одна часть отвердителя, 2,5 и 10% наполнителей МУНТ и борная кислота соответственно). Измерение твердости проводилось на твердомере Automatic operating stand Shore Model: 902 В по методу Шора в соответствии с ГОСТ 24621-91 [2]. Значение твердости образцов, определяемые по шкале D, представлены на рисунке 1.

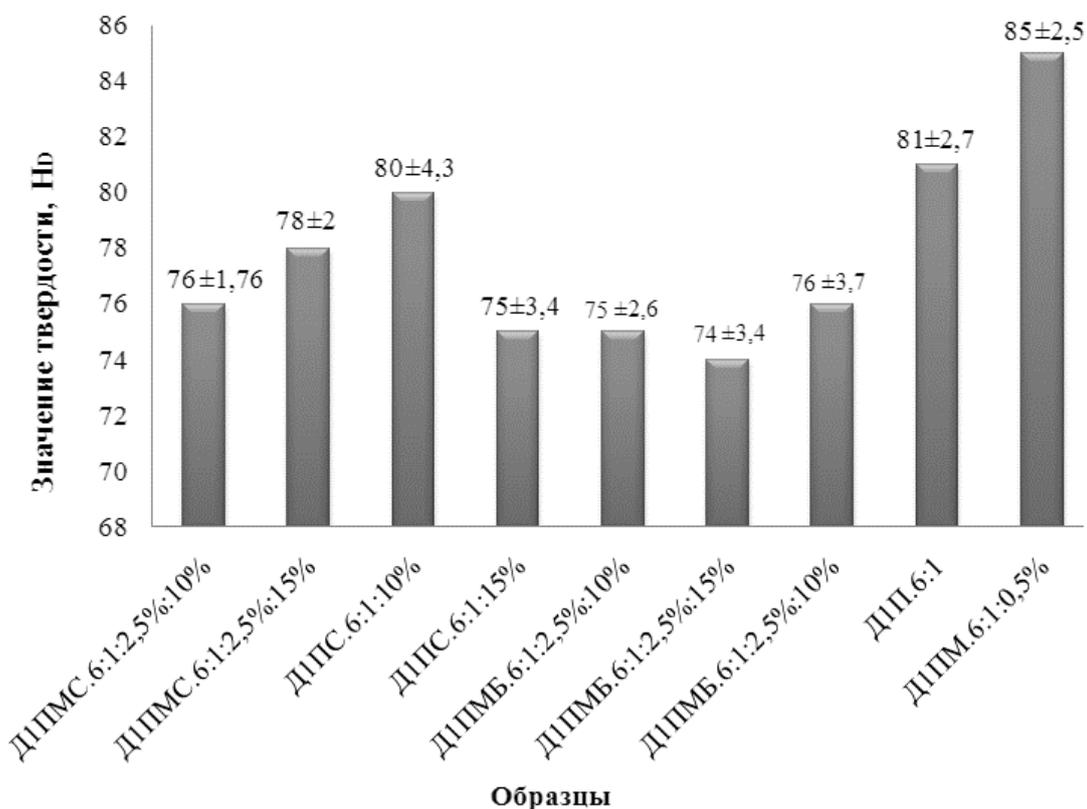


Рисунок 1 – Твердость эпоксидных композитов по Шору D, наполненных МУНТ и антипиренами (борная кислота, гидрокарбонат натрия)

Из рисунка 1 видно, что для ненаполненного образца, отвержденного ПЭПА значение твердости, составило $81 \pm 2,7$ единицы по шкале D, что значительно превышает значения твердости для большего числа композитов. Введение соды (10 масс. %) в матрицу приводит к снижению значения твердости незначительно, до $80 \pm 4,3$ единиц, а введение МУНТ (0,5 масс. %) приводит к увеличению твердости до $85 \pm 2,5$ единиц.

Комбинирование наполнителей, к сожалению, не привело к увеличению твердости композитов, что связано с силами межфазного взаимодействия. Дальнейшие исследования использования комбинаций наполнителей позволят во многом улучшить физико-механический характеристик композиций на базе эпоксидных олигомеров.

Список используемой литературы:

1. Оценка влияния многостенных углеродных нанотрубок, гидрокарбоната натрия и борной кислоты на характеристики пожароопасности эпоксидных композитов / Т. В. Мельникова, А. Г. Баннов, И. С. Бердюгина, О. Б. Назаренко // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials : материалы 3 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., Новосибирск, 27–29 апр. 2017 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2017. – С. 160-162. - 100 экз. - ISBN 978-5-7782-3185-6.
2. ГОСТ 84621-91. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра. Комитет стандартизации и метрологии СССР Москва. 1991. – 9 с.

УСЛОВИЯ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Бактибаева Д., Камалдинова М.

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан
Оспанова А.К.*

baktibayeva.dilnoza@gmail.com

В настоящее время большинство бактериальных инфекций, связанные с имплантированными устройствами, создают значительную угрозу для пациентов и серьезную проблему для врачей. Инфекции, связанная с имплантатами представляют серьезную угрозу, ведущую к возможным осложнениям таких как длительная госпитализация, отказ имплантата, полное удаление, терпеливое страдание, финансовое бремя и даже смерть. Причиной инфекции медико-биологических изделий является адгезия колоний бактерий. Поэтому в современной медицине одним из первых шагов в борьбе с этими негативными явлениями является создание условий, препятствующих закреплению колоний бактерий на поверхности, что может в значительной степени замедлить или полностью ингибировать ее формирование. Снижение адгезии бактерии микроорганизмов на поверхности материалов может быть достигнуто благодаря функциональным покрытиям, качество которых зависит от активных центров поверхности имплантируемых изделий. В данном сообщении приводятся результаты получения оптимальных условий подготовки поверхности медико-биологических изделий для нанесения на их поверхность антибактериальные покрытия.

В качестве модельных объектов были использованы кремневые пластинки (525 ± 25 мкм, с оксидной пленкой ~ 2 нм, Cematec Silicon S.A.). Для обработки пластинок были использованы растворы кислот: конц. H_2SO_4 и смесь конц. H_2SO_4 и 30 % раствор H_2O_2 (пиранья). Кремний является неактивным элементом и не вступает в реакцию с обрабатываемыми растворами. По первому методу пластинки были погружены в конц. H_2SO_4 на 2 часа, и промывались дистиллированной водой. Затем пластинки обрабатывались 0.1 М NaOH и соответственно промывались водой и сушились в потоке азота. Во втором методе, соответственно пластинки обрабатывались раствором пиранья в течение 15 минут. Поскольку смесь является сильным окислителем, она удаляет большинство органических веществ, а также гидроксидирует большинство поверхностей (добавляет группы OH), делая их сильно гидрофильными (водорастворимыми). Исследование топографии полученных поверхностей различными физико-химическими методами подтвердили появление шероховатостей и микро трещин, необходимых для хорошей адсорбции реагентов.

При обработке титановых и стальных подложек, обычный материал для имплантатов, сначала проводили полировку поверхности наждачной бумагой для удаления оксидных пленок. Затем имплантаты подвергались ультразвуковой очистке на 10 минут и погружались в растворы органических растворителей, таких как ацетон (90 %) и этиловый спирт (98 %) около одного часа и промывались дистиллированной водой, а затем дополнительно подвергали ультразвуковой очистке в течение 10 минут. Как и кремниевые пластинки стальные и титановые подложки были обработаны раствором пиранья. Для всех пластинок были проведены физико-химические исследования обработанных поверхностей, некоторые из которых приведены на рисунке.

Анализ полученных данных показал, что наиболее приемлемыми для получения активной поверхности для нанесения нанопленок с антибактериальными покрытиями являются растворы пиранья и обработка ультразвуком с последующим контактом с органическими растворителями.

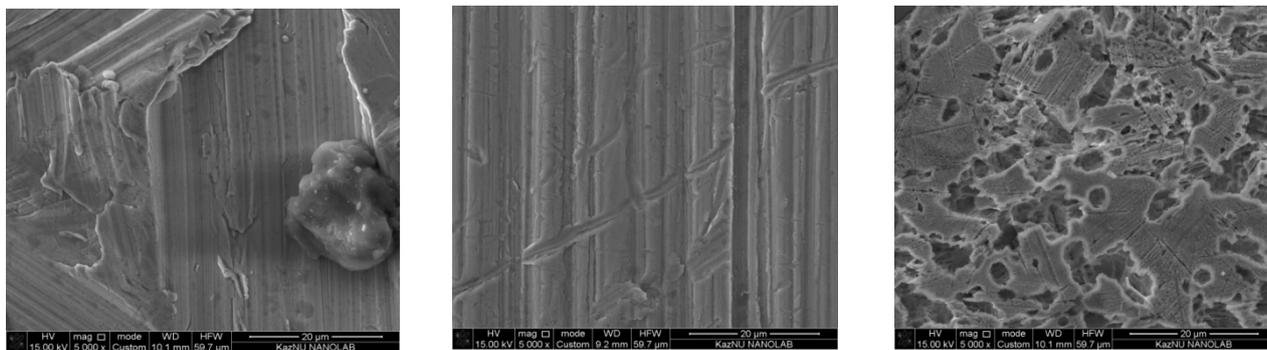


Рисунок Топографические изображения (СЭМ) поверхностей стальных подложек

На поверхности подложек появились микротрещины и это дает нам возможность наносить биополимеры на активные центры.

Работа выполнена по проекту МОН РК ГФ «Физико-химические основы получения многофункциональных биомедицинских материалов (нанопленок) с антибактериальными и противовоспалительными свойствами» 2018-2020 гг.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ КАРРАГИНАН- ХИТОЗАН

Нусип Б., Рахматуллаева Д., Ибрашова Д.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан

Оспанова А.К.

nussip.b@gmail.com

Одной из актуальных задач современной химии и медицины является создание новых композитных материалов с широким спектром биологической активности и минимальным побочным действием. Особый интерес представляют полиэлектролитные комплексы (ПЭК) на основе каррагинана и хитозана, благодаря их биоразлагаемости, доступности и разнообразной биологической активности составляющих их компонентов. Поэтому изучение химико-биологических свойств этих полиэлектролитов позволит дополнить представление о механизме образования ПЭК и расширит возможности целенаправленного регулирования физико-химических и биологических свойств новых композитных материалов.

Хитозан и каррагинан являются известными природными полисахаридами с набором интересных свойств как со стороны структуры, так биоактивных свойств. Оба они неточичны, биосовместимы и биоразлагаемы. Хитозан представляет собой катионный полиэлектролит, полученный деацетилированием хитина. Каррагинан представляет собой анионный полиэлектролит, извлеченный из красных водорослей. В связи с этим, между реагентами возможны кислотно-основные взаимодействия, что позволяет предположить их потенциальную способность образовывать тонкие нанослои на поверхности различных тел за счет электростатического взаимодействия. В связи с этим, были исследованы некоторые физико-химические характеристики двойной системы каррагинан – хитозан.

В таблице представлены результаты определения pH и удельной электрической проводимости двойной системы при различных соотношениях компонентов с исходной концентрацией 10^{-3} М.

Таблица 1- Показатели pH и электропроводности в двойных системах каррагинан-хитозан

Каррагинан - Хитозан, мл	pH	χ ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
0:10	3,26	377
1:9	3,25	350
2:8	3,35	324
3:7	3,35	302

4:6	3,42	287
5:5	3,46	268
6:4	3,50	236
7:3	3,57	202
8:2	3,66	168
9:1	3,84	126
10:0	6,14	20,8

Как показали экспериментальные данные (таблица, рисунок 1) в системах изменение рН не значительное, за исключением больших избытков каррагинана, как анионного полиэлектролита. На основании этих результатов можно предположить, что между реагентами изученных систем происходит чисто электростатическое взаимодействие с образованием полиэлектролитного комплекса. Как известно, подвижность макромолекулярных комплексов значительно ниже их низкомолекулярных аналогов, что подтверждено уменьшением электрической проводимости в двойной системе каррагинан – хитозан на рисунке 2.

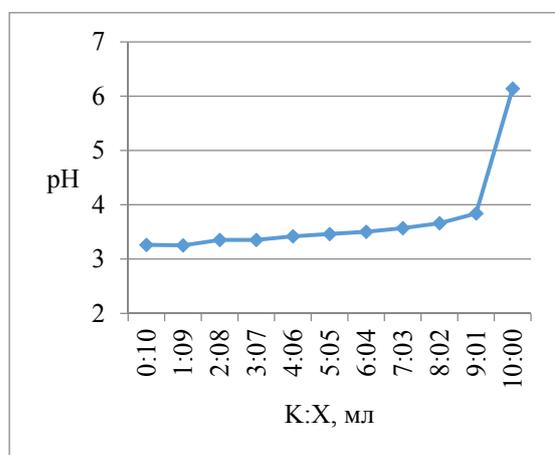


Рисунок 1 Зависимость pH от соотношению каррагинан-хитозан

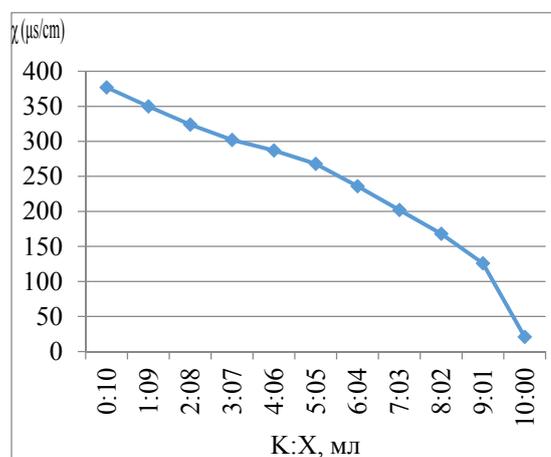


Рисунок 2 Зависимость электропроводности χ от соотношению каррагинан-хитозан

Сравнительный анализ электрической проводимости обоих полиэлектролитов показывает, что удельная электропроводность хитозана больше чем у каррагинана за счет подвижности аминогруппы NH_3^+ , которая составляет порядка 362 $\mu s/cm$. По мере увеличения в системе каррагинана электрическая проводимость уменьшается, что связано, вероятно, с электростатическим взаимодействием функциональных групп O_3SO^- каррагинана с аминогруппами хитозана.

Надо отметить, что визуально никаких фазовых изменений в изученной двойной системе не наблюдается.

Таким образом, полученные результаты свидетельствует, что на основе противоположено заряженных полиэлектролитов каррагинан и хитозан в дальнейшем можно получить мультислой с антибактериальными свойствами. Сочетание физико-химических свойств каррагинана и хитозана с антибактериальными агентами различных биологически активных веществ, открывает широкие возможности использования полимерных матриц на основе каррагинана и хитозана в медицинской практике.

Работа выполнена по проекту МОН РК ГФ «Физико-химические основы получения многофункциональных биомедицинских материалов (нанопленок) с антибактериальными и противовоспалительными свойствами», 2018-2020 гг.

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ ПЛАТФОРМЫ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА ДЛЯ БИОАКТИВНЫХ СИСТЕМ

Қуатқан Б.Е., Есимова А.А., Жұмат А.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Оспанова А.К.

banu.kuatkan111@gmail.com

В связи с развитием инновационных нанотехнологий в области практической медицины возникает необходимость получения многофункциональных пористых носителей для лекарственных препаратов пролонгированного действия. В медицине, в особенности при получении перевязочных материалов с антибактериальными и противовоспалительными свойствами, играют важную роль дешевые и экологически безопасные носители этих препаратов. В последние годы в качестве таких носителей используют дешевые природные материалы. Одним из таких перспективных материалов является отечественный минерал – диатомит. Для биоактивных систем пористые платформы на основе диатомита являются высококачественными и доступными, так как первичные материалы доступны и цена на них низкая и поэтому получение пористой платформы на основе данного материала имеет большое будущее. В данном сообщении приводятся экспериментальные данные по получению многофункциональной пористой платформы на основе Казахстанского диатомита.

Предварительно были различными физико-химическими методами исследованы свойства и состав природного диатомита. На основе экспериментальных данных было установлено, что оптимальная пористая структура получается при нагревании диатомита при температурах 200-500 °С. В качестве модифицирующих агентов для увеличения пористости поверхности диатомита были использованы кислотная активации растворами серной, соляной, фосфорной кислот в течении 4-5 часов.

Модификация диатомита проводилась предварительно внедрением ионов водорода во внутреннюю структуру материала путем нагревания кислотами определенной концентрации в течение 4-5 часов на водяной бане. Полученный сильно подкисленный адсорбент затем промывали до нейтральной pH раствора и сушили при 100-120 °С, а затем при 500 °С в муфельной печи. Результаты этих исследований представлены в таблице.

Таблица 1 - Результаты кислотной модификации диатомита

Реагент	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Природный диатомит	32,689	0,018	1,713
Диатомит + HCl	109,781	0,047	1,713
Диатомит + H ₂ SO ₄	91,070	0,039	1,713
Диатомит + H ₃ PO ₄	137,631	0,059	1,713

Анализ полученных данных показывает, что в процессе активации природного диатомита с кислотами удельная поверхность диатомита увеличивается в 3-4 раза. Полученные результаты позволяют использовать модифицированные образцы как разновидность пористых платформ для определенных прикладных задач.

Работа выполнена по проекту МОН РК ГФ “Физико-химические основы получения многофункциональных биомедицинских материалов (нанопленок) с антибактериальными и противовоспалительными свойствами”, 2018-2020 гг.

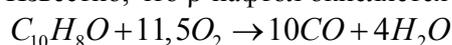
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОКИСЛЕНИЯ НАФТОЛОВ МЕТОДОМ НЕПРЯМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Турло Е.М., Саргун Т.В.

*¹Новосибирский государственный технический университет,
Механико-технологический факультет*

Известно, что одним из побочных продуктов неорганического синтеза являются ароматические спирты (фенол, нафтолы). Также нафтолы совместно с другими органическими соединениями входят в состав сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности. Эти вещества представляют опасность токсического заражения водоемов при их сбросе. Предельно-допустимая концентрация содержания нафтолов в гидросфере менее 0,4 мг/л. На сегодняшний день существуют [1,4,5] разнообразные методы окисления токсичных вод, содержащих вредные органические соединения, доказана перспективность применения электрохимического окисления для этих целей и представлены результаты по электрохимическому окислению нафтола на различных анодных материалах. Наибольшую эффективность имеют такие анодные материалы как PbO₂ и ДБА (допированный бромом алмазный электрод).

Известно, что β-нафтол окисляется по схеме [1]:



Существенным недостатком прямого электрохимического окисления нафтола является ограниченность зоны протекания окислительного процесса поверхностью анода [2,3].

Окисление β-нафтола проводили в бездиафрагменном электролизе с анодами из Pt, и терморасширенного графита (ТРГ) в щелочных электролитах. ТРГ был получен пиролизом метана. Данный материал имеет хорошие физико-химические характеристики, позволяющие его использовать в широких областях.

Эксперименты проводили в электрохимической ячейке с графитовым катодом при барботировании кислорода через раствор. Окисление нафтола проводили при плотности тока от 200 до 2000 А/м². Исходная концентрация нафтола составляла 100 – 1000 мг/л. В качестве электролита использовали 0,1 М КОН. Объем ячейки составлял 50 мл. Объем ячейки составлял 75 мл.

Изменение концентрации β-нафтола и других промежуточных веществ в ходе эксперимента определяли по изменению показателя химического потребления кислорода (ХПК). 5 мл пробы помещали в круглодонную колбу объемом 300 мл, добавляли 10 мл 0,05 н раствора бихромата калия и 15 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы доводили до слабого кипения и кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Содержимое колбы доводили до слабого кипения и кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После кипячения колбе давали остыть и переносили раствор в коническую колбу на 250 мл, обмыв холодильником и стенки круглодонной колбы дистиллированной водой. После добавления к аликвоте раствора дифениламина и 0,3 мл ортофосфорной кислоты содержимое колбы титровали солью Мора. Дополнительно концентрацию фенолов определяли бромат-бромидным методом с экстрагированием органической фазы хлороформом. Дополнительно состав продуктов окисления анализировали методом УФ-спектроскопии на приборе СФ-2000 [5].

Кинетические кривые изменения концентрации нафтола были представлены в соответствии с уравнением [1]:

$$\frac{C_0}{\ln C} = K_1 t$$

, где C_0 - исходная концентрация β-нафтола; C – текущая концентрация β-нафтола; k_1 - константа скорости окисления.

Скорость процесса окисления β-нафтола возрастает с увеличением плотности тока, т.к. увеличивается скорость образования окислителя. Снижение значений k_1 при одной и той же плотности тока с ростом концентрации субстрата обусловлено в данном случае, по-видимому, влиянием нафтола на скорость генерации H₂O₂ [1].

Для оценки эффективности работы оптимизированной электрохимической ячейки в процессе окисления β-нафтола определяли ее коэффициент полезного действия η. Обнаруженные значения η доказывают эффективность работы ячейки и позволяют выбирать оптимальные условия проведения электролиза.

В ячейке с графитовым катодом и барботированием кислорода в щелочном электролите $\eta=14\%$ (сила тока 0,4 А) для исходных концентраций нафтаола 100-500 мг/л.

Результаты УФ-спектроскопии позволяют предположить следующую схему последовательного окисления нафтаола: β -нафтаол – гидроксированные производные нафтаола – хиноны – кетоны – органические кислоты – продукты минерализации (CO_2 и H_2O).

На основании всей совокупности полученных результатов можно сказать, что не прямое окисление β -нафтаола активными формами кислорода, *in situ* генерированными из кислорода, пероксида водорода и воды в электрохимической ячейке с графитовым катодом и ТРГ – анодом, позволяет эффективно его минерализовать в водных щелочных.

Список литературы

1. Корниенко В. Л., Колягин Г. А., Салтыков Ю. В. Электросинтез в гидрофобизированных электродах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 170 с.
2. Miled W., Haj Said A., Roudesli S. Decolorization of high polluted textile wastewater by indirect electrochemical oxidation process // Journal of Textile and Apparel, Technology and Management. 2010. Vol. 6, № 3. P. 121-127.
3. Electrochemical mediated oxidation of phenol using Ti/IrO₂ and Ti/Pt-SnO₂-Sb₂O₅ electrodes. Pires de Paiva Barreto J., Vieira dos Santos E., Oliveira M. M., Ribeiro de Silva D., Fernandes de Souza J., Martinez-Huitle C. A. // Journal of Electrochemical Science and Engineering. 2014. Vol. 4, № 4. P. 259-270.
4. Сидорова Л. П. Методы очистки сточных вод. Часть I: учебное электронное текстовое издание. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. [Электронный ресурс]. URL: http://study.urfu.ru/Aid/Publication/11787/1/Sidorova_i_dr.pdf/
5. Турло Е.М., Хромов Е.В. Разработка технологической схемы непрямого электрохимического окисления ароматических спиртов в бездиафрагменном электролизере // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials : материалы 3 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., Новосибирск, 27–29 апр. 2017 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2017. – С. 48-50.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХРОМАТ-ИОНОВ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕШАННЫМИ ГИДРОКСОСОЛЯМИ ЛИТИЯ АЛЮМИНИЯ

Турло Е.М., Квочина Е.А.

*Новосибирский государственный технический университет,
Механико-технологический факультет*

На сегодняшний день интенсивный уровень развития промышленности приводит к высокой экологической нагрузке на окружающую среду. Многие важные производства имеют много промышленных сточных вод с высоким содержанием вредных веществ. Одними из таких веществ являются соединения хрома (VI) [2]. Эти соединения присутствуют в стоках электрохимического и кожевенного производств, металлургической, деревообрабатывающей и текстильной промышленности, а также в стоках синтеза красок, катализаторов, противогрибковых средств. Высокая их окисляющая способность, токсичность, низкое значение ПДК 0,02мг/л ограничивают варианты способов очистки сточных вод.

На производстве используют разнообразные способы извлечения соединений хрома (VI). Как правило, соединения шестивалентного хрома восстанавливают до трёх валентного (с помощью восстановителей или электрохимически), а затем осаждают в виде гидроксида хрома (III). В качестве сорбентов используют разнообразные природные минеральные соединения, (бурсит, вермикулит), активированный уголь. Широко используются аниониты, которые эффективны для извлечения соединений хрома (VI) только из разбавленных растворов (ввиду окисления анионита). Имеются комплексные подходы, которые включают комбинацию вышеперечисленных методов (Маслий А.И., Варенцов В.К.). Тем не менее, поиск новых эффективных сорбентов-ионообменников является актуальным.

Одними из таких соединений могут выступать смешанные гидроксополи алюминия, которые имеют несколько синонимичных названий – двойные гидроксиды алюминия (смешанные гидроксиды алюминия). Наименее исследованными в этом отношении являются смешанные гидроксополи лития алюминия (СГЛА) [1]. Исследованием СГЛА активно занимаются в лаборатории интеркаляционных соединений ИХТТМ СО РАН под руководством Исупова В.П. [6, 7]. Физико-химические свойства СГЛА разнообразны. Представленные соединения могут вступать в реакции ионного обмена с различными ионами неорганической и органической природы. При этом СГЛА могут выступать в качестве ионообменников и сорбировать в своем объеме ионы. Относительная дешевизна и простота синтеза позволяет их широко использовать как сорбенты.

СГЛА представляет собой интеркаляционное соединение, в котором в составе гидроксида алюминия находятся вода и хлорид лития. Интеркаляция представляет обратимую реакцию, в которой наблюдается введение новых молекул, атомов, ионов в матрицу твердого тела [3].

Внедрение новых молекул, атомов, ионов осуществляется в свободных пустотах или в свободных местах, которые могут быть заняты подвижными частицами. Интеркаляция может происходить в различных структурах твердого тела. В основном интеркаляционные соединения – это двумерные слоистые структуры, которые хорошо могут принимать новые частицы. Получение СГЛА и исследование его свойств проводилось в лабораториях кафедры химии и химической технологии и лаборатории интеркаляционных соединений ИХТТМ СО РАН.

Для синтеза СГЛА использовалась монофракция тригидроксида алюминия. Она получена при кратковременном (30с) измельчении кристаллического гиббсита в активаторе АГО-2 в водной среде и последующей классификацией продуктов измельчения в центробежном классификаторе КЦ-1. Частицы гиббсита представляют собой части гексагональных пластинок, либо (реже) призматические столбики. Затем монофракция (5-10мкм) кристаллического $Al(OH)_3$ обрабатывалась водным раствором $LiCl$ ($w=20\%$) при температуре $90^\circ C$ в течение 6 часов на мешалке с подогревом и цифровым управлением MSH-20D. Осадок фильтровался и промывался 2% раствором $LiCl$ и высушивался на воздухе.

Твердая фаза, образующаяся при взаимодействии $Al(OH)_3$ с $LiCl$, проанализирована на алюминий, литий, хлор. Литий определяли методом атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Varian AA 280FS, алюминий – комплексонометрическим титрованием, а хлор – меркуриметрическим методом.

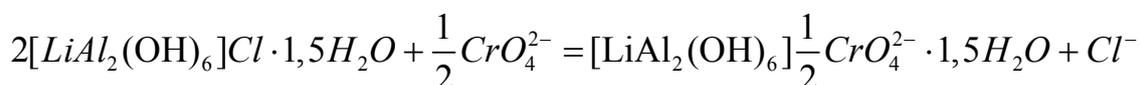
Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных образцов и продуктов реакций проводили в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием медной рентгеновской трубки в качестве источника излучения (длина волны $CuK \alpha_1/\alpha_2$ – излучения $\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$). Скорость сканирования $2^\circ / \text{мин}$, шаг съемки 0,012. Дифрактограммы анализировали методами, описанными в работе [Исупова]. Идентификация фаз осуществлялась с помощью базы данных PDF. Данные рентгенофазового анализа (ДРОН-3, $CuK \alpha$ – излучение) РФА указывают на образование хорошо окристаллизованного СГЛА и отсутствие примеси гиббсита. Результаты химического анализа твердой фазы на алюминий, литий, хлор свидетельствуют об образовании двойного гидроксида алюминия и лития с составом близким к $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot 1,5H_2O$. Согласно данным оптической микроскопии, морфология СГЛА близка к морфологии исходного $Al(OH)_3$, размер большинства частиц находится в интервале 5-10мкм.

Содержание хромат-ионов в растворе после ионного обмена определялось фотоколориметрическим методом. Для исследования процесса кинетики брали навеску СГЛА массой 0,15 г и 25 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией 4мг Cr/мл. Смесь перемешивали на электронной программируемой мешалке MSH-20D со скоростью 1500 об/мин в течение заданного отрезка времени: 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 360 мин, при различных температурах: $20^\circ C$, $30^\circ C$, $60^\circ C$. Повторность опыта для каждого временного отрезка равна пяти. Смесь разделяли фильтрованием, растворы разбавляли, окрашивали и фотоколориметрическим методом определяли равновесную концентрацию хрома в растворе.

Согласно современным представлениям, процесс массопереноса при ионном обмене может состоять из трех этапов: перенос массы из объема раствора к поверхности зерен сорбента; диффузия внутри зерен сорбента; обмен ионами. Первые два этапа связаны с движением эквивалентных количеств обменивающихся ионов навстречу друг другу. При этом пренебрегаем переносом небольшого количества ионов, обусловленным изменениями в проникновении электролита в сорбент.

Часто реакции ионного обмена протекают достаточно быстро. В ионитах, где доступ к обменивающимся ионам затруднен из-за чрезвычайно компактной структуры матрицы, скорость обмена снижена. Третий этап «химический обмен» протекает достаточно быстро. Обычно скорость реакции лимитируется диффузией в зерне (в межслойном пространстве и фронтальной диффузией через внешнюю поверхность).

Процесс ионного обмена ионов хлора в составе СГЛА на хромат-ионы можно рассматривать как ионообменную абсорбцию, так как процесс происходит в объеме фазы, что отражено во многих работах [3,4]. Процесс сорбции протекает по следующей схеме:



Данные кинетических прямых указывают на то, что скорость достаточно велика первые 10-15 мин, затем скорость замедляется. Процесс ионного обмена возрастает с увеличением температуры. Обработка кинетических данных по ионному обмену выполнена исходя из предположения, процесс ионного обмена осуществляется за счет двумерной диффузии из определенного объема раствора в частицы твердой фазы. Твердая фаза СГЛА описывается как диски с одним и тем же радиусом r_0 . При этом рассматривается модель диффузии («сжимающийся цилиндр» и пленчатая фронтальная) [1]. Для определения степени ионного обмена $F(t)$ использовалось выражение:

$$F(t) = \frac{(a(t) - a(0))}{(a(p) - a(0))},$$

где $a(t)$ – содержание ионов хлора в растворе в момент времени, мг/мл, $a(0)$ – содержание хлорид ионов в начале процесса ионного обмена, $a(p)$ – равновесное содержание ионов хлора в растворе [2].

Для небольших значений $F(t)$, $F(t) = kD^{1/2}t^{1/2}$,
 $k = \frac{2A}{W^{1/2}}$,
 где A – поверхность тела, W – объем тела. Подставляя, значения параметров A и W , получаем:

$$k = \frac{4}{r_0} \neq \frac{1}{2}, \text{ тогда}$$

$$F(t) = \left(\frac{4}{r_0} \neq \frac{1}{2}\right) D^{1/2} t^{1/2}.$$

Кинетический анализ проводился в программе MathCad. Анализ данной функции позволяет говорить о том, что зависимость степени обмена $F(t)$ линейна первые 10 мин. Подставляя в уравнение

$$F(t) = \left(\frac{4}{r_0} \neq \frac{1}{2}\right) D^{1/2} t^{1/2},$$

где значения $r_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ см, $t = 3600$ с, получаем, что коэффициенты диффузии.

$D_{20} = 3,24 \cdot 10^{-9}$ см²/с, $D_{30} = 1,379 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $D_{60} = 2,204 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Полученные значения сопоставимы с данными коэффициента диффузии для подобных соединений.

Исследована кинетика процесса ионного обмена. Процесс ионного обмена осуществляется за счет двумерной диффузии. Полученные кинетические данные позволяют сделать предположение о том, скорость при небольших степенях ионного обмена лимитируется диффузией через твердую фазу. Оптимальная скорость ионного обмена, выявленная для СГЛА, предположительно объясняется высокой дисперсностью этого соединения, что позволяет его использовать в качестве абсорбента хромат-ионов.

Список литературы

1. Исупов В.П., Еремина Н.В. Влияние механической активации Al(OH)₃ на его взаимодействие Li₂CO₃ // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1039.
2. Турло Е.М., Селиверстов А.Д. Исследование сорбционных свойств смешанных гидроксидов алюминия и лития // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional material: материалы 2 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. шк.-конф., Алматы, 26–27 мая 2016. – Алматы : Казак университеті, 2016. – С. 155-156.
3. Rives V., Ulibarri M. Layered double hydroxides (ldh) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates // Coordination chemistry reviews. 1999. Vol. 181, № 1. P. 61-120.
4. Crepaldi E.L., Pavan P.C., Valim J.B. Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation // Journal of materials chemistry. 2000. Vol. 10, № 6. P. 1337-1343.

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ СУБСТАНЦИИ ОСНОВНОГО СУКЦИНАТА ВИСМУТА (III)

Бунькова Е. И.^{1,2}, Тимакова Е.В.^{1,2}

*1 – Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск 630073 (Россия)*

*2 – Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)*

E-mail: catya.bunkova@yandex.ru

Янтарная (сукциновая) кислота $\text{НСОО}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ относится к группе двухосновных предельных карбоновых кислот, она в небольшом количестве содержится в буром угле, природных смолах и янтаре. Сама кислота и ее соли (сукцинаты) представляют собой универсальный внутриклеточный метаболит, широко участвующий в обменных реакциях в организме, благодаря чему находят широкое применение в медицине. Области применения препаратов весьма разнообразны и включают кардиологию, неврологию, эндокринологию, токсикологию и наркологию, инфекционные болезни, педиатрию, восстановительную медицину.

Основная висмутовая соль янтарной кислоты состава $\text{C}_4\text{H}_4\text{Bi}_2\text{O}_6$ является лекарственной субстанцией препаратов «Biquinol» (Merck, Германия) и «Pholcones» (Соорег, Франция), применяется для лечения ангин, ларингитов и фарингитов, препараты выпускаются в виде суппозиторий. В России данная субстанция не зарегистрирована, также как и препараты на ее основе. Тем не менее, при лечении хеликобактерной инфекции в случае неэффективности эрадикационной терапии первой линии, в рамках терапии второй линии (квадротерапии) среди рекомендованных висмутовых соединений называются субсалицилат и сукцинат висмута. В настоящее время производство этих субстанций в России отсутствует. Не имеется и литературных данных относительно способов получения и физико-химических исследований основного сукцината висмута. Что делает актуальным разработку экологически безопасных способов получения данного соединения с возможностью дальнейшего их внедрения.

В качестве исходного висмутсодержащего сырья использовали металлический висмут технической чистоты, содержащий в качестве примесей свинец, серебро, медь, железо, цинк, олово и сурьму. Приготовление промышленного азотнокислого раствора висмута осуществляли растворением оксида висмута, полученного путем предварительного окисления металлического висмута кислородом воздуха при введении в его расплав 30 % оксида. Это позволяет в два раза снизить расход азотной кислоты по сравнению с растворением металлического висмута, а также устранить выделение в атмосферу токсичных окислов азота.

Далее полученный азотнокислый раствор подвергали гидролитической переработке с целью получения оксогидроксонитрата висмута состава $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ранее было показано, что высокие значения коэффициентов очистки висмута от примесных металлов при гидролизе азотнокислых растворов делают возможным широко использовать процесс гидролиза для синтеза висмутовых соединений повышенной чистоты [1], применяя $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсора для получения медицинских субстанций.

Исследования показали, что при обработке $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ раствором янтарной кислоты в течение 1 ч при температуре 70 °С и молярном отношении сукцинат-ионов к висмуту (n) равному 1, не происходит эффективного обмена нитрат-ионов на анион янтарной кислоты, и полученные продукты представляют собой смесь основного сукцината висмута и исходного прекурсора $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Дальнейшие исследования проводили при обработке в течение 1 ч при температуре 70 °С и $n = 1$ раствором янтарной кислоты образцов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученных в результате термического разложения при 600 °С $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также при его обработке едким натром при комнатной температуре.

Согласно данным рентгенофазового анализа, на дифрактограммах продуктов синтеза отсутствуют дифракционные максимумы, характерные для оксида висмута и янтарной кислоты. По данным химического анализа в образцах (в %): висмута – 74,1. (73,9), углерода – 8,30 (8,48), что соответствует образованию соединения состава $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. В рассматриваемом соединении остатки янтарной кислоты дважды депротонированы, о чем свидетельствуют характеристические интенсивные полосы колебаний карбоксилат-ионов: асимметричные валентные колебания $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ с максимумом при 1551 cm^{-1} и симметричные $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ валентные колебания при 1423 и 1400 cm^{-1} в ИК-спектре. В области

валентных колебаний связи Bi–O наблюдается полоса средней интенсивности с максимумом при 525 см^{-1} и плечом при 548 см^{-1} . Аналогичные полосы наблюдаются в КР-спектре соли. По данным термического анализа процесс окислительного термолиза $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ протекает в интервале температур $275\text{--}310\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается экзоэффектом с максимумом при $305\text{ }^\circ\text{C}$. По данным масс-спектрометрии в газовой фазе регистрируется наличие углекислого газа и воды. Потеря массы, соответствующая разложению основного сукцината висмута до оксида, рассчитанная по ТГ кривым, составляет $17,3\%$ (теор. $17,7\%$).

Данные электронной микроскопии указывают на различную морфологию используемых прекурсоров $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и полученных из них образцов субстанций. Образцы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученные в результате термолиза $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сохраняют морфологию прекурсора (рис. 1, а), после их обработки раствором янтарной кислоты также сохраняется облик исходных кристаллов (рис. 1, б). В случае использования $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученного в результате щелочной обработки $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ размеры частиц продукта составляют $100\text{--}200\text{ нм}$, что будет определять большую терапевтическую активность данной субстанции.

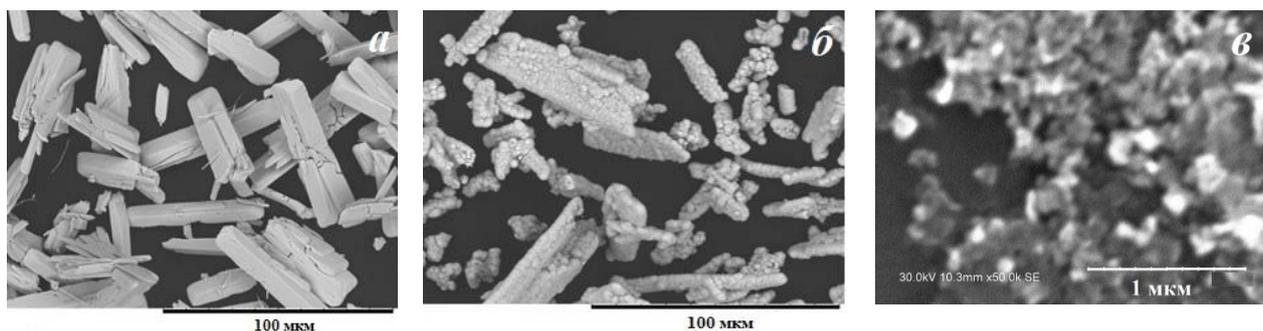


Рис. 1. Электронные микрофотографии $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученного в результате термолиза $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а), и образцов основного сукцината висмута, синтезированных из $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученных в результате термолиза $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б) и его щелочной обработки (в).

Таким образом, антибактериальную лекарственную субстанцию основного сукцината висмута $(\text{BiO})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ высокой чистоты и терапевтической активности целесообразно получать обработкой оксида висмута, полученного щелочной обработкой $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, раствором янтарной кислоты.

Литература

1. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. М.: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОВ ДЛЯ РЕАКТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Дорошенко А.О.

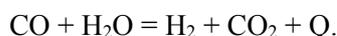
Научный руководитель: к.х.н. Штерцер Н.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 630090

E-mail: nutka199629@mail.ru

Паровая конверсия монооксида углерода является важной стадией переработки природного газа и получения водородсодержащего газа. Темой данного проекта является расчет реактора паровой конверсии оксида углерода (из условий равновесия на каждой стадии). С помощью паровой конверсии оксида углерода значительная его часть, содержащаяся в крекинг-газе, используется для дополнительной выработки водорода в соответствии с химической реакцией:



Этот процесс экзотермический, он протекает в химическом равновесии.

Актуальность работы заключается в том, что современные требования к экологическим нормам при добыче нефти препятствуют сжиганию попутного нефтяного газа на факелах. В результате

возникает необходимость создания современных технологий утилизации природного и попутного нефтяного газа посредством переработки его в ценные продукты через стадию получения синтез-газа.

Целью данной работы является расчет реактора паровой конверсии монооксида углерода при заданных параметрах.

С целью повышения производительности процесса конверсию обычно проводят в две ступени: на первой применяют среднетемпературный катализатор при 350-400°C, на второй — низкотемпературный катализатор при 220—250°C. В газе, поступающем на первую ступень, отношение пар:газ определяется параметрами предыдущей стадии (конверсии углеводородов) и должен поддерживаться не ниже 0.6:1 при давлении 2МПа и не ниже 0.9:1 при давлении, близком к атмосферному.

Для проведения сопоставительного анализа расчетных данных и лабораторного реактора были приготовлены катализаторы низкотемпературной стадии паровой конверсии СО следующих составов $\text{CuFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{CuFe}_{0.25}\text{Cr}_{1.75}\text{O}_4$, $\text{Cu}_1\text{Cr}_1\text{Al}_1\text{O}_4$ и CuCr_2O_4 . Для оценки влияния температуры прокаливания на каталитические свойства, были приготовлены три серии образцов с температурами термообработки на воздухе 700, 850 и 900°C. Охлаждали образцы медленно (2град./мин) и быстро (10град./мин). Прокаленные образцы представляли собой нанодисперсные порошки.

Так же были проведены исследования удельной поверхности, дифференциальный термический анализ и рентгенодифракционные исследования.

Каталитические свойства полученных образцов были исследованы при атмосферном давлении в диапазоне температур 170-270°C, при отношении пар:газ 0,6:1.

В результате проведен сравнительный анализ материального баланса по расчету и для реального лабораторного реактора.

Литература

1. Ахметов и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; Под ред. С.А. Ахметова. — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.; ил.
2. Получение продуктов основного органического синтеза из простейших соединений углерода.// Локтев С.М. и др. Новые материалы и технологии. Вып.13. М.: ВНИИЦентр, 1985. – 134 с.

ВЛИЯНИЕ ФТОРИРОВАНИЯ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

*Гурин К.В., Сысоев В.И., Лобяк Е.В., Окопуб А.В.
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН
г. Новосибирск, Gurin.kirill@yandex.ru*

Углеродные наноматериалы привлекают все большее внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая электро- и теплопроводность, прочность, жёсткость. Среди них двустенные углеродные нанотрубки (ДУНТ) занимают уникальное место, благодаря своей структуре. В отличие от графена и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) ДУНТ имеют внешнюю стенку, доступную для ковалентной и нековалентной модификации, в то время как внутренняя не претерпевает изменений. В то же время состояние поверхности внешней трубки оказывает значительное влияние на транспортные свойства. Такая структура ДУНТ позволяет получить высокоэффективные химические сенсоры.

В настоящей работе было проведено исследование влияния фторирования на проводимость и сенсорные свойства двустенных углеродных нанотрубок. Для достижения поставленной задачи была разработана методика диспергирования исходных и фторированных ДУНТ в органических растворителях и водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для получения пленок использовалась методика вакуумного фильтрования через мембрану из нитроцеллюлозы (диаметр пор 0,45 мкм). В результате получается пленка ДУНТ на мембране, которую впоследствии можно перенести на требуемую подложку. Полученную пленку на мембранном фильтре помещали на стеклянную подложку, прижимали и отжигали при температуре 100°C в течение 25 минут. После высушивания, мембрану растворяли в ацетоне. Размер образцов пленок составлял 3x5 мм². Для исследования сенсорных свойств плёнок ДУНТ были нанесены два серебряных электрода 3x1мм² с расстоянием между электродами 3 мм. Перед тестированием образцов пленок ДУНТ производили предварительный нагрев при температуре 100°C в токе аргона, который приводит к удалению

растворителя и уменьшению сопротивления пленок. Были подобраны оптимальный растворитель и объем дисперсии, необходимой для получения пленки по данным электрического отклика и регенерации сенсорного элемента, на воздействие 100 ppm NO₂ при атмосферном давлении и комнатной температуре. Наилучшие результаты были получены для водных растворов ПАВ, в этом случае достигалось наиболее эффективное расщепление материалов. Оптимальный объем дисперсии составил 2 мл (с концентрацией 2 мкг/мл), при данном объеме достигается перколяция частиц пленки и в то же время достигается наиболее высокий относительный отклик.

Сравнение сенсорных свойств фторированных и исходных нанотрубок показало, что наличие фтора, присоединенного к внешней стенке нанотрубки приводит к уменьшению относительного отклика, но в то же время к существенному улучшению регенерации. В ряде экспериментальных и теоретических работ показано, что функциональная группа может формировать адсорбционный центр на поверхности графена или УНТ, что влияет на перенос заряда в системе, энергию адсорбции и кинетику адсорбционного процесса [1, 2]. В нашем случае, вероятно, присутствие фтора приводит к уменьшению переноса заряда от УНТ к молекуле диоксида азота, в то же время ускоряя процесс адсорбции и десорбции. Отжиг фторированных ДУНТ (F-ДУНТ) при температурах 150 и 200°C приводит к увеличению относительного отклика и уменьшению регенерации, что может объясняться дефторированием образца. Увеличение температуры поверхности сенсора приводит к увеличению относительного отклика и регенерации, для F-ДУНТ при температуре 75°C достигается регенерация ~100% уже после второго цикла, что существенно ниже, чем для немодифицированных УНТ [3].

Литература

1. Huang J., Ng A.L., Piao Y., Chen C.F., Green A.A., Sun C.F., Hersam M.C., Lee C.S., Wang Y. Covalently Functionalized Double-Walled Carbon Nanotubes Combine High Sensitivity and Selectivity in the Electrical Detection of Small Molecules // Journal of the American Chemical Society. 2013. Vol. 135(6). P. 2306–2312.
2. Sysoev V.I., Okotrub A.V., Asanov I.P., Gevko P.N., Bulusheva L.G. Advantage of graphene fluorination instead of oxygenation for restorable adsorption of gaseous ammonia and nitrogen dioxide // Elsevier. 2017. Vol. 118. P. 225–232.
3. Wongwiriyan W., Honda S., Konishi H., Mizuta T., Ikuno T., Ito T., Maekawa T., Suzuki K., Ishikawa H., Oura K., Katayama M. Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor for Ultrasensitive Gas Detection // Japanese Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 44(16). P. 482–484.

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО НАНОРАЗМЕРНОГО КОБАЛЬТО-КУПРАТО-МАНГАНИТА LaSrCoCuMnO₆

*Ш.Б. Касенова¹, Б.К. Касенов¹, Ж.И. Сагинтаева¹,
М.О. Туртубаева², Е.Е. Қуанышбеков¹*

¹ – Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда, Казахстан

² – Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова, Павлодар, Казахстан
kasenov1946@mail.ru

Крупнейшие научные открытия последних десятилетий, как эффекты сверхпроводимости и гигантского магнитного сопротивления в купратах и манганитах редкоземельных элементов (РЗЭ), допированных оксидами щелочноземельных металлов дали толчок к поиску новых полифункциональных соединений. Кобальтиты и манганиты являются перспективными материалами для создания высокоэффективных твердотельных оксидных источников питания и запоминающих микроустройств. Поиск новых совмещенных марганец и кобальтсодержащих наноматериалов и изучение их свойств представляет определенный интерес для неорганического материаловедения, особенно для микроэлектроники [1, 2].

В Химико-металлургическом институте им.Ж.Абишева в течение ряда лет проводятся планомерные и целенаправленные исследования по синтезу и исследованию физико-химических свойств манганитов, хромитов, ферритов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов, результаты которых обобщены в монографиях [3-11].

Определенный научно-практический интерес вызывает получение манганитов, кобальтитов и купратов в виде единого соединения как кобальто-купрато-манганитов и их наноразмерных частиц. В связи с этим в данной работе приводятся результаты синтеза и

рентгенографического исследования нового наноразмерного кобальто-купрато-манганита LaSrCoCuMnO_6 .

По керамической технологии из оксидов лантана (III), кобальта (II), меди (II), марганца (III) и карбоната стронция в интервале 800-1200 °С синтезирован кобальто-купрато-манганит состава LaSrCoCuMnO_6 . Через каждые 100 °С смесь охлаждалась, перетиралась и заново нагревалась. Для получения равновесной фазы при низкой температуре проводили низкотемпературный отжиг при 400 °С в течение 10 часов.

Рентгенофазовый анализ LaSrCoCuMnO_6 проводили на установке ДРОН-2,0. Ниже в таблице приведены результаты индицирования рентгенограммы соединения.

Индицирование рентгенограммы кобальто-купрато-манганита LaSrCoCuMnO_6

I/I^0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ расч.
11	3,891	660,5	520	660,5
5	3,097	1042	631	1048
100	2,735	1337	731	1344
10	2,532	1560	821	1572
4	2,453	1662	830	1663
8	2,324	1851	900	1845
20	2,231	2009	664	2004
3	2,071	2331	10.1.1	2323
35	1,929	2687	10.3.3	2688
6	1,723	3368	12.2.0	3371
34	1,574	4036	13.2.2	4031
13	1,362	5391	14.5.4	5398

Измельчением соединения на вибрационной мельнице компании «Retsch» (Германия) марки «ММ301» получили их наноразмерные (нанокластерные) частицы, размеры которых определены на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope «JEOL» (Япония). Получены наночастицы (нанокластеры) соединения размером менее 100 нм.

На основании индицирования установлено, что соединение кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: – $a=14,15\pm 0,02 \text{ Å}$; $V^0=2835,19\pm 0,05 \text{ Å}^3$; $Z=4$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=708,80\pm 0,01 \text{ Å}^3$; $\rho_{\text{рент.}} = 4,42 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 4,38\pm 0,01 \text{ г/см}^3$. Корректность результатов индицирования подтверждается удовлетворительным согласием опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, а также значениями рентгеновских и пикнометрических плотностей.

На основании рентгенофазового анализа можно предположить, что полученные наноразмерные кобальто-купрато-манганиты относятся к пространственной группе $Pm\bar{3}m$.

Литература

1. Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов //Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
2. Клындюк А.И. Новые перовскитные оксиды $\text{LaBaMCoO}_{5+\delta}$ (M=Fe, Cu): синтез, структура и свойства //Физика тв. тела. – 2009. – Т. 51, вып. 2. – С. 256-260.
3. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: Типография «Тенгри», 2012 – 317 с.

4. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: Типография «Тенгри», 2013. – 172 с.
5. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: Типография «Тенгри», 2012. – 112 с.
6. Ермаганбетов К.Т., Чиркова Л.С., Касенов Б.К. Магнитные свойства и явления переноса в манганитах. – Караганда: Типография КарГУ им. Е.А. Букетова, 2016. – 138 с.
7. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Исабаева М.А. Манганиты, хромиты, ферриты редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов. – Караганда: Типография ТОО «Litera», 2016. – 616 с.
8. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е. Новые материалы на основе оксидов s-, d- и f- элементов. – Караганда: Типография ТОО «Litera», 2017. – 117 с.
9. Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Turtubaeva M.O. Kuanyshbekov E.E. Physical properties of manganites. – Karaganda: LPP «Litera», 2017. – 123 p.
10. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Ермагамбет Б.Т., Бектурганов Н.С., Оскембеков И.М. Двойные и тройные манганиты, ферриты и хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Москва: Научный мир, 2017. – 416 с.
11. Ermagambet B.T., Chirkova L.V., Kassenov B.K. Physics of magnetic and kinetic phenomena in manganites of lanthanides. – Karaganda: Publishing House “Print shop”, 2017. – 251 p.

Работа выполнена согласно договора, заключенного между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтом им. Ж.Абишева по гранту ИРН АР05131317.

КОМПОЗИТТІ ПОЛИВИНИЛ СПИРТ КРИОГЕЛЬДЕ БАЗ – ДЫҢ СОРБЦИЯЛАНУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

Т.Б. Абекова¹, А.Н. Кливенко¹, Р.С. Абекова¹, С.Е. Кудайбергенов²

¹*Семей қаласының Шәкәрім атындағы Мемлекеттік Университеті, Семей қ. Қазақстан*

²*Полимерлік материалдар және технологиялар институты, Алматы қ. Қазақстан*

E-mail: abekova_91@mail.ru

Қазіргі уақытта полимерлік материалдардың теориясы, зерттелуі және қолданылуы бойынша көптеген жұмыстар белгілі. Поливинил спирт криогельдерін алуды ғылыми тұрғыдан қолдануға үлкен қызығушылық тудырады. Олар биотехнологияда, медицинада, азық – түлік өнеркәсібі және т.б [1]. Поливинил спирті криогель – полимердің концентрацияланған ерітінділерінде криогенді өңдеу нәтижесінде (мұздату, мұздатылған күйде ұстап тұру және кейіннен еріту) пайда болатын гетерофазалық макрокеуекті гельдер. Алынған композитті поливинил спирт криогельдері құрамында толтырғыш бөлшектер ретінде тігуші декстранттық гельдер – сефадекс және олардың ионалмастырғыш туындылары бар әртүрлі ионгенді топтары қарастырылды. Мұндай композиттік материалдардың физика – механикалық және термофизикалық қасиеттеріне дисперсиялық толтырғыштардағы иондық топтамалардың болуы әсер етеді. Композиттік криогельдердің қасиеттері ионалмастырғыштардың табиғатына және концентрациясына байланысты [2]. Толтырғыш сипаты бойынша белсенді, яғни полимерлі композиттің механикалық қасиеттерінің жақсаруына әкеледі, ал белсенді емесі айтарлықтай әсер етпейді. Негізіне толтырғыш бөлшектердің мөлшері мен формасы, сондай – ақ полимерлік фазамен үйлесімділік дәрежесі маңызды болып табылады. Белгілі болғандай, концентрленген поливинил спиртінің (ПВС) сулы ерітіндісінің қатуы, олардың мұздатылған күйде болуы және кейін еруінің анизотропты гельдердің пайда болуына алып келуін криогельдер деп атайды.

Бұл жұмыста толтырылған ПВС криогель және тиісті композиттердің қасиеттеріне табиғаты әртүрлі дисперсті толтырғыштардың синтезделуі және олардың физика – механикалық және термофизикалық қасиеттері [3], осы криогельдерде беттік – активті заттардың (БАЗ) сорбциялану

процесі және оптикалық микроскопта құрылымы зерттелді. Осыған байланысты композиттік ПВС криогельде толтырғыш ретінде тігуші декстранттық гельдер – сефадекс және сорбциялау үшін БАЗ пайдаланылды.

Тәжірибелік бөлім

ПВС криогелін және толтырылған ПВС криогелін дайындау үшін ПВС қолданылды, 99-100%. Толтырғыш ретінде ісінген сефадекс (Sephadex) С-50 маркалы катиониттер және QAE А-50 маркалы аниониттер (Pharmacia Fine Chemicals), ал сорбциялау үшін додецилбензолсульфонат натрий (ДДБС Na) қолданылды.

ПВС ерітіндісін алу үшін полимер өлшендісін қажетті мөлшерде дистелденген сумен суспендирленді және бөлме температурасында ісіну үшін бір түнге қалтырылды. Содан кейін ісінген массадан біртекті ерітінді алу үшін қайнаған су моншасында араластыра отырып қыздырады (30 мин). Үлгі қыздыру алдында және қыздырудан кейін өлшенді, буланып кеткен судың орнын толтырылды. Осы алынған полимер ерітіндісін толтырғышпен суспендирленеді, біртекті дисперсия алынғанға дейін мұқият араластырады және жүйе теңесу үшін бөлме температурасында 21 сағатқа қалтырады. Содан кейін суспензияны қайтадан араластырады, 10 минут қайнаған су моншасында қыздырылып, су шығындарын толтырады. ПВС криогелін және толтырылған ПВС криогелінің формаларын қалыптастыру үшін ішкі диаметрі 15 мм және биіктігі 10 мм болатын дуралюминді контейнерлер қолданылды. Криогельдердің жылулық сипаттамаларын зерттеу үшін оларды ішкі диаметрі 1 см болатын мөлдір полистирол түтікшесін пайдаланылды. Түтікшеге 2 мл сұйықтық құйылды және түбіне диаметрі 3,5 мм және салмағы $0,275 \pm 0,05$ г тоттанбайтын болат шариктер салынды. Контейнерлер мен түтікшелер криостатта -20°C – та 24 сағат аралығында ұсталды. Одан кейін ПВС криогелі мен толтырылған ПВС криогелінің балқу температурасы келесідей анықталды. Криогелі бар тығыз жабылған түтікше, төменгі бөлігінде металл шаригі бар бөлігін жоғары қаратып су моншасында қыздырылды. Балқу температурасының нүктесін гел қабат арқылы шариктің төмен түтікшенің тығынына түсуі болып табылады [3]. БАЗ – дың сорбциялануын анықтау үшін ерітіндінің 3 концентрациясы (1 г/мл, 2 г/мл және 4 г/мл) және сефадекс QAE А-50 толтырғышы бар ПВС криогелі дайындалды. БАЗ – дың сорбциялануы толқын ұзындығы 260,5 нм спектрометрде анықталды.

Сорбция шамасы (А) мына формула бойынша есептеледі:

$$A = \frac{(C_0 - C_n) \cdot V}{m} (\varepsilon/\varepsilon), \quad (1)$$

мұндағы: C_0 – бастапқы ерітінді концентрациясы (г/мл), C_n – анализденетін ерітінді концентрация (г/мл), V – анализденетін ерітінді көлемі (мл), m – сефадекса массасы (г).

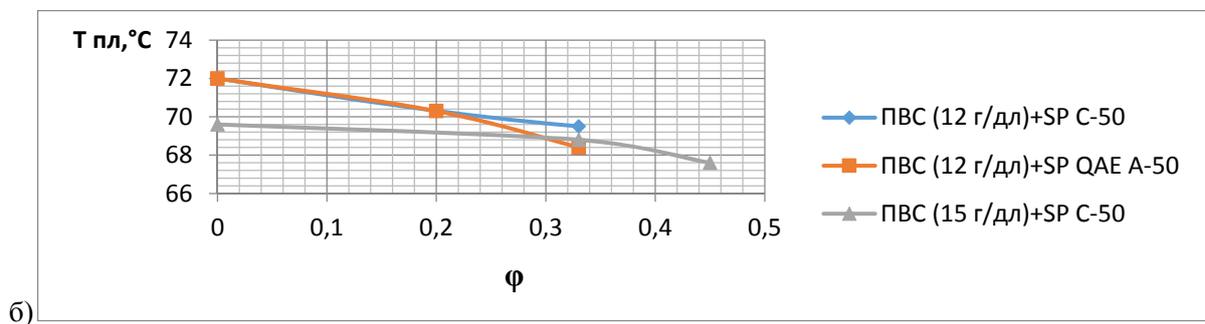
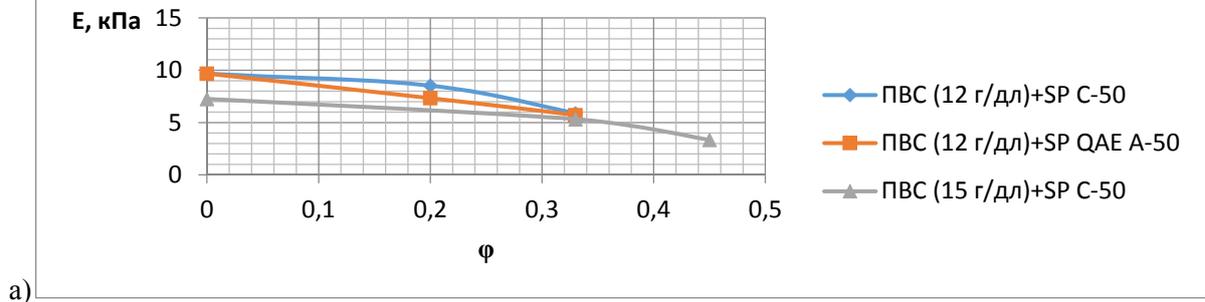
Нәтижелер және оларды талдау

Толтырылған полимерлі гельдерді зерттеуге арналған бірқатар зерттеулерде «жұмсақ» дисперстік толтырғыштарды (мысалы, суда ісінген крахмал түйіршіктері, сефадекспен – тігілген декстранттық гельдер және т.б.) қолданғанда, бөлшектердің деформациясы және кеуектілігі сияқты дискретті фазалық сипаттамалары айтарлықтай дәрежеде көрсетілген композиттердің физико – механикалық қасиеттеріне әсер етеді. ПВС криогелінің және толтырылған ПВС криогелінің физико-механикалық қасиеттерін және физикалық жылуының шыққан нәтижелері 1 кесте мен 1 – суретте және толтырылған ПВС криогелінде БАЗ-дің уақыт бойынша сорбциялану кинетикасын 2 – кесте мен 3 – суретте көрсетілген.

1 – кесте. ПВС криогелінің физико-механикалық қасиеттерін және физикалық жылуын анықтау

№	Толықтырғыш	г. ылғал. толықтырғыш ПВС 100 г ер-ді	Толықтырғыш құрамы, г құрғақ зат 100 г композитта	Юнг модулі, Е, кПа	T _{балқу} , °C
1	ПВС (12 г/дл)	0	0	9,68±0,08	72±0
2	ПВС+SP С-50	25 г	0,112	8,54±0,32	70,3±0,8

		50 г	0,224	5,88±0,92	69,5±0,5
3	ПВС+QAE A-50	25 г	0,083	7,34±0,13	70,3±0,3
		50 г	0,166	5,72±0,27	68,4±0,1
4	ПВС (15 г/дл)	0	0	7,26±0,52	69,6±0,1
5	ПВС+SP C-50	50 г	0,336	5,32±0,68	68,8±0,3
		83 г	0,560	3,35±0,59	67,6±1,1



1 – сурет. Композитті ПВС криогелі және толтырылған ПВС криогелінің көлемдік мөлшері композиті толтырғыш концентрациясына тәуелділі: (а) Юнг модуліне байланысты қысу және (б) балку температурасы

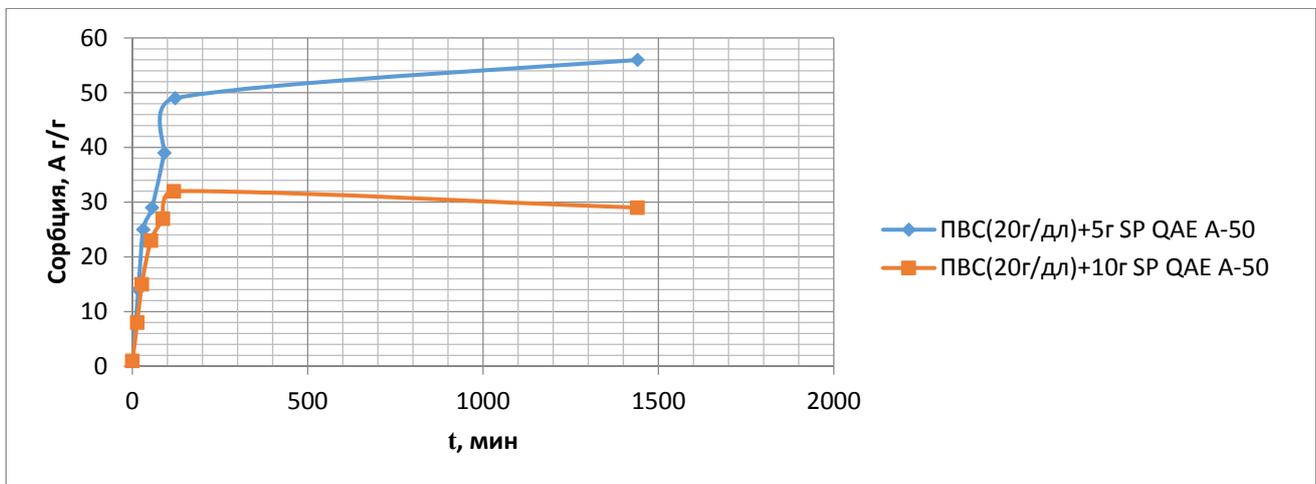


2 – сурет. Оптикалық микроскоптың көмегімен криогельдердің жұқа дискілерінің микрофотографиясы: а) ПВС; б) ПВС (15г/дл) + 5г SP C-50; в) ПВС (15г/дл) + 10г SP C-50

2 кесте. Композитті ПВС криогеліне БАЗ-дің уақыт бойынша сорбциялану кинетикасы

Толықтырғыш	Уақыт, t, мин	D, (A _{260,5 нм})	C _n , мг/мл	Сорбция, A, г/г
ПВС+QAE A-50 5 г	0	1,001	-	-
	17	0,854	0,854	14
	31	0,745	0,745	25
	56	0,695	0,695	29
	91	0,591	0,591	39
	122	0,488	0,488	49
	1440	0,421	0,421	56
ПВС+QAE A-50 10 г	0	1,001	-	-
	14	0,835	0,835	8
	27	0,681	0,681	15

	53	0,522	0,522	23
	87	0,429	0,429	27
	118	0,332	0,332	32
	1440	0,398	0,398	29



3 – сурет. Толтырылған ПВС криогелінде БАЗ-дің уақыт бойынша сорбциялану кинетикасы

Әдебиеттер тізімі

1. Лозинский В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 559
2. Lozinsky V.I., Domotenko L.V., Zubov A.L., Simenel I.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. № 11. P. 1991.
3. Савина И.Н., Лозинский В.И. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 3. С. 388.

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

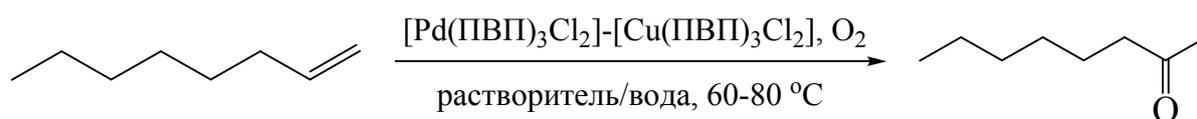
ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ PdCl₂/ПВП-CuCl₂/ПВП В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКТЕНА-1

**Акбаева Д.Н., *Бакирова Б.С., *Кадиркулова Г.А., *Рсалдина Д.Е., *Батырбай С.А.,
Бугубаева Г.О., *Зитцман Х.*

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
** Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы
***Технический университет г. Кайзерслаутерн, Германия
E-mail: dnakbayeva@inbox.ru*

Открытие каталитических систем, основанных на комплексах палладия, и процесса окисления олефинов до альдегидов и кетонов (Вакер процесс) [1] и до ацеталей, кеталей и енольных эфиров [2] в растворах PdCl₂ и CuCl₂ стимулируют исследования, направленные на модифицирование каталитических систем и условий окисления для того, чтобы повысить скорость и селективность реакций, в особенности, для реакций по синтезу кетонов из высших α-олефинов и циклоолефинов. Несмотря на значительные достижения в области Вакер окисления ненасыщенных углеводородов, каталитические реакции с их участием в присутствии полимерметаллических комплексов в качестве катализаторов значительно менее исследованы.

В настоящей работе нами проведены синтез и характеристика смешанной каталитической системы на основе галогенидных комплексов палладия(II) и меди(II), модифицированных поливинилпирролидоном (ПВП). Рассчитаны термодинамические характеристики процесса комплексообразования ПВП с ионами палладия(II) и меди(II), строение комплекса и влияние внешних факторов (рН, ионная сила раствора, температура) на устойчивость комплексов. Полученные комплексы были использованы в качестве смешанного биметаллического катализатора в реакции окисления октена-1 в водно-органических средах при 60-80 °С в кислородной атмосфере. В качестве органических растворителей были использованы диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА). Комплекс PdCl₂-ПВП служит катализатором, а CuCl₂-ПВП – соокислителем. Продуктом реакции является октанон-2 (или n-гексилметилкетон) с выходом 62-96 %.

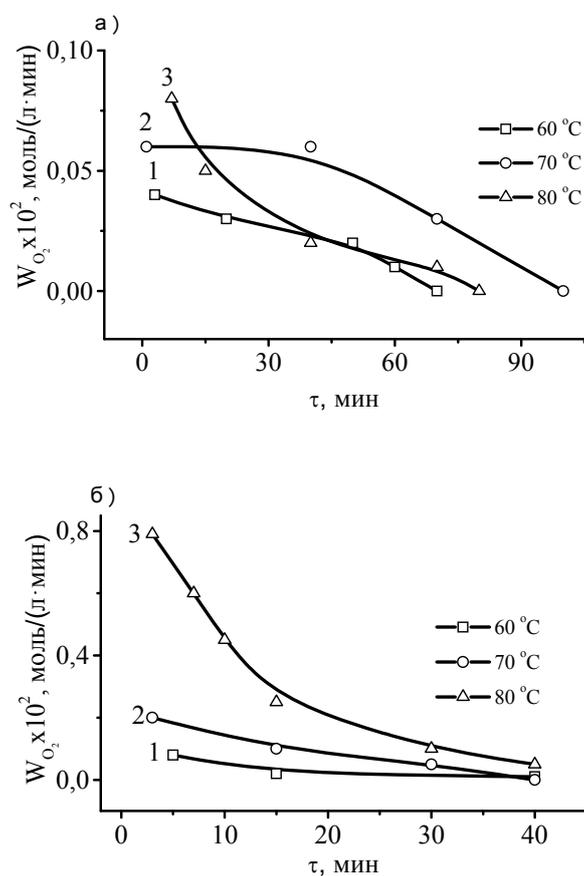


Комплексы PdCl₂-ПВП и CuCl₂-ПВП готовили путем смешения водных растворов PdCl₂ и CuCl₂·2H₂O с ПВП при оптимальном мольном соотношении 1:3. Полученные смеси перемешивали на магнитной мешалке в течение 20-30 минут. Полученный комплекс сушили и хранили на воздухе при комнатной температуре.

Природа модифицирующего эффекта ПВП на ионы Pd(II) и Cu(II), а также возможная молекулярная структура комплексов ПВП-PdCl₂ и ПВП-CuCl₂ была изучена с помощью ИК-спектроскопии. Исследования реакции взаимодействия поливинилпирролидона с ионами Pd²⁺ и Cu²⁺ проведены потенциометрическим и кондуктометрическими методами, которые позволили установить составы, концентрационные и термодинамические константы устойчивости полимерметаллических комплексов. Для систем ПВП-Pd²⁺ и ПВП-Cu²⁺ оптимальным мольным соотношением компонентов является k=0,30-0,35, что свидетельствует об образовании комплексных частиц состава Me:L=1:3 (где Me = Pd, Cu), т.е. один ион металла-комплексообразователя связывается с тремя монозвеньями полимерного лиганда. Состав комплексов полимер-Me²⁺ подтвержден на основе зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных реагентов. Для уточнения состава и определения прочности полимерметаллического комплекса палладия использован модифицированный метод Бьерума.

Для процессов комплексообразования были рассчитаны термодинамические характеристики: $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$. Процесс комплексообразования хлорида палладия(II) с ПВП в интервале температур 298-343 К характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, что свидетельствует о самопроизвольном протекании исследуемого процесса в направлении образования соединений ПВП- Pd^{2+} и ПВП- Cu^{2+} . Положительное значение изменения энтальпии ($\Delta_r H^0$) в интервале температур 298-318 К свидетельствует об эндотермическом характере образования поликомплексов, поэтому с ростом температуры в указанном интервале устойчивость последнего возрастает. А в интервале температур 318-343 К процесс комплексообразования соединения ПВП- Pd^{2+} сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс), в результате чего прочность полимерметаллического комплекса снижается с ростом температуры в отличие от ПВП- Cu^{2+} . Изменения значений энтропии связаны с разрушением сольватных оболочек лигандных групп ПВП и иона палладия или меди, вытеснением молекул растворителя и образованием хелатных структур [3, 4].

Окисление октена-1 проводили на термостатированной установке с интенсивно встряхиваемым непроточным стеклянным безградиентным термостатированным реактором типа «каталитическая утка», снабженным потенциометрическим устройством и соединенным с газометрической бюреткой, заполненной кислородом. Кинетические кривые процесса жидкофазного окисления октена-1, представленные на рис. 1, имеют ниспадающий вид. Продолжительность опытов в присутствии смешанной системы $[Pd(PVP)_3Cl_2]-[Cu(PVP)_3Cl_2]$ составила 40 минут, что почти в 2 раза меньше, чем для системы $PdCl_2-CuCl_2$. Модифицирование смешанной биметаллической системы ПВП приводит как к увеличению скорости и количества поглощенного кислорода, так и конверсии октена-1.



Условия реакции: [Кат] (0,0286 ммоль), [Сокат] (0,143 ммоль), октен-1 (C_8H_{16}) (0,637 ммоль), ДМСО/вода (7:1, 10 мл), P_{N_2} 1 атм. а – $PdCl_2-CuCl_2$; б - $[Pd(PVP)_3Cl_2]-[Cu(PVP)_3Cl_2]$

Рисунок 1 Кинетические кривые окисления октена-1 в присутствии смешанных каталитических систем

Предположительно процессы протекают по окислительно-восстановительному механизму и состоят из двух ключевых стадий: восстановления $Pd(II)$ -ПВП октеном-1 до $Pd(0)$ -ПВП с образованием октанона-2 и окисления $Pd(0)$ -ПВП до $Pd(II)$ -ПВП комплексом $Cu(II)$ -ПВП. Реакция диспропорционирования образующейся $Cu(0)$ с $Cu(II)$ приводит к образованию $Cu(I)$, которая легко окисляется кислородом до $Cu(II)$.

Таким образом, синтезированы комплексы ПВП-PdCl₂ и ПВП-CuCl₂. Анализ результатов потенциометрического и кондуктометрического методов позволил установить образование полимерных комплексов палладия(II) и меди(II) и их состав. Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии подтверждена координация полимерного лиганда ПВП в комплексах, изучена морфология и особенности их поверхности. Установлено, что атомы кислорода полимерных лигандов принимают участие в образовании координационной связи с ионом металла-комплексообразователя. Результаты электронной микроскопии указывают на аморфную структуру комплексов. Была изучена реакция окисления октена-1 в присутствии смешанной системы [Pd(ПВП)₃Cl₂]-[Cu(ПВП)₃Cl₂] в водно-органических растворах в мягких условиях. Наибольшая конверсия октена-1 и выходы октанона-2 наблюдались в присутствии полярных растворителей ДМСО и ДМФА. Основным продуктом реакции являлся октанон-2.

Список литературы

1. Smidt J., Hafner, W., Jira, R., Sedlmeier, J., Sieber, R., Ruttinger, R., and Kojer, H. Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen // Angew. Chem. – 1959. - Vol. 71, № 5. - P. 176-182.
2. Моисеев И.И. π-комплексы в жидкофазном окислении олефинов. – М.: Наука, 1970.– 242 с.
3. Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А. Борангазиева А.К. Особенности процессов комплексообразования иона палладия(II) с поливинилпирролидоном // Изв. НАН РК. Сер. химии и технологии. - № 4. – 2016. – С. 48-54.
4. Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Бәкірова Б.С., Кенжалина Ж.Ж., Томкович М.В., Соколов В.В., Борангазиева А.К. Физико-химические характеристики комплекса на основе хлорида меди(II) и поливинилпирролидона // Изв. НАН РК. Сер. химии и технологии. - №4. – 2017. – С. 19-25.

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ТЕХНИЧЕСКОГО ШЕРСТНОГО ЖИРА

**Конуспаев С.Р., **Касенова Б.А., **Ахатова З.С.,
*Нурбаева Р.К., *Абай А.А.*

**КазНУ им. аль-Фараби, **КазНАУ, г. Алматы.
E-mail: srkonuspayev@mail.ru*

Шерстный жир является продуктом жизнедеятельности, его качество и количество определяется породой овец, с которых стригут шерсть. Зависимость состава шерстного жира в зависимости от условий разведения и химического состава шерстного жира описаны в [1,2], так чем тоньше волокна шерсти, тем выше содержание шерстного жира. В тонкорунных породах овец содержание жира достигает до 25 % от веса шерсти. При мойке шерсти шерстный жир переходит в промывные воды, откуда он извлекается в виде технического шерстного жира (жиропота), который используется для производства ланолина.

Шерстный жир или ланолин состоит из сложных эфиров жирных кислот со стеринами, терпеновыми и алифатическими спиртами [1,2]. При гидролизе шерстного жира все вышеназванные вещества находят применение в народном хозяйстве, так соли жирных кислот широко используются в виде эмульгаторов в фармацевтике и косметике. Терпеновые и алифатические используются в ветеринарии и медицине. Особую ценность из продуктов гидролиза шерстного жира представляют стеринные спирты, простейший представитель которого известен под названием холестерина. Содержание сложных эфиров со стеринами спиртами составляет примерно одну четверть всех сложных эфиров в шерстном жире. Стеринные спирты являются сырьем для производства стероидных лекарственных препаратов, которые приходят на смену антибиотикам. Большая практическая ценность стеринных спиртов предопределила то, что данные по его переработке носят патентный характер [3,4].

В настоящем сообщении проведены исследования по подбору условий щелочного гидролиза шерстного жира

В таблице 1 представлены результаты по гидролизу технического шерстного жира в 10 % растворе едкого натра в 50 % этаноле. Шерстный жир не растворяется в воде и водных растворах едкого натра, поэтому 10 % NaOH растворяли в 50 % смеси этанола с водой. Наличие органической фазы этилового спирта будет способствовать большему контакту шерстного жира со щелочью.

Таблица 1 - Гидролиз технического шерстного жира в 10 % в 50 % этиловом спирте.

При перемешивании реакционной массы образуется устойчивая эмульсия, что ведет к полной остановке реакции гидролиза шерстного жира. В первой серии опытов брали 1 г шерстного жира и перемешивание реакционной массы продолжали 60 минут с нагреванием реакционной колбы на водяной бане, где температура колебалась в пределах 70 – 90°C. С повышением температуры от 70 до 90°C конверсия жира увеличивается от 72,9 до 96,1 %. Глубину прохождения реакции устанавливали по числу омыления, которая показывает количество сложнэфирных в гидролизуемом шерстном жире.

№	масса жира, г	Раствор NaOH, мл	Время, мин.	T °C	Число омыления, %	Конверсия, %
1	1	10	60	70-86	27.07	72.9
2	1	10	60	75-90	11.2	88.8
3	1	10	60	85-90	3.9	96.1
4	5	10	60	75-85	25.2	74,0
5	5	10	60	75-85	25	75,0
6	5	10	60	85-90	21.4	78,0
7	10	10	90	85-90	22	78,0
8	10	10	90	85-90	22.3	77,0
9	10	10	90	85-90	20.5	79,0

Увеличение количества шерстного жира в опыте до 5 г при тех условиях показывает, что конверсия не превышает 78,0 % (Табл.1). При дальнейшем увеличении количества шерстного жира конверсия остается на том же уровне 77 – 79 %.

Прохождению реакции до конца мешает образование эмульсии в водно-этанольном растворе едкого натра. При образовании эмульсии частицы шерстного жира обволакиваются двойным электрическим слоем, превращаясь в мицеллу. Это препятствует контакту жира с щелочью, и реакция гидролиза останавливается. Для полной конверсии шерстного жира необходимо подобрать условия предотвращения образования эмульсии.

Литература

1. Макар И.А. Биохимические основы шерстной продуктивности овец. М., Колос, 1977, 192с.
2. Васильева Л.Г. Состав жиропота овец и первичная обработка шерсти. // Овцы, козы, шерстяное дело. 2000. № 4. С.24-28.
3. Патент № 2283318. МПК С07J 9/00. Способ производства стерина: ланостерола и холестерина из шерстного жира. // Ермолова Л.С., Ермолов И.А. Опубл. 10.09.2006. Бюл. № 25.
4. Заявка №2012151996/15, 05.12.2012. Применение ланостероловой фракции из шерстного жира в качестве биоэмульгатора для косметических антивозрастных средств. // Ермолова Л.С., Ермолов И.А. Опубл. 20.08.2014 Бюл. № 23.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ АКТИВНОСТИ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА И ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*К.Е. Бурханбеков¹, Е.А. Аубакиров¹, Ж.Х. Ташмухамбетова¹,
Ф.Ж. Ахметова¹, И.Л. Зильберберг²*

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы

²Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: burhanbekov@mail.ru

Переработка изношенных автошин является одной из актуальных задач не только для развитых стран мира, но и для Республики Казахстан. Применяемая в Казахстане технология заключается в механическом измельчении изношенных автошин и использовании шинной крошки в производстве дорожных покрытий и т.д. Совместная термокаталитическая переработка изношенных автошин с тяжелым остатком нефти в моторные топлива и ценные органические соединения является весьма перспективной. Преимущество данного метода обусловлено ростом темпов переработки нефти и накапливанием тяжелых нефтяных остатков в виде мазута и гудрона, которые могут быть дополнительным сырьем для получения синтетических топливных продуктов [1, 2]. В связи с этим, необходимо разработать новые и высокоэффективные катализаторы и технологии переработки резиносодержащих отходов совместно с тяжелым остатком нефти, которые будут решать вопросы, касающиеся охраны окружающей среды, рационального расходования природных ресурсов, производства дополнительных видов источников энергии и ценных органических соединений.

В работе приведены результаты исследования катализаторов на основе природного цеолита месторождения «Тайжуген» (Восточный Казахстан) и отходов ферросплавного производства (ОФП) (Аксукий завод ферросплавов) для термокаталитической переработки отходов автошин. В качестве пастообразователя (ПО) и источника водорода был использован тяжелый остаток нефти (мазут) месторождения «Кумколь» с $T_{кип} > 350$ °С (таблица 1), который обладает такими свойствами, как низкое содержание серы, высокое содержание парафинов [3, 4]. Для проведения эксперимента использовали ранее установленные оптимальные параметры процесса термокаталитической переработки автошин: $T = 400$ °С, $P_{нач} = 0,5$ МПа, $\tau = 60$ мин, $m_{АШ} : m_{ПО} = 1 : 1$, $m_{кат} = 2\%$ от общей массы сырья [3, 5].

Таблица 1 – Термокаталитическая переработка отходов автошин с тяжелым остатком нефти

Катализатор	Выход газа (мас.%)	Выход жидких продуктов (мас.%)				Твердый остаток (мас.%)	Потеря (мас.%)
		до 180 °С	180-250 °С	250-320 °С	$\Sigma_{ЖП}$		
Без катализатора	26,93	7,77	7,43	12,35	27,55	41,81	3,71
ОФП	20,96	13,44	10,80	18,70	42,94	32,60	3,50
Цеолит	14,51	16,56	16,64	14,96	48,16	33,89	3,44

Как видно из таблицы 1, в присутствии природного цеолита «Тайжуген» увеличивается суммарный выход жидких продуктов (48,16 мас.%), по сравнению с процессом, идущим в присутствии ОФП (42,94 мас.%). В работе [4] ранее было установлено, что на поверхности исследуемых катализаторов Льюисовские кислотные центры практически отсутствуют, но присутствуют слабые Бренстедовские кислотные центры (БКЦ) несколько более сильные для образца ОФП. Были проведены квантово-химические расчеты по изучению БКЦ в исследуемых катализаторах при помощи программного пакета GAUSSIAN 09.

Для квантово-химических расчетов использовался метод DFT (density functional theory) с функционалом B3LYP и базисом 6-311G*. Для катализатора ОФП был построен кластер, состоящий из тетраэдров Si, а для природного цеолита координаты были взяты из работы [6]. В качестве углеводородов для адсорбции были выбраны молекулы: этилена, бутадиена и стирола (рисунки 1-3). Энергия адсорбции (кДж/моль) углеводородов рассчитывалась по формуле (таблица 2):

$$E_a = (E_{кл} + E_{ув}) - E_{кл} - E_{ув} \quad (1)$$

где $E_{\text{кл}}$ – энергия оптимизации кластера, кДж/моль; $E_{\text{ув}}$ – энергия оптимизации углеводорода, кДж/моль.

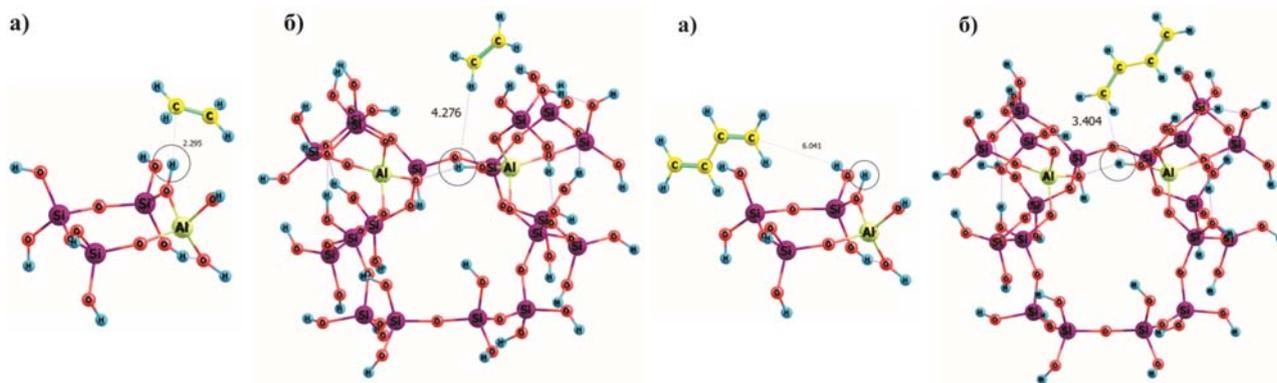


Рисунок 1 – Адсорбция молекулы этилена на кластеры катализаторов с БКЦ:
а) ОФП; б) цеолит

Рисунок 2 – Адсорбция молекулы бутадиена на кластеры катализаторов с БКЦ:
а) ОФП; б) цеолит

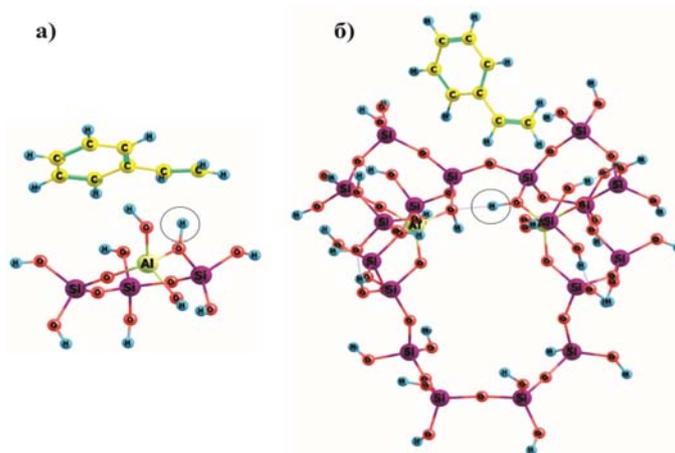


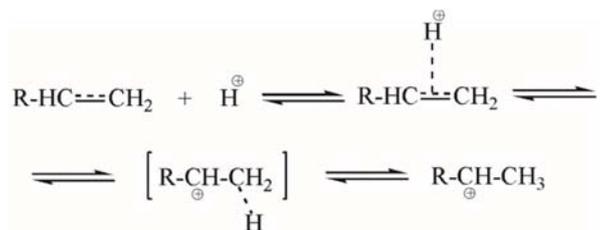
Рисунок 3 – Адсорбция молекулы стирола на кластеры катализаторов с БКЦ:
а) ОФП; б) цеолит

Таблица 2 – Адсорбция молекул углеводородов на кластеры исследуемых катализаторов, обладающих БКЦ

Углеводород	E_a (кДж/моль)	
	ОФП	Цеолит
Этилен	26,56	30,24
Бутадиен	23,89	37,50
Стирол	31,35	33,45

Как видно из таблицы 2, сильные эффекты адсорбции этилена, бутадиена и стирола наблюдаются на Бренstedовских кислотных центрах цеолитного катализатора. Известно, что для протекания каталитических реакций требуются сильные взаимодействия (хемосорбция) молекул реагентов с катализатором. Это говорит о том, что химические превращения адсорбированных молекул определяются их прочностью связи с поверхностью катализатора. Энергия активации каталитических реакций снижается за счет сильной адсорбции адсорбатов на поверхности катализатора, что улучшает энергетический путь реакций взаимодействия реагирующих веществ.

Известно, что каталитические реакции на цеолитах протекают путем образования карбениевых ионов. Карбениевый ион – это положительно заряженный углеводородный ион, где атом С имеет вакантную р-орбиталь [7]. В связи с этим, основным механизмом химических реакций, протекающих на цеолитном катализаторе «Тайжуген», является образование карбениевых ионов при взаимодействии протона БКЦ с π -электронами двойной связи адсорбирующейся молекулы олефина:



Таким образом, с помощью квантово-химических расчетов было установлено формирование наиболее активных кислотно-протонных центров на поверхности цеолита по сравнению с ОФП, что свидетельствует о вероятности карбений ионного механизма активации реакции.

Литература

- [1] Önenç S., Brebu M., Vasile C., Yanik J. Copyrolysis of scrap tires with oily wastes // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2012. – Vol. 94. – P. 184-189.
- [2] Uçar S., Karagöz S., Yanik J., et al. Copyrolysis of scrap tires with waste lubricant oil // Fuel Process Technol. – 2005. – Vol. 87. – P. 53-58.
- [3] Kairbekov Zh. K., Aubakirov E. A., Tashmukhambetova Zh. Kh., Fayzullaeva M. F., Shomanova Zh. K., Burkhanbekov K. E. Catalytic Hydrogenation of Rubber Wastes // Bulletin of the KazNU. – 2015. – Vol. 77a, №1. – P. 90-95.
- [4] Tashmukhambetova Zh. Kh., Kairbekov Zh. K., Aubakirov E. A., Burkhanbekov K. E., Faizullaeva M. F., and Shomanova Zh. K. // Solid Fuel Chemistry, 2016, Vol. 50, No. 4, pp. 220-225.
- [5] Aubakirov E., Tashmukhambetova Zh., Kairbekov Zh., Burkhanbekov K. Thermal catalytic recycling of plastic wastes // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 618. – P. 136-139.
- [6] Uzunova E. L., Mikosch H. Adsorption and Activation of Ethene in Transition Metal Exchanged Zeolite Clinoptilolite: a Density Functional Study // ACS Catalysis. – 2013. – Vol. 3, №12. – P. 2759-2767.
- [7] Рябов В. Д. Химия нефти и газа. – М.: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. – 288 с.

ЭКСТРАКЦИЯ УГЛЯ КИЯКТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Манабаева А. М., Садыкова А.А., Ешова Ж. Т.

*Казахский национальный университет имени Аль-Фараби, г. Алматы,
Республика Казахстан
manabaeva_2018@mail.ru*

При оценке углей в качестве сырья для процессов пиролиза, гидрогенизации, термического растворения (экстракции в сверхкритических условиях), коксования и газификации исходят, прежде всего, из химической структуры органического вещества, обуславливающей их свойства и реакционную способность. Органическая масса углей представляется многофазной системой, имеющей кросс-связную сетчатую структуру и несвязанные макромолекулярные цепи, удерживаемые посредством нековалентных взаимодействий и отделяемые при экстракции растворителями. Автор этой идеи – Ван-Кревелен, который ввел понятие о средней структурной единице угля и характеризующих ее параметрах – молекулярной массе, степени ароматичности и конденсированности [1].

В работе [2] были исследованы структурно-химические характеристики экстракции бурого угля Румынии, осуществленной в аппарате Сокслета при температуре кипения растворителя (н-гексан, толуол, хлороформ, ацетон и этанол). ИК-спектры продуктов показали, что максимальный выход экстракта отмечен у тех растворителей, которые экстрагируют продукты с высоким значением Н/С. С ростом величины Н/С снижается иодное число, характеризующее уменьшение числа ненасыщенных связей в экстрактах. Наличие слабых полос поглощения в областях 650-900 и 1300-1600 см⁻¹ показывает, что компоненты экстракта имеют неароматичную природу. Интенсивные полосы поглощения 2926 см⁻¹ и 2853 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии нефтяных шестичленных циклов, а также алканов (2975, 2926, 2853, 1450, 1360, 720 см⁻¹). Из приведенных результатов следует, что для процессов экстракции румынского бурого угля наилучшими растворителями являются неполярные вещества, в частности гексан.

Неоднородность и сложность состава ископаемых углей обуславливают в настоящее время возможность выявления только принципиальных особенностей молекулярного строения отдельных составляющих их лигнитов и инертинитов. В работе [3] термическое растворение проводили в тетралине. Показано, что молекулы полярных смол меньше, чем молекулы неполярной фракции, и состоят из одной структурной единицы, содержащей, в основном нафталиновые ядра.

В данной работе приведены результаты исследования процесса превращения бурого угля Кияктинского месторождения при температуре кипения растворителей в аппарате Сокслета. Экстракционная переработка бурых углей помогает исследовать химическую структуру бурого угля и буроугольных экстрактов. Физико-химические характеристики исследуемого угля и растворителей приведены в таблицах 1 и 2. В качестве экстрагентов были взяты гексан, толуол, ацетон, этанол и хлороформ.

Т а б л и ц а 1 - Характеристика аналитической пробы бурого угля Кияктинского

W ^{daf} (техн), %	A ^{daf} , %	V ^{daf} , %	Элементный состав, %					C:H
			CC ^{daf}	HH ^{daf}	NN ^{daf}	SO ^{daf}	OS ^{daf}	
Продолжение таблицы 1								
12,5	11,1	41,2	774,3	44,7	00,8	,19,3	10,9	15,8

Т а б л и ц а 2 - Физико-химические характеристики растворителей

Растворитель	Температура кипения, °С	Плотность при 20°С, г/см ³
Ацетон	56,1	0,7899
Этанол	78,4	0,7893
Хлороформ	61,2	1,483
Гексан	68,0	1,375
Толуол	110,62	0,865

Состав экстрактов определяли методом ИК-Фурье-спектроскопии. В ИК-Фурье спектре ацетонового экстракта были обнаружены полосы поглощения первичных аминов в области 1215 см⁻¹. Интенсивные полосы поглощения в области 880 и 723 см⁻¹ обусловлены присутствием насыщенных соединений. В отличие от ацетонового экстракта в этаноле экстракте отсутствуют насыщенные соединения, однако в нем преобладают карбонильные.

В ИК-Фурье спектре хлороформного экстракта присутствуют гидроксильные группы фенольных и алифатических соединений (3500 см⁻¹), метильные группы в бензольном кольце (2974 см⁻¹), первичные и вторичные спирты (1049 и 1088 см⁻¹), алканы (1452 и 1381 см⁻¹), а также насыщенные соединения (880, 803 и 723 см⁻¹).

Гексановый экстракт богат первичными алканами (2927 и 2874 см⁻¹) и насыщенными соединениями (905 см⁻¹). А в толуоловом экстракте преобладают метильные группы в бензольном кольце (2919 см⁻¹), первичные и вторичные алканы (2887 и 1460 см⁻¹), кетоны (1706 см⁻¹) и насыщенные соединения (785 см⁻¹).

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод, что состав угольных продуктов зависит от природы растворителя, температурного режима процесса, а, главное, от химической структуры угля.

Литература

1. Федяева О. Н., Патраков Ю. Ф. Структура и свойства макромолекулярных фрагментов органического вещества углей //Химия твердого топлива. –2004. – №5. – С. 24.
2. Чиканова Ю. А., Гюльмалиев А. М. Особенности химического состава бурого угля месторождения Яссы //ХТТ. – 2005. – №4. – С. 22.
3. Патраков Ю. Ф., Федяева О. Н. Структурная модель органического вещества барзаскоголиптобиолитового угля //Химия твердого топлива. – 2004. – №3. – С. 24.

БИОЭТАНОЛДЫ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖОЛМЕН АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРГЕ АЙНАЛДЫРУ

*Ергазиева Г.Е.¹. – х.ғ.к., жетекші ғылыми қызметкер,
Тельбаева М.М.¹.- ғылыми қызметкер,
Смагулова С.Е.².- 1 курс магистранты,
Тайрабекова С.Ж.¹. - ғылыми қызметкер*

*1Жану Проблемалар Институты, Бөгенбай батыр 172, Алматы, Қазақстан
2 Қазақ Мемлекеттік Қыздар Педагогикалық Университеті, Әйтеке би 99, Алматы, Қазақстан
samal_tayrabekova@mail.ru*

Резюме

Ароматические углеводороды синтезированы путем каталитической конверсии биоэтанола. Концентрация получаемых ароматических углеводородов зависит от состава катализатора, температуры процесса и природы носителя. При конверсии биоэтанола на активном носителе Al_2O_3 выход ксилола составил 3,7 об.%, а на медь содержащем катализаторе (3 масс.% CuO/Al_2O_3) концентрация ароматических углеводородов увеличилась до 6 об.%. Модифицирование 3 масс.% CuO/Al_2O_3 катализатора оксидом хрома (5 масс.% $CuO Cr_2O_3/Al_2O_3$) повысило концентрацию ароматических углеводородов до 10 об.% (2 об.% этилбензола, 5 об.% толуола и 3 об.% ксилолов).

Ключевые слова: ароматические углеводороды (этилбензол, толуол, ксилол), биоэтанол, катализатор.

Summary

Aromatic hydrocarbons are synthesized by catalytic conversion of bioethanol. The concentration of aromatic hydrocarbons produced depends on the catalyst composition, process temperature and the nature of the support. When the bioethanol was converted on the active carrier of Al_2O_3 , the xylene yield was 3.7% by volume, and the concentration of aromatic hydrocarbons on copper containing catalyst (3 mass% CuO / Al_2O_3) increased to 6% by volume. Modification of the 3 mass% CuO / Al_2O_3 catalyst with chromium oxide (5 mass% $CuO Cr_2O_3 / Al_2O_3$) increased the aromatic hydrocarbon concentration to 10 vol% (2 vol% ethylbenzene, 5 vol% toluene and 3 vol% xylenes).

Key words: aromatic hydrocarbons (ethylbenzene, toluene, xylene), bioethanol, catalyst.

Қазіргі кезде биоэтанол өндірісі әлемдік деңгейде дамып келе жатыр. Дүние жүзі бойынша биоэтанолды өңдеуде алдыңғы қатарда тұрған мемлекеттер - Америка Құрама Штаттары мен Бразилия. Шет елдерде биоэтанолды азық-түлік дақылдарын ферментациялық жолмен ашытып этил спиртін, ал алынған биоэтанолдан жанар-жағар май, мотор майларына қажетті қоспа алады. Бүгінгі күнде республикамызда биоэтанол өндіретін екі үлкен завод салынған. Олар Солтүстік Қазақстан мен Жамбыл облыстарындағы БМ ЖШС және Биохим. БМ ЖШС заводы негізінде Орал және Жамбыл қалаларында алдағы жылдарда тағы екі завод салу жоспарланған.

Биоэтанолды каталитикалық жолмен ароматты көмірсутектерге айналдыруда, өнім шығымы тасымалдағыштар мен синтезделген катализаторлардың құрамына және оның пайыздық мөлшеріне байланысты [1-2].

Әдебиеттік шолу бойынша [3-5] биоэтанолдан ароматты көмірсутектер алуда ZnO , ZrO_2 және CuO оксидтері белсенді жұмыс жасайды.

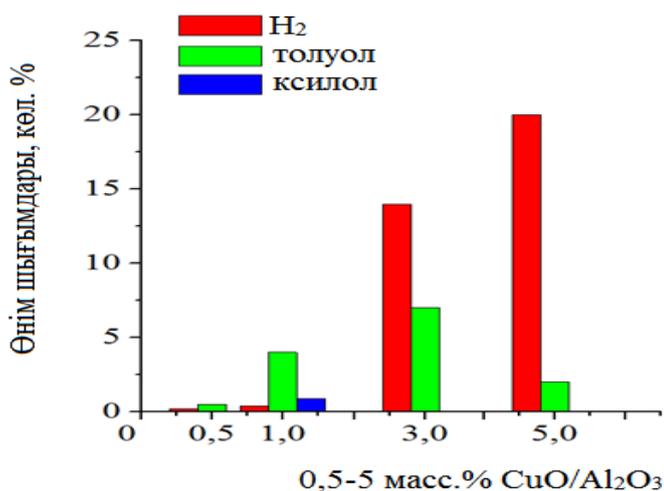
Бұл жұмыста биоэтанолды каталитикалық жолмен өндеп, ароматты көмірсутектер алуда ең алдымен белсенді жұмыс жасайтын тасымалдағыштар зерттелді. Тасымалдағыштардың белсенділігін анықтауда зерттеу жұмыстары 100-400 °С температурада және 0,5-3 сағ⁻¹ көлемдік жылдамдық аралығында жасалды. Кесте 1-де оптималді жағдайда ($T_p = 300$ °С, $W=1$ сағ⁻¹) жасалған тәжірибелік жұмыстардың нәтижелері берілген.

Кесте 1 - Биоэтанолдан ароматты көмірсутектер алуда тасымалдағыштардың жұмыс жасау белсенділігі (Т-300 °С, W=1сағ⁻¹)

Тасымалдағыштар	Реакциядан шыққан өнім концентрациясы, көл. %		
	H ₂	C ₂ H ₄	Ксилол
КА	0,4	4,1	2,2
NaA	5,4	4,2	2,0
NaX	-	-	1,5
CaA	0,5	13,9	2,6
TiO ₂	5,9	8,4	-
Al ₂ O ₃	7,2	0,5	3,7
SiO ₂	6,0	2,1	3,3

Зерттелген тасымалдағыштардың ішінде Al₂O₃ жоғары белсенділік көрсетті. Биоэтанолды конверсиялап ароматты көмірсутектер алуда белсенділіктері бойынша тасымалдағыштар келесі қатар бойынша орналасқан: Al₂O₃ > SiO₂ > CaA > КА > NaA > NaX > TiO₂. Реакция нәтижесінде оптималді жағдайда сұйық фазада ксилол, газдардан этилен, сутек және аз мөлшерде (1>) метан, көмірқышқыл газы түзілді.

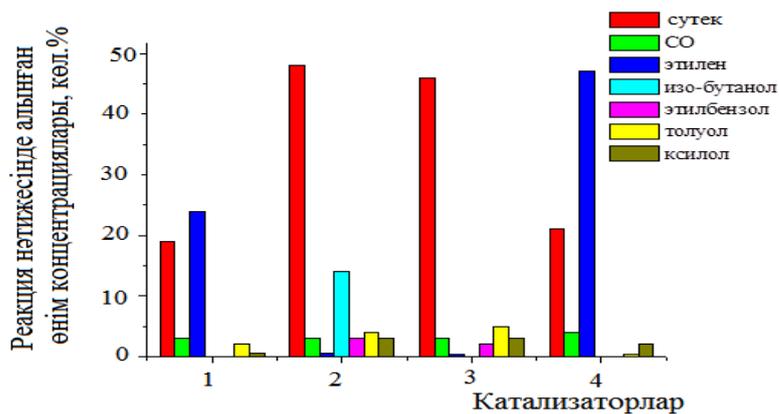
Ароматты көмірсутектердің концентрациясын арттыруда Al₂O₃ тасымалдағышына отырғызылған белсенді мыс оксидінің концентрациясының (0,5 - 5%CuO /Al₂O₃) әсері 150-350⁰С температура және 0,5-3 сағ⁻¹ көлемдік жылдамдық аралығында зерттелді. Сурет 1-де оптималді жағдайда (Т_p = 300⁰С, W=1 сағ⁻¹) жасалған зерттеу жұмыстарының нәтижелері берілген.



Сурет 1. Белсенді мыс оксиді концентрациясының (0,5 - 5%CuO/Al₂O₃) оптималді жағдайда (Т-300⁰С, W=1сағ⁻¹) өнім шығымдарына (толуол, ксилол және H₂) әсері

Сурет 1-де көрсетілгендей мыс оксидінің концентрациясын 0,5 масс.% - дан 5 масс.%-ға дейін арттырғанда өнім шығымы да өседі. Реакция нәтижесінде синтезделген 3масс.%CuO/Al₂O₃ катализаторында 6 көл.% толуол алынып, сутек шығымы 0,2 көл.%-дан 20 көл.% -ға артты.

Сурет 2-де мыс құрамды катализаторға (3масс.%CuO/Al₂O₃) модификаторлардың әсері 5масс.%CuOCr₂O₃/Al₂O₃, 5масс.%CuOZrO₂/Al₂O₃ және 5масс.%CuOZnO/Al₂O₃ оптималді жағдайда (Т-300⁰С, W=1сағ⁻¹) зерттелген.



1 - CuO/Al₂O₃; 2 - CuOZnO/Al₂O₃; 3 - CuOCr₂O₃/Al₂O₃; 4- CuO ZrO₂/Al₂O₃

Сурет 2. Мыс құрамды (3масс.%CuO/Al₂O₃) катализаторға модификаторлардың (Cr₂O₃, ZrO₂ және ZnO) әсері

Сурет 2-де көрсетілгендей, мыс құрамды катализаторларға модификатор қосқанда катализаторлардың белсенділігі артып, өнім концентрациялары да өседі.

Катализаторды хром оксидімен модифицирлеген кезде 10 көл.% ароматты көмірсутектер (2 көл.% этилбензола, 5 көл.% толуола және 3 көл.% ксилолдар) және 46 көл.% сутек түзілді. Синтезделген 3масс.%CuO/Al₂O₃ мыс құрамды катализаторды мырыш оксидімен модифицирлеген кезде сутектің концентрациясы 48 көл.% -ға жетті, ал сұйық фракцияда 14 көл.% изо-бутанол алынды. Ал, 3масс.%CuO/Al₂O₃ катализаторын цирконий оксидімен модифицирлегенде биоэтанолды конверсиялау процесінде этанол дегидратацияланып, 47 көл.% этилен алынды. Катализаторлардың құрамына модификаторлар қосып өзгерту арқылы реакция нәтижесінде әр түрлі қажетті өнімдерді алуға болады. Ароматты көмірсутектер алу үшін модифицирленген CuOCr₂O₃/Al₂O₃ катализаторы, сутекті алуда CuOZnO/Al₂O₃ катализаторы, этилен концентрациясын арттыру үшін CuOZrO₂/Al₂O₃ катализаторлары белсенділік көрсетті.

Қорытынды

Экологиялық тұрғыда таза шикізат көзі биоэтанолды каталитикалық жолмен өңдеп ароматты көмірсутектер, сутек, этилен және т.б. өнімдер алынды. Биоэтанолдан ароматты көмірсутектер алу үшін 3масс.%CuO/Al₂O₃ катализаторы синтезделді. Белсенді 3масс.%CuO/Al₂O₃ катализатор Cr₂O₃, ZrO₂ және ZnO оксидтерімен модифицирленді. Ароматты көмірсутектер алуда жоғарғы белсенділік көрсеткен CuOCr₂O₃/Al₂O₃ модифицирленген катализатор қатысында 2 көл. % этилбензол, 5 көл. % толуол және 3 көл.% ксилолдар алынды.

Әдебиеттер тізімі

1. Zhang J., Wang X., Fang G. Effect of support and acidity of catalyst on the direct oxidation of ethylene to acetic acid // *React.Kinet.Catal.Lett.* – 2001. – Vol.73, №1. – P. 13–20.
2. Huber G.W., Iborra S. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // *Chem. Rev.* – 2006. – Vol.106. – № 9. – P. 4044-4098.
3. Bakare I., Mohamed S., Al-Ghamdi S., Razzak S., Hossain M., Lasa H. Fluidized bed ODH of ethane to ethylene over VO_x-MoO_x/γ-Al₂O₃ catalyst: Desorption kinetics and catalytic activity // *Chemical Engineering Journal.* – 2015. – Vol. 278. – P. 207-216.
4. Tret'yakov V. F., Makarfi Yu. I., Tret'yakov K.V., Frantsuzova N.A., Talyshinski M. The catalytic conversion of bioethanol to hydrocarbon fuel: A review and study // *Catalysis in Industry.* –2010. – Vol. 2. – P. 402-420.
5. Dossunov K., Yergaziyeva G. E., Telbayeva M. M., Mylytkbayeva L. K., Tairabekova S. The role of oxide catalysts in processing of hydrocarbon raw materials to commercial products // *3rd World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering.* – Atlanta, 2015. – P. 75.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ НИЗКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ИЛОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ГРЯЗЕЙ (ПЕЛОИДОВ)

Абильмажинова Д.З., Джелдыбаева И.М., Ермолдина Э.Т., Каирбеков Ж.К.

*РГП Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан
ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, г.Алматы, Казахстан
e-mail: abilmazhinova.1985@mail.ru*

Пелоидотерапия или грязелечение один из самых древнейших методов лечения естественными природными факторами, которые обладают наибольшим адаптогенным потенциалом, являясь привычными раздражителями, оказывают выраженное тренирующее воздействие [1,2].

Пелоидотерапия можно считать универсальным методом оздоровления организма, поскольку спектр заболеваний, при которых наблюдается положительный эффект, достаточно широк [3]. Лечебные грязи обладают иммуномодулирующим действием, вызывая естественные адаптационные реакции организма человека [4,5], оказывает противовоспалительные, десенсибилизирующее, противоопухолевое [2,6,7], обезболивающее и рассасывающее действие [8], улучшают гемо- и лимфодинамику, снижают активность экссудативного и инфильтративного процессов, размягчают спаечные структуры [9]. Грязелечение успешно применяется при лечении различных патологий; при артритах, заболеваниях дыхательных путей, дерматологических заболеваниях, желудочно-кишечных заболеваниях, гинекологии, трофических язвах, гепатите, воспалительных заболеваниях легких, пародонте [10].

Лечебные эффекты грязей обусловлены совокупностью действия тесно связанных между собой термического, механического, химического и биологического факторов. В зависимости от физико-химического состава грязей выраженность биологических реакций каждого из них различна. В литературе описаны исследования, посвященные изучению состава лечебных грязей, но все они характеризуют минеральный компонент грязи, и практически не затрагивают функциональную способность органического компонента. Недостаточная изученность органических веществ лечебных грязей являлась причиной недооценки их в механизме действия на организм [11].

На первом этапе исследований осуществляли выделение гуминовых веществ из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей озера «Сак» по усовершенствованной нами методике [7, 9].

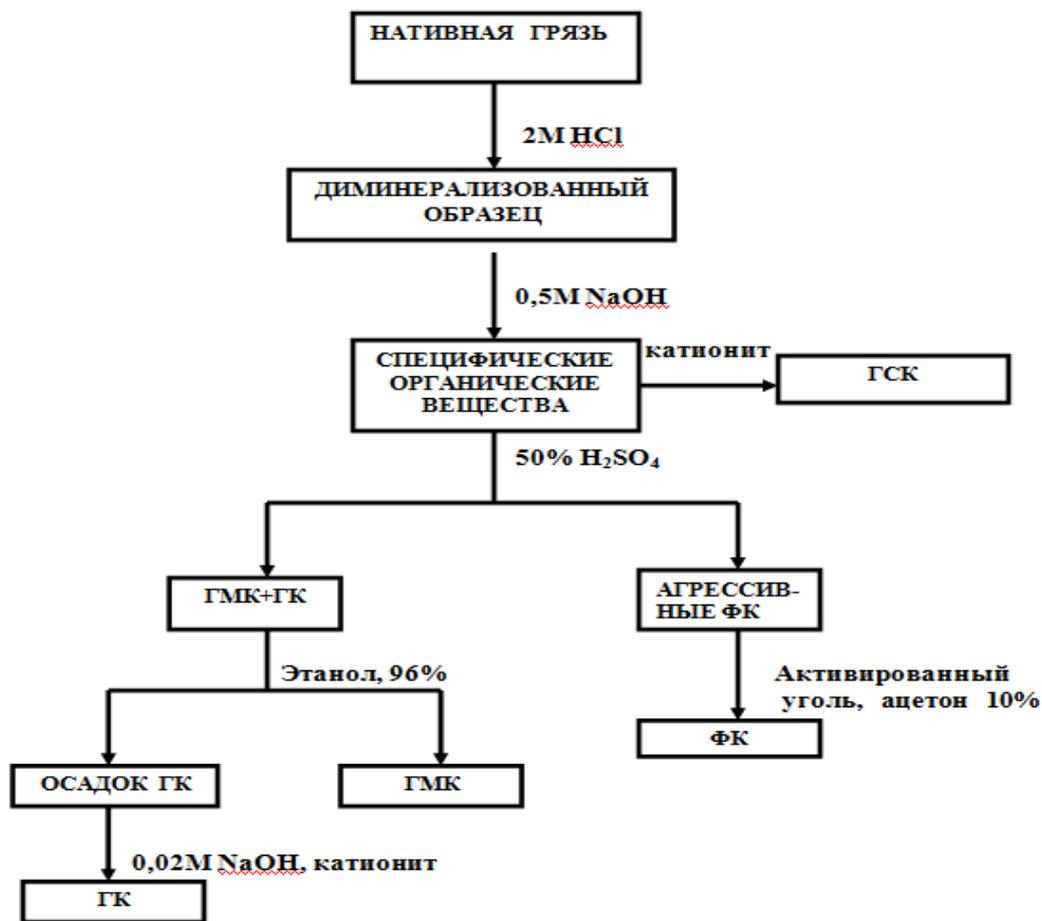
Для разрушения минеральных комплексов и удаления сульфидов, карбонатов и других минеральных компонентов нативную грязь обрабатывали 2М раствором хлороводородной кислоты без термического воздействия с целью предотвращения деструкции органических веществ (рис).

С целью получения более чистых препаратов экстракция специфических органических веществ проводилась 0,5М раствором натрия гидроксида в соотношения пелоид – растворитель 1:10 не более трех раз, так как в последующих порциях количество минеральных компонентов значительно возрастает.

На данном этапе получен экстракт, содержащий сумму фульвовых, гиматомелановых и гуминовых кислот – гумусовые кислоты. С целью получения этого препарата мы отказались от солевых добавок, предусмотренных методикой Д.С.Орлова. Экстракт, представляющий смесь натриевых солей гумусовых кислот, переводили в Н-форму, пропуская через катионит. Препарат доводили до воздушно-сухого состояния при температуре 35-40⁰С с использованием принудительной вентиляции.

Для дальнейшего фракционирования специфических органических веществ осадок профильтровали и к фильтру прибавляли 50%-ной раствор серной кислоты до рН=1,0 (универсальному индикатору). Жидкость с осадка декантировали, фильтровали и переводили в адсорбированное состояние на активированном угле, после чего проводили очистку по методике Форсита (Forsyth W.G.L., 1947). Фракцию снимали с угля раствором 0,5 М раствора натрия гидроксида и

переводили в Н-форму с использованием катионита, контролируя постоянство рН на иономере. Высушивали препараты проводили при температуре не превышающей 35⁰С. На данной стадии получили фракцию фульвовых кислот.



ГК-гуминовые кислоты, ФК-фульвокислоты,
ГМК-гиматомелановые кислоты, ГСК-гумусовые кислоты

Рисунок -Схема выделения гуминовых веществ низкоминерализованных иловых сульфидных грезей

Остаток на фильтре после выделения фракции фульвокислот промывали водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы и проводили исчерпывающее экстрагирование этанолом до бледно-желтого окрашивания экстрагента (фракция гиматомелановых кислот). После отгонки под вакуумом максимально возможного количества растворителя, гиматомелановые кислоты переводили в натриевую форму растворением в 0,02 М растворе натрия гидроксида и осаждали прибавлением серной кислоты до рН=1,0. Затем высушивали при температуре 35-40⁰С с использованием принудительной вентиляции.

Остаток на фильтре после спиртовой экстракции представляет собой гуминовые кислоты, составляющие основную часть гуминовых веществ. Его растворяли в минимальном количестве 0,02 М раствора натрия гидроксида, затем осаждали серной кислотой. С целью получения низкозольного препарата переосаждение проводили дважды, после чего щелочной раствор пропускали через катионит и высушивали.

Для получения растворов гуминовых веществ пелоидов, точные навески отдельных фракции гуминовых веществ заливали определенным количеством 0,05М NaOH. Колбу с препаратами помещали на водяную баню, оставляли на сутки до полного растворения субстанции. Однократно фильтровали через бумажный фильтр (белая лента), доводили рН до 7,4, затем разбавляли водой очищенной до 100 мл.

Таким образом, предлагаемый способ получения препаратов гуминового ряда из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей (пелоидов) позволяют получить в условиях курортов очищенные, терапевтически высокоэффективные эколого-экономически выгодные препараты для физиотерапии.

Список литературы

1. Дубищев А.В., Меньших Л.В.. Исследование влияния гуминовых веществ пелоидов на экскреторную функцию почек // Известия самарского научного центра РАН.-Самара,2010.-Т.12,№1 (8).-С.2023-2026.
2. Лещинский А.Ф., Зуза З.И.. Пелоидо- и фармакотерапия при воспалительных заболеваниях/ Киев,1985.-184с.
3. Каленини С.В. Физиология грязелечения как частный случай неспецифической адаптации организма/Вопр.курортологии.-2003.-№4.-с.52-53.
4. Мечуперенко О.Н. Грязи - природные биогенные стимуляторы, механизмы целебного действия/Провизор.-1998.-№6.-с.54-57.
5. Suramfer M.J. Smoking, estrogen and prevention of hear disease in women/ Mayo elin,proc.-1989.-Vol.84.-P.1553-1557.
6. Семионова М.А. Химико-фармацевтическое и организационно-экономическое обоснование применения гуминовых кислот пелоидов:автор.дисс.канд.фарм.наук./ Самара,2006.-20с.
7. Шустов Л.П. Экстракты иловой сульфидной грязи и обоснование их применения в клинической практике / Вопр.курортологии.-1999.-№6.-С.35-37.
8. Улащик В.С. Лукомский И.В. Общая физитотерапия: учебник / Минск,2004.-327с.
9. Шустов Л.П. Экстракты иловой сульфидной грязи и их лечебное применение-Томск,1996.-182с.
10. Агапов А.И., Межевалова Н.И., Аввакумова Н.П. Пелоидопрепараты гуминового ряда как средство повышения эффективности иелоидотерапии в новых условиях / Актуальные проблемы организации детского и семейного сан.-кур.лечения и отдыха в курортных регионах. Тез.науч.-практич.конф., посвященной 100-летию курорта Анан.-Анана,1998,-с.29-31.
11. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия/ СПб.:СПбГУ,2011.-216с.

ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ В БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЯХ НА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ RH-PT-КАТАЛИЗАТОРАХ

*Калыкбердиев М.К., Сасс А.С., Кензин Н.Р., Масенова А.Т.,
Канатбаев Е.Т., Цыганков В., Рахметова К.*

*Институт Топлива, Катализа и Электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан
e-mail: mkalykberdiev@mail.ru*

Гидрирование ароматических углеводородов представляет большой интерес для нефтяной промышленности и охраны окружающей среды [1,2]. Присутствие большого количества ароматических соединений в керосине, бензине и дизельном топливе приводит к серьезным проблемам загрязнения воздуха [1]. При сгорании бензола образуется бензпирен, являющийся опасным канцерогеном и веществом первого класса опасности. По стандарту Евро-6 допускается содержание бензола не более 0,8% и 24% ароматических углеводородов. В связи с этим в работе исследуется каталитическое гидрирование как один из эффективных методов удаления бензола и снижения содержания ароматических углеводородов в бензиновых фракциях.

Цель работы – разработка и испытание нанесенных моно- и биметаллических катализаторов в процессе гидрирования двух бензиновых фракции Атырауского нефтеперерабатывающего завода. Были использованы две марки бензина: Прямогонный бензин – 0,37% бензола и Стабильный катализат – 3,18% бензола. Эксперименты по гидрированию проводили на кинетической установке высокого давления и на автоклаве с большим объемом фирмы «Amar Equipments Ltd».

На эффективном катализаторе - Rh-Pt/Al₂O₃ при давлении водорода 4 МПа и температуре 25°С после каталитической обработки бензол отсутствует в двух бензиновых фракциях. Данные по групповому составу органических веществ в бензинах свидетельствуют, что в случае со Стабильным катализатором количество ароматических углеводородов снизилось с 55,12 до 33,5% (масс.). Содержание олефинов уменьшилось с 0,23 до 0,11% (масс), содержание парафинов снизилось с 12,41 до 11,99% (масс), а количество изопарафинов увеличилось с 30,08 до 34,09% (масс). Содержание нафтенов увеличилось с 2,12 до 10,14% (масс).

Литература

1. Dominguez F., Sanchez J., Arteaga G., Choren E. Gallia as support of Pt in benzene hydrogenation reaction // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005, № 228, P. 319-324.
2. Wan Y., Chen C., Xiao W., Jian L., Zhang N. Ni/MIL-120: An efficient metal-organic framework catalyst for hydrogenation of benzene to cyclohexane // Microporous and Mesoporous Materials. 2013, № 171, P. 9-13.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР С СПИРАЛЬНЫМ ТЕПЛООБМЕННИКОМ

Ю.В. Островский^{1,2)}, Г.М. Заборцев²⁾

¹⁾ Новосибирский государственный технический университет, Россия

²⁾ ООО НПЦ "ЭЙДОС", г. Новосибирск, Россия

Двухходовой спиральный теплообменник, впервые введенный Розенбладом [1], благодаря своей компактности и минимуму теплопотерь может быть использован для создания экономичного и эффективно действующего газоочистного каталитического аппарата при размещении каталитической секции внутри теплообменника [2].

В работе [3] предложена математическая модель двухходового спирального теплообменника для каталитического окисления примесей загрязненного воздуха. Авторами работы установлено, что при следующих допущениях - незначительная толщина стенок спирали, незначительный теплоперенос в плоскости стенок и в направлении потока и незначительные теплопотери через внешние стенки тепловой баланс для дифференциального углового сектора входящего потока описывается уравнением:

$$\omega c dT_p = U_{q+1} dA_{q+1} (T_{p+1} - T_p) + U_{q-1} dA_{q-1} (T_{p-1} - T_p) \quad (1)$$

где: T_p - средняя температура входящего потока в некоторой точке полуцилиндра, К;

T_{p+1} и T_{p-1} - средние температуры выходящего потока в смежных внутреннем и внешнем витках соответственно, К;

U_{q+1} и U_{q-1} - коэффициенты теплообмена для обмена между T_{p+1} и T_p и между T_{p-1} и T_p соответственно, Вт/(м² К);

$dA_{q+1} = H r_{q+1} dQ$ и $dA_{q-1} = H r_{q-1} dQ$ - соответствующие дифференциальные области внутренних и внешних стенок полувитка входящего канала, м²;

H - осевая длина теплообменника, м;

r_{q+1} и r_{q-1} - радиусы, м.

Двухходовой спиральный теплообменник обладает более высоким коэффициентом теплопередачи, а его эффективность E в несколько раз выше, чем у плоско - параллельного теплообменника, что обусловлено центробежной силой потока [3]:

$$E = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_1} \quad (2)$$

где: $T_2 - T_1$ - повышение температуры входящих газов благодаря теплопереносу;

$T_3 - T_2$ - повышение температуры входящих газов через центральную часть благодаря внешнему источнику тепла.

Эффективность двухходового спирального теплообменника возрастает с увеличением скорости потока в спирали теплообменника, но при этом начинает сказываться рост сопротивления аппарата.

Разработана серия каталитических реакторов типа "КРОТ", представляющих собой моноблочные вертикально расположенные конструкции цилиндрического или овального сечения, содержащие двухходовой спиральный теплообменник с горизонтальной осью спирали, внутри которой размещены каталитическая секция и электронагреватель [4]. Двойная спираль теплообменника, выполненная из серии полуцилиндров с дискретным изменением размера, лишь немного отличается от спирали Архимеда с постоянно изменяющимся радиусом кривизны.

Входящий очищаемый газ, двигаясь по каналу спирали разогретого реактора типа "КРОТ", нагревается теплом отходящих газов. В зоне электронагревателя газ догревается до температуры начала каталитического процесса. Далее газ проходит через слой катализатора, где происходит окисление органических примесей с выделением тепла, которое отводится отходящими газами во втором канале спирального теплообменника и отдает тепло входящим газам.

При достаточно больших концентрациях примесей органических веществ в технологических газовых выбросах (адиабатический разогрев 70-800) реактор может работать без потребления электроэнергии [3].

По сравнению с аналогом, в качестве которого взята установка каталитического дожигания [5], реактор типа “КРОТ”, имеет низкие теплотери и более высокий расчётный коэффициент рекуперации тепла (80-85%).

Ввиду сложности точного решения дифференциального уравнения (1), расчет реактора типа “КРОТ” производили с использованием усовершенствованной методики [6], на основе которой разработан алгоритм сводного расчета, написана и отлажена компьютерная программа. В качестве исходных использовали следующие данные: начальную температуру газа и температуру газа на выходе из слоя катализатора, объемный расход газа, начальную ширину аппарата, первоначальную поверхность теплообмена, теплоемкости металла и катализатора, эквивалентный диаметр последнего, его массу в слое и порозность, максимальное давление в аппарате.

В табл. 1 приведены результаты расчета реактора типа “КРОТ” производительностью 1000 нм³/час с поверхностью теплообмена 75 м² при различной температуре входных газов.

Расчетное гидравлическое сопротивление реактора не превышает 800 Па.

Таблица 1 - Результаты расчета каталитического реактора КРОТ-1000*)

Показатели работы реактора	Температура входных газов, °С						
	10	20	50	100	150	200	250
Температура процесса, °С	400	400	400	400	400	400	400
Температура выходных газов, °С	90,3	97,1	118	154	192	232	272
Степень рекуперации тепла	0,794	0,797	0,805	0,818	0,829	0,839	0,847
Мощность эл. нагревателей, Вт	22890	21495	17880	13230	9730	6990	4770
Время запуска аппарата, час	0,67	0,63	0,54	0,42	0,34	0,26	0,19

*) масса аппарата 650 кг

Для очистки вентиляционных газов сушильного оборудования участка литографии Новосибирского завода бытовой химии (НЗБХ) от паров органических соединений разработан и изготовлен каталитический реактор типа “КРОТ” производительностью 2500 нм³/час по очищаемому газу. Поверхность теплообмена в данном реакторе 180 м².

В качестве катализатора окисления паров органических соединений в вентиляционных газах участка литографии Новосибирского завода бытовой химии предложено использовать алюмомеднохромовый контакт ИКТ-12-8 производства СКТБ “КАТАЛИЗАТОР” (г. Новосибирск), на котором была изучена кинетические зависимости глубокого окисления паров толуола, ксилола, ацетона, этилцеллозольва, циклогексанона и уайт-спирита, являющихся основными компонентами растворителей лакокрасочных материалов участка литографии.

Окисление органических соединений изучали в интегральном лабораторном реакторе при температурах 370-600°С. Процесс удовлетворительно описывается уравнением первого порядка по окисляемому веществу. Значения энергий активации и предэкспоненциальные множители представлены в табл. 2.

Кроме того, было проведено окисления смеси органических соединений, моделирующую реальный состав газов, на катализаторе ИКТ-12-8 промышленного зёрнения при температуре T= 430°С и объемной скорости W =10000 час⁻¹. Как видно из данных табл. 3 при этих условиях обеспечивается практически полное окисление органических соединений.

Каталитический реактор типа “КРОТ”, имеет цельносварную конструкцию при минимальном количестве уплотнений, что существенно при работе с токсичными веществами.

Таблица 2 - Значения энергий активации и предэкспоненциальные множители реакций глубокого окисления паров органических соединений

Вещество	Температурный интервал, °С	Энергия активации E, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, k ₀
Толуол	563 - 603	79,4 ± 3,5	1,787 * 10 ⁸
Ксилол	512 - 578	100,6 ± 12,0	2,420 * 10 ¹⁰
Ацетон	480 - 580	62,8 ± 4,6	8,920 * 10 ⁶
Этилцеллозольв	373 - 473	58,8 ± 2,5	1,086 * 10 ⁸
Циклогексанон	453 - 528	45,1 ± 3,2	5,390 * 10 ⁵
Уайт-спирит	490 - 563	48,2 ± 6,5	2,838 * 10 ⁵

Результаты окисления смеси паров органических соединений на катализаторе ИКТ-12-8 промышленного зёрнения при $t=430^{\circ}\text{C}$ и $W=10000$ час $^{-1}$.

Компонент смеси	Концентрация, мг/м ³		Степень окисления, %.
	Входная	Выходная	
Толуол	821	0.8	99.9
Ксилол	562	1.1	99.8
Ацетон	293	0.3	99.9
Этилцеллозольв	452	0.9	99.8
Циклогексанон	152	0.0	~ 100
Уайт-спирит	128	0.4	99.7

В настоящее время каталитические реакторы «КРОТ» внедрены на ООО «Сибирские медицинские технологии» (г. Бердск, НСО) и на Красноярском заводе цветных металлов.

При налаживании серийного производства каталитических реакторов типа «КРОТ» на многих предприятиях экологические проблемы, связанные с ликвидацией выбросов паров органических веществ, аммиака и других вредных веществ, могут быть успешно решены.

Литература

1. Coons K.W., Hargis A.M., Hewes P.Q., Weems F.T., Spiral heat exchanger – heat - transfer characteristics //Chem. Eng. Prog. 1947, 43, 405-414.
 2. А.с.1517999 СССР, МКИ В01J8/04. Контактный аппарат / В.П. Аникеев, Р.З. Губайдуллин, А.И. Гусева, В.А. Малолетников, Э.П. Орловский и В.Ф. Прыгунов (СССР).№ 4279854/23-26; Заявлено 07.07.87. Опубл. 30.10.89, БИ № 40.
 3. Strenger Mark R., Churchill Stuart W., Retallick Willia B. Operational characteristics of a doublespiral heat exchanger for the catalytic incineration of contaminates air // Ind. and Eng. Chem. Res.- 1990.- 29, № 9.- P. 1977-1984.
 4. А.с.1762459 СССР, МКИ В01J8/02. Каталитический аппарат /В.В. Говор, Г.М. Заборцев, И.Е. Маев, Н.Б. Малыхин, Ю.В. Островский, И.П. Пигалов (СССР). № 4833073/26; Заявлено 12.04.90.
 5. А.с.1541830 СССР, МКИ В01J8/02. Установка каталитического дожигания / Ю.П. Иванцов, А.А. Балахнин, С.С. Нырков, М.Ф. Самодуров (СССР). № 4451120/23-26; Заявлено 30.06.88.
- Губайдуллин Р.З., Трескова А.С., Лиманский Г.М. Инженерный расчет аппаратов каталитической очистки промышленных газов.- Обзорная информация.- Промышленная и санитарная очистка газов.- Серия ХМ-14.-ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ.-198

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКИ АБСОРБЦИОННО-КОНДЕНСАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПЕЧНЫХ ГАЗОВ ПРОЦЕССА ПРОКАЛКИ АУТК

В.В. Мащенко¹⁾, К. Нуржанов¹⁾, Ю.В. Островский^{2,3)}, Г.М. Заборцев³⁾

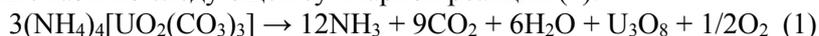
¹⁾ ТОО «Казатомпром – SaUran» г. Таукент, Казахстан,

²⁾ Новосибирский государственный технический университет, Россия

³⁾ ООО НПЦ «ЭЙДОС», г. Новосибирск, Россия

В технологии производства урана процесс прокалки АУТК (аммоний уранил трикар-бонат) с получением товарной закиси-оксида урана занимает важное место как передел, определяющий качество готовой продукции и состояние воздушной среды вокруг предприятия.

Закись-окись урана получают в двух электропечах ВГТП – 8 при $t = 800 - 850^{\circ}\text{C}$, где образуются печные газы по следующей суммарной реакции (1):



Печные газы содержат аммиак, углекислый газ и пары воды. Расчётный состав газов приведён в таблице.

Таблица – Состав печных газов

Компонент	Ед. измерения	Показатель
Аммиак	% об.	35.2
Углекислый газ	% об.	26.4
Пары воды	% об.	36.9
Кислород	% об.	1.50
Другие газы	% об.	0,005
Твёрдая фаза	г/м ³	3-4

Эквивалентный диаметр U_3O_8 составляет 23 мк, а максимальный – 50 мк. Сразу после печей газы сепарируются в циклонах ЦН-15 ($D_{вн.}=350$ мм), очищаются в металлокера-мическом фильтре (ФКИ-45Т) и подаются на пятиступенчатую «мокрую» очистку от аммиака.

С учётом подсосов воздуха объёмный расход газов после металлокерамического фильтра равен 1500 м³/час, температура 60-70 °С, а концентрация аммиака 30-35 г/м³.

Существующая «мокрая» система газоочистки недостаточно эффективна, морально устарела, занимает значительные производственные площади и нуждается в замене на более современную.

Для улучшения показателей работы системы очистки печных газов на предприятии испытана пилотная установка абсорбционно-конденсационной очистки печных газов производительностью 15 м³/час с каталитической доочисткой от следовых количеств аммиака (см. рис.). Установка включает в себя пенно-струйный аппарат (1), абсорбер-конденсатор (2) и каталитический реактор (4).

Печные газы с поступаюот на сепарацию твёрдой фазы сначала в циклоны, а затем в металлокерамический фильтр. В отобранных пробах с учётом водорастворимых и водонера-створимых форм урана концентрация закиси-окиси урана в газах равна 100-120 мг/м³. Далее газы при $t = 60-70$ °С подаются в безнасадочный пенно-струйный аппарат (2), играющий роль как пылегазоуловителя, так и высокоэффективного регенеративного теплообменника. Здесь в высокотурбулизированном пенном слое с постоянно обновляющейся поверхностью контакта происходит очистка газов от среднedisперсной пыли (7-15 мкм) и подавляющей части газообразных компонентов с одновременным понижением температуры очищаемых газов до 40 °С за счёт испарения орошающей жидкости.

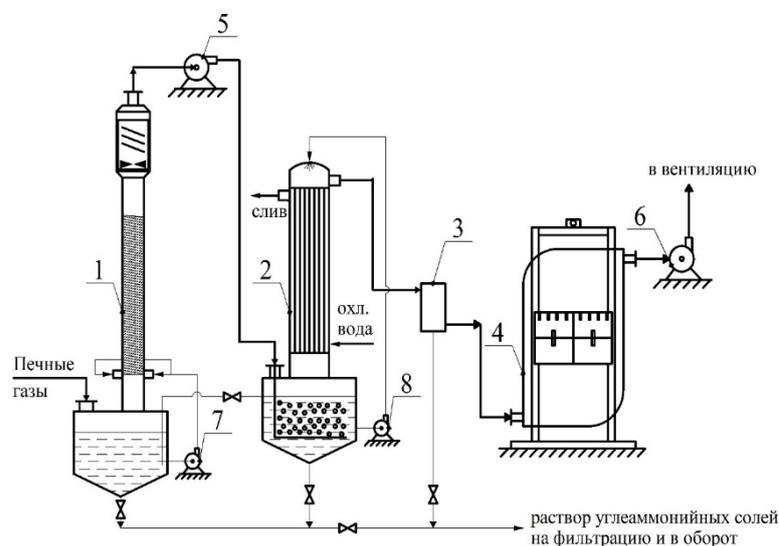
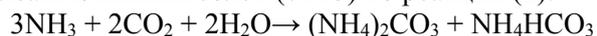


Рисунок. Технологическая схема абсорбционно-конденсационной очистки печных газов с получением раствора карбоната аммония (обозначения в тексте)

Пенно-струйный аппарат отличается возможностью создания высокой плотности орошения жидкостью газового потока [1]. Отсутствие стационарного контактного устройства, склонного к зарастанию твёрдыми отложениями и оказывающего дополнительное сопротивление прохождению газовой фазы, позволяет эффективно вести процесс охлаждения печных газов и извлечения частиц урансодержащей твёрдой фазы.

В пенном слое орошающей жидкости протекает газо-жидкофазная реакция с синтезом углеаммонийных солей (УАС) по реакции (2):



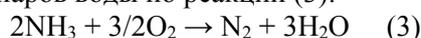
В процессе испытаний концентрация УАС в баке пенно-струйного скруббера достигала 60 г/л при рН=10.

После пенно-струйного аппарата газы, насыщенные парами воды, поступают в плёночный абсорбер-конденсатор (2), где режиме конденсационного укрупнения происходит их очистка от мелкодисперсной составляющей твёрдой фазы (1-7 мкм), вторая фаза абсорбции NH_3 и CO_2 с образованием углеаммонийных солей и охлаждение газа до 30 °С. Центробежные насосы (7) и (8) служат для подачи орошающих жидкостей в контактные зоны “мокрых” аппаратов. Отработанные орошающие растворы отправляются в технологический процесс переливом из бака абсорбера-конденсатора в бак пенно-струйного скруббера и, далее, на фильтрацию, доукрепление и в оборот.

Газодувка (5) предназначена для поддержания стабильного пенного слоя пенно-струйном скруббере, а (6) - для эвакуации очищенных газов в атмосферу.

С целью исключения попадания следовых количеств аммиака в атмосферу необходима ступень его санитарной доочистки. Наиболее эффективным и экологически безопасным является термokatалитический метод.

Суть его заключается в том, что при температурах 270–300 °С на катализаторе (не содержащем драгметаллов) в беспламенном режиме газообразный аммиак окисляется кислородом воздуха до азота и паров воды по реакции (3):



Термокatalитический метод безопасен в эксплуатации и отличается высокой селективностью и, практически, полным отсутствием выброса вторичных вредностей – оксидов азота.

Процесс кatalитического окисления аммиака предлагается вести в кatalитическом реакторе, в котором для нагрева очищаемого газа теплом очищенного газа применен двух-ходовой спиральный теплообменник [2].

Аппараты со спиральным теплообменником имеют низкие теплотери в окружающую среду за счет минимизации внешней поверхности и размещения наиболее нагретой части аппарата – кatalизаторной корзины в его центральной части.

В процессе испытаний пилотной установки установлено, что:

- вся твёрдая фаза полностью улавливается в пенно-струйном скруббере и абсорбере-конденсаторе;
- степень рекуперации аммиака в УАС составляет 93-96%;
- после «мокрой» очистки газов на вход кatalитического слоя поступает не более 1-2

г/м³ аммиака, а после селективного его кatalитического окисления его концентрация снижается до нулевых значений.

Таким образом, сочетание операций циклонирования, фильтрации и абсорбционно-конденсационной очистки печных газов с получением раствора УАС и последующим термокatalитическим окислением следовых количеств аммиака позволит решить проблему создания экологически безопасного участка прокатки АУТК на ТОО “Казатомпром-SaUran”.

Литература

1. Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев. Гидродинамика пенного безнасадочного аппарата. Журнал прикладной химии, т. 71, № 11, 1998г.
2. Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев. Кatalитический аппарат. Патент РФ № 2306172 от 29.07.2005г. Оpubл. 20.09.2007. Бюлл. № 26.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Кауменова Г.Н.^{1,2}, Жумабек М.², Амренова Н.А.¹, Тунгатарова С.А.^{1,2}

¹*Казахский национальный университет имени аль-Фараби*

²*АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского"*

e-mail: kaumenova.gulnar@mail.ru

В современном мире природный газ является основным источником для получения синтез-газа из метана. Производство синтез-газа постоянно совершенствуется, поскольку необходимость данного сырья в нефтехимической промышленности растет с каждым годом. Также синтез-газ используется в качестве экологически чистого источника тепла и энергии. Однако, при сжигании метана помимо CO_2 образуются такие соединения как оксиды азота, CO , а также сернистый газ и CH_2O , которые загрязняют окружающую среду. Поэтому нахождение путей активации CH_4 и вовлечения для целенаправленного получения полупродуктов органического синтеза является важной задачей нефтехимической промышленности [1].

Целью данной исследовательской работы является разработка эффективных и термически стабильных катализаторов для процессов риформинга легких алканов природного и попутного газа в синтез-газ и топливную смесь. На сегодняшний день конверсию метана проводят в присутствии различных катализаторов, из которых наиболее эффективными являются катализаторы на основе солей никеля [2]. В связи с этим была приготовлена серия образцов с варьированием содержания La, Mg, Ni и Al в составе катализатора. Для их приготовления был применен метод горения в растворе, известный как solution combustion synthesis (SCS). Этот метод является модификацией более широко известного метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

СВС представляет собой способ получения неорганических соединений экзотермическими реакциями, обычно включающими соли или чистые металлы. Процесс происходит при высоких температурах 400-3500 °С. Поэтому этот метод идеально подходит для производства огнеупорных и высокопрочных материалов. Метод СВС обладает рядом существенных преимуществ: быстрота процесса, простота оборудования, экономическая выгодность, высокая производительность и самоочистка. Высокие темпы нагрева и охлаждения способствуют появлению дефектных структур с большим напряжением решетки. Присутствие множественных дефектов структуры объясняет высокую активность СВС катализаторов во многих процессах.

Для приготовления катализаторов заранее рассчитанное количество солей металлов было растерто и помещено в кварцевый стакан. Затем в эту смесь солей постепенно добавлялась дистиллированная вода; полученная смесь перемешивалась на воздухе в течение нескольких минут до полного растворения и помещалась в предварительно нагретую муфельную печь (500°C). Спустя 3-4 мин. происходило самопроизвольное горение раствора с образованием сухой порошковой смеси катализатора. В результате была подготовлена серия образцов с различным соотношением активных компонентов в La-Mg-Ni-Al катализаторах. Активность разработанных катализаторов в реакции окислительного превращения метана кислородом определяли в проточной установке при атмосферном давлении в кварцевом реакторе. Испытания образцов катализаторов были выполнены на установке ПКУ-1 при постепенном повышении температуры от 600 до 900°C при объемных скоростях 2500, 4500, 6500 ч⁻¹. Состав исходной реакционной смеси и продуктов реакции был исследован хроматографическим методом на хроматографе "Хромос ГХ-100" с компьютерным программным обеспечением «Хромос».

В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее высокие выходы H_2 (65%), CO (21%) при селективности по H_2 (98%) и CO (63%), достигаются при объемной скорости 2500 ч⁻¹. Оптимальный выход был зафиксирован в интервале температур 800-900°C, давлении 0,39 МПа.

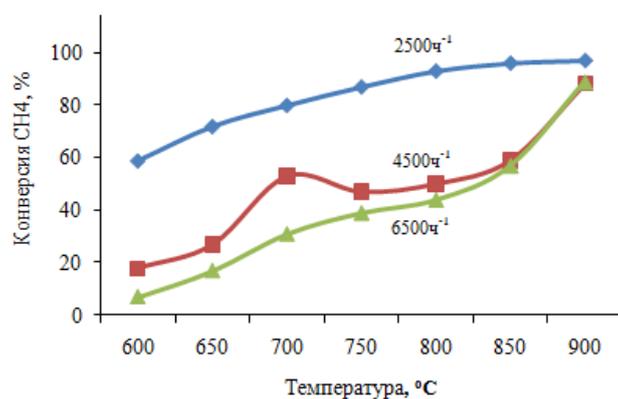


Рис.1 – Конверсия метана при разных объемных скоростях в зависимости от температуры

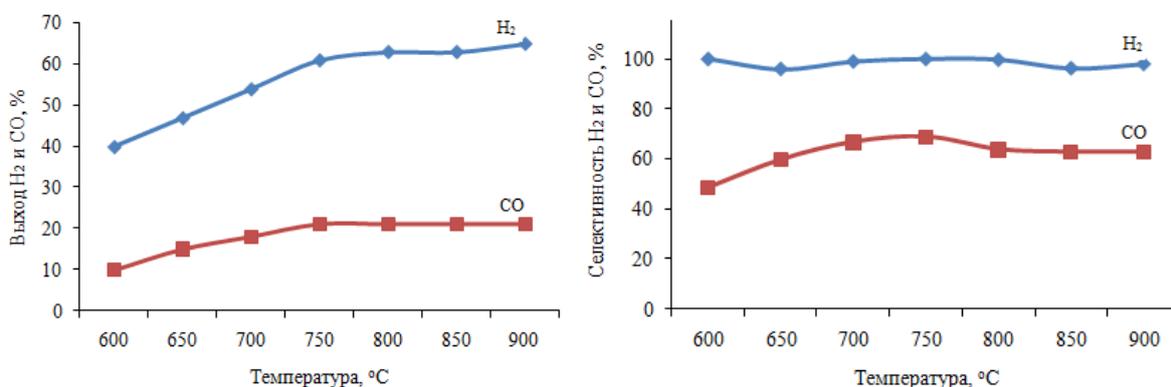


Рис. 2 – Выходы и селективности H₂ и CO в зависимости от температуры

Свойства катализаторов исследовались методами РФА, ЭМ и ТПД. На основании полученных результатов в составе катализаторов были идентифицированы следующие фазы: металлический Ni, MgO – Periclase, La₂NiO₄.

Литература

1. Куличков А.В., Сладковский Д.А., Кузичкин Н.В., Лисицын Н.В. Перспективные направления переработки природного газа // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2014. - №23. - С. 48-51.
2. Rogatis L.D., Mortini T., Cognigni A., Olivi L., Fornasiero P. Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts // Catalysis Today. – 2009. – No 145. - P.176-185.

Работа выполнена за счет средств грантового проекта КН МОН РК (AP05132348)

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА И МАЗУТА

Кайролла С., Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С.

РГП Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан

ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, г.Алматы, Казахстан

Московский горный институт НИТУ МИСИС, г.Москва, Россия

e-mail: indiko_87@mail.ru

Горючие сланцы являются одним из перспективных видов органического сырья, которые могут в значительной степени компенсировать, а в будущем и заменить нефтепродукты и газ. В отличие от других видов ТГИ, горючие сланцы содержат значительные количества водорода в органическом веществе. Возможность получения из горючих сланцев жидких и газообразных углеводородов, близких по составу и свойствам к нефтепродуктам и природному газу, позволяет рассматривать их как важные стратегические ресурсы [1].

На территории Казахстана к настоящему времени выявлено около 25 месторождений и проявлений горючих сланцев, приуроченных к отложениям верхнего девона, нижнего карбона, верхнего палеозоя, средней и верхней юры и палеогена. Они различны по составу исходного вещества и условиям формирования, что в значительной степени предопределило их качественно-технологическую характеристику.

Горючие сланцы Кендырлыкского месторождения представляют собой высококачественное сырье для перегонки с получением искусственного моторного топлива. Главное их преимущество – минимальный процент серы, самой вредной примеси в моторном топливе. Анализ пиролизного газа, полученного из пылевидного сланца, показал, что он мало отличается от газов пиролиза нефтепродуктов. Из него можно получить полиэтиленовые углеводороды, которые являются сырьем для производства высокомолекулярных полимеров. При газификации можно также получить разнообразные смолы, азотноводородную смесь, углекислоту и другие продукты, необходимые для получения синтетического аммиака, мочевины и т.п. [2-4].

В ДГП НИИНХТМ РГП КазНУ им. аль-Фараби, а также в институте горючих ископаемых (ИГИ) решается ряд процессов термохимической переработки горючих сланцев. Результаты исследований показали, что органическая и минеральная части горючих сланцев оказывают активирующее действие на термическое превращение бурых углей, тяжелых остаточных нефтепродуктов и жидких высококипящих отходов некоторых нефтехимических производств [5].

Работа проведена исследователями НИИ Новых химических технологий и материалов и Московского государственного горного университета.

В качестве сырья для гидрогенизации применяли образцы горючего сланца АО «Кварц», дополнительно обогащенные методами флотации и центробежной сепарации в тяжелых жидкостях. Сланцевые концентраты имели размер частиц менее 0,1-0,2 мм, содержали (масс.%): W^a – 1,2-1,3; A^d – 18-22 (в том числе углекислоты 2,4-2,5); S^d – 1,7-1,8. Элементный состав образцов был следующий (% на daf): C – 74,2-74,7; H – 8,9-9,0; S – 1,2-1,4; N – 0,4-0,5; O – 14,5-15,0. Теплота сгорания сланца Q^{daf} составляла 31,5-33,4 кДж/кг.

Гидрогенизацию осуществляли в НИИ НХТМ в интенсивно встряхиваемом реакторе объемом 0,2 л и в МГУ на стендовой проточной установке с объемом реактора 0,8 л, а переработку шлама (остаток ожигения сланца) – пиролизом в проточной установке с движущимся нисходящим слоем твердого теплоносителя. Производительность установки составляла 3-10 кг сырья/ч.

В таблице приведены результаты по изучению влияния продолжительности осуществления процесса термокрекинга смеси сланца с мазутом на выход дистиллятных топливных фракций. Установлено, что снижение времени реагирования с 60 до 30 мин. приводит к уменьшению выхода бензиновой фракции и увеличению содержания в продуктах термокрекинга средних дистиллятов с т. кип. 200-370 °С. При увеличении времени реагирования до 120 мин. отмечено увеличение коксообразования (до 4,3 %) и снижение суммарного выхода бензиновой и дизельной фракций на 3,1 % по сравнению с осуществлением процесса при 30 мин.

Таблица – Результаты термокрекинга смеси сланца с нефтепродуктом при различной продолжительности осуществления процесса. Условия: 425 °С, 5,0 МПа, интенсивно встряхиваемый реактор

Показатели	Время реагирования, мин.		
	30	60	120*
1. Мазут	100,0	100,0	100,0
2.Рядовой кендырлыкский сланец	15,0	15,0	15,0
Выход продуктов, масс.% в расчёте на мазут			
1.Газ	4,8	5,9	7,7
2.Вода	1,1	1,8	2,2
3.Фракция с т. кип. до 200 °С	9,8	11,9	16,5
4.Фракция с т. кип. 200-370 °С	56,7	52,4	48,5
5.Остаток с т. кип. выше 370 °С	28,7	29,8	27,3
Содержание кокса на минеральной части сланца, масс.%	3,0	3,4	4,2
* – рабочее давление процесса 8,0 МПа			

Таким образом, на основании полученных данных можно констатировать, что наиболее оптимальными технологическими параметрами осуществления процесса термокрекинга гудрона со сланцем являются температура 425 °С и время осуществления процесса 30-60 мин.

Работа выполнена по проекту *AP05131550* «Комплексная термопереработка горючих сланцев и угля».

Список использованных литератур

1. Каирбеков Ж.К., Карабадин У.С., Якупова Э.Н., Емельянова В.С., Шакиева Т.В., Мылтыкбаева Ж.К. Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии и энергетики (обзор) // Вестник КазНУ. Сер. хим. - №1 (61), 2011. С. 531.
2. Гюльмалиев А.М., Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К. Термодинамический анализ газификации сланца Кендерлыкского месторождения // Химия твердого топлива, №6, 2013. С. 49-53
3. Gyulmaliev A.M., Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S. Thermodynamic Analysis of the Gasification of Oil Shale from the Kenderlyk Deposit // ISSN0361-5219, Solid Fuel Chemistry, Vol.47, No6, pp.360-364, 2013.
4. Kairbekov Z.K., Yemelyanova V.S., Myltykbaeva Z.K., Bayzhomartov B.B. The brown coal and combustible slate(s) thermocatalytic processing of the «kenderlyk» deposit // European Journal of Natural History, 2012. – №5. – P. 17-18.
5. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Малолетнев А.С., Байжомартов Б.Б. Термокаталитический гидрогенолиз горючих сланцев // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. - №4 (68), 2012. С.119.

ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГОЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ МАМЫТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Суймбаева С.М., Ермолдина Э.Т., Каирбеков Ж.К.

*ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов, г. Алматы, Казахстан
РГП Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
e-mail: saltanat_suibbayeva@mail.ru*

На сегодняшний день актуальным является изучение вопросов получения синтетического жидкого топлива из казахстанских углей, что позволит в перспективе приблизить комплексную переработку местного твердого углеводородного сырья.

В НИИ Новых химических технологий и материалов разработана технология жидкофазной гидрогенизации угля [1-3] в смеси с «собственным» пастообразователем (1:1) в присутствии активных катализаторов, под давлением водорода 6 МПа при 400-420 °С. В процессе можно получить компонент высокооктанового автомобильного бензина, авиакеросин, дизельное и газотурбинное топлива, а также ценные химические продукты (фенолы C₆-C₈, азотистые основания, непредельные соединения и др.). Угольные дистилляты с температурой кипения до 400 °С, полученные при жидкофазной гидрогенизации угля, содержат в своем составе значительные количества сернистых (S=0.4-0,8 %), азотистых (N=0,2-0,5 %), кислородных (O=1,5-2 %) и непредельных (20-25 %) соединений.

Дистиллятные фракции жидких продуктов гидрогенизации угля ввиду содержания значительных количеств сернистых, азотистых, кислородных и непредельных соединений не могут быть непосредственно применены в качестве товарных топлив. Для получения малосернистого стабильного моторного горючего с высоким октановым и цетановым числами это сырье необходимо подвергать переработке с применением процессов гидроочистки.

В публикуемой работе приведены результаты гидроочистки фракции жидкофазного гидрогенизата бурого угля Мамытского месторождения с т. кип. до 360 °С с целью получения компонентов автомобильного бензина.

В качестве исходного сырья применяли свежи перегонные угольные дистилляты с т. кип. до 360 °С, полученные при гидрогенизации бурого Мамытского угля под давлением 6,0 МПа.

Бурый уголь Мамытского месторождения имел следующие характеристики: W^t-9,00 %, A^C-11,31 %, A⁰-10,31 %, V^{daf}-34,82 %, C^{daf}-73,06 %, H^{daf}-4,71 %, S^d-0,34 %, Q^A_B-29,2 кДж/моль, Q^f_i-28,0 кДж/моль, Q^f_H-26,8 кДж/моль, C:H-15,5.

Процесс гидрирования проводили на Mo-содержащих катализаторах, нанесенных на поверхность скелетного никеля (Ni-Ренея). Катализаторы были получены методом пропитки растворами солью молибдена (NH₄)₆·Mo₇O₂₄·4H₂O поверхности Ni-Ренея. Скелетный никель был получен из Ni-Al (1:1) сплава путем обработки 20 %-ным раствором NaOH при температуре кипящей водяной бани.

В дальнейшем был проведен процесс гидрирования дистиллятных продуктов, полученных путем ожижения угля на нанесенных Mo/Ni-Re катализаторах в условиях лабораторной проточной установки под давлением водорода (таблица 1).

Полученные после ожижения фракции до 360 °С гидрировались на нанесенных Mo/Ni-Re катализаторах. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты гидроочистки фракций с т. кип. до 360 °С на 3-7 % Mo/Ni-Re катализаторах (T=420 °С, P=6,0 МПа).

Показатели	Исходное сырье (угольный дистиллят с т.кип. до 360 °С)	Катализаторы		
		3 % Mo/Ni-Re	5 % Mo/Ni-Re	7 % Mo/Ni-Re
Плотность, г/см ³	0,8903	0,8597	0,8537	0,8591
Показатель преломления, n_D	1,4967	1,4836	1,4793	1,4816
Содержание, %: Фенольные соед. Азотистые соед.	6,6 3,3	Отсутствует 0,5	Отсутствует 0,5	Отсутствует 0,5
Элементный состав, %:				
С				
Н	85,53	87,35	87,21	87,12
S	11,62	12,53	12,71	12,73
N	0,74	0,08	0,05	0,12
О (по разности)	0,47	0,04	0,01	0,03
	1,98	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Фракционный состав, масс. %:				
до 180 °С				
180-250 °С	4,9	45,3	49,5	53,7
250-320 °С	8,1	23,3	29,8	17,9
320-360 °С	33,2	18,6	16,3	18,5
	53,8	87,2	95,6	90,1
Потери	0,5	0,6	0,2	0,3

Сырье содержало (%): фенолы-6,6; азот основания-3,3; сера-0,74.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что катализатор Mo/Ni-Re активизирует реакции гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений при 420°С, 6,0 МПа. При этом содержание фенолов уменьшается с 6,6 % до нуля. Содержание (%) азотистых оснований в гидрогените по сравнению с сырьем уменьшается с 3,3 до 0,5, а содержание серы уменьшается с 0,74 до 0,05 %, азота с 0,47 до 0,01%. Наибольшая гидроочистка угольного дистиллята идет на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе.

Хроматографическим методом был исследован индивидуальный и групповой углеводородный состав бензиновой фракции. Результаты исследования приведены в таблице 2.

По данным газохроматографического анализа в бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угольных дистиллятов на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе, отмечены очень сильные изменения состава по сравнению с бензиновой фракцией, полученной ожижением угля на цеолите.

При расшифровке хроматограммы бензиновой фракции обнаружены 10 парафиновых, 59 изопарафиновых, 47 ароматических, 37 нафтеновых, 45 олефиновых и 16 циклоолефиновых углеводородов.

Таблица 2 – Групповой углеводородный состав дистиллятных фракций с т.кип. до 180 °С.

Углеводороды	Катализатор	
	Сырье	5 % Mo/Ni-Re
Парафины	35,8	22,7
Изопарафины	16,5	30,1
Ароматические	25,0	21,8
Нафтены	13,9	15,9
Олефины	8,3	4,3
Циклоолефины	0,5	4,9
Диены	-	0,3
Октановое число	69,4	72,7

В гидрированном бензине были отмечены значительные изменения количества изопарафиновых углеводородов. Если в составе бензиновой фракции, полученной ожижением угля на катализаторе цеолит, было 16,5 % изопарафиновых углеводородов, то в гидрированном бензине оно составило 30,1 %. Содержание некоторых изопарафиновых углеводородов увеличилось в 2-5 раз. По сравнению с октановым числом исходного бензина (69,4) октановое число гидрированного на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе бензина увеличилось до 72,7. Если в составе бензина, полученного ожижением угля в присутствии цеолита, содержание ароматических углеводородов составило 25,0%, то на 5% Mo /Ni-Re катализаторе оно уменьшилось до 21,8 %. Содержание бензола на нанесенном катализаторе уменьшалось. В составе бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угля на цеолите, его было 0,48 %, а на нанесенном Mo/Ni-Re катализаторе его содержание составило 0,24 %. Полученные данные удовлетворяют современным требованиям к качеству моторных топлив.

В гидрированном бензине также обнаружены олефиновые, циклоолефиновые и диеновые углеводороды. Количество олефиновых углеводородов уменьшилось от 8,3 до 4,3 %. Если в составе бензина, полученного ожижением угля в присутствии цеолита, обнаружен 2,4-диметилпентен-1, гексен-2 транс, 4-метилоктен, нонен-3 транс, 6-додекен, то в составе гидрированного бензина они отсутствуют. Содержание циклоолефинов в гидрированном бензине намного больше, чем в составе исходного бензина.

Таким образом, приведены результаты гидрогенизации угольных дистиллятов Мамытского угля в присутствии Mo-содержащих катализаторов, нанесенных на поверхность скелетного никеля (Ni-Ренея). Показано, что 3-5 % Mo/Ni-Re катализаторы активируют реакции гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений при 420 °С, 6,0 МПа. При этом содержание (%) азотистых оснований в гидрогените по сравнению с сырьем уменьшается с 3,3 до 0,5, а содержание серы уменьшается с 0,74 до 0,05 %, азота с 0,47 до 0,01 %. Наибольшая гидроочистка угольного дистиллята идет на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе. В гидроочищенной бензиновой фракции количество парафиновых и олефиновых углеводородов уменьшились почти в два раза, а изопарафиновых углеводородов – увеличилось более чем в два раза.

Работа выполнена по проекту AP05131787 «Разработка технологии получения низкосернистого дизельного топлива из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов».

Список использованных литератур

1. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля. // Алматы: Изд-во “Білім”. - 2013. – С. 496.
2. Каирбеков Ж.К., Токтамысов М.Т., Жалгасулы Н., Ешова Ж.Т. Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана. // Алматы: Қазақ Университеті. - 2014. – С. 278.
3. Ж.К.Каирбеков, Е.К.Аубакиров, Ж.К.Мылтыкбаева, Н.Т.Смагулова. Комплексная переработка бурых углей Восточного Казахстана. // Алматы: Қазақ Университеті - 2017. – С.369.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ SE-ZR ОКСИДОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ – ГАЗА И ВОДОРОДА НА ИХ ОСНОВЕ

Ю. С. Брестер^{1, 2}, М. Ю. Смирнова²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

Ключевые слова: обратные микроэмульсии, сложные оксиды церия-циркония, уголекислотная конверсия метана, паровая конверсия этанола.

В настоящее время проблема рационального использования природного газа и трансформация биомассы в топливо и энергию являются актуальными направлениями развития энергетики. Паровая конверсия жидких продуктов переработки биомассы и уголекислотная конверсия метана (УКМ) рассматриваются в качестве перспективных методов получения синтез-газа и водорода, использующих в качестве сырья возобновляемые ресурсы и парниковые газы. Практическое

применение подобных процессов сдерживают недостаточная активность и стабильность существующих промышленных катализаторов [1]. Никелевые катализаторы, нанесенные на традиционные носители, быстро дезактивируются вследствие спекания и зауглероживания. Нанесение никеля на носители с высокой кислородной подвижностью (перовскиты, флюориты) позволяет снизить коксообразование, а также стабилизировать дисперсные частицы металлов за счет сильного взаимодействия металл-носитель [1]. Однако большинство методов синтеза как перовскитов, так и флюоритов не позволяет получать образцы с высокой удельной поверхностью и развитой мезопористой структурой, характерной для традиционных носителей типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Развитая и упорядоченная система пор обеспечивает прежде всего эффективный массообмен, кроме того открывает дополнительные возможности регулирования термостабильности носителя, а также активности нанесенного компонента.

В научной литературе существует несколько вариантов повышения удельной поверхности сложных оксидов: получение высокодисперсных частиц с помощью золь-гель методов и метода обратных микроэмульсий (МЭ) [2], формирование развитой мезопористой структуры с помощью темплатного синтеза и диспергирование сложных оксидов на поверхности традиционных носителей.

Цель данной работы состояла в изучении возможностей метода обратных МЭ применительно к получению Се-Zr оксидов и Ni-содержащих катализаторов на их основе, используемых для превращения метана и этанола (как модельного соединения одного из компонентов бионефти) в синтез-газ и водород.

Экспериментальная часть.

Для получения Се-Zr оксидов готовили две МЭ на основе 52,7 об.% гептана, 18 об. % гексанола и 12,2 об. % Тритона X в качестве ПАВ. Водная фаза первой МЭ содержала водные растворы солей Се и Zr, в то время как водная фаза второй – водный раствор аммиака (5-кратный мольный избыток по отношению к осаждаемым компонентам). Осаждение Се-Zr оксидов происходило при смешении двух МЭ, после чего полученную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 20 часов, осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием, сушили и прокаливали при 600°C. Для исследования термостабильности, а также для приготовления катализаторов УКМ полученные таким образом Се-Zr оксиды прокаливали при 800°C.

Образцы с нанесенным никелем были приготовлены пропиткой по влагоемкости Се-Zr оксидов водным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ для получения 5 мас.% никеля в катализаторе. После пропитки образцы подвергались микроволновой сушке и прокаливанию при 600°C в течение 2 ч. Некоторые образцы с никелем готовили внесением нитрата никеля в МЭ с водными растворами солей церия и циркония в процессе синтеза Се-Zr оксида (one-pot образцы).

Для исследования фазового состава Се-Zr оксидов использовали методы рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния. Текстульные свойства рассчитывали из изотерм адсорбции азота, полученных при -196°C. Окислительно-восстановительные свойства оценивали из экспериментов по температурно-программированному восстановлению водородом Се-Zr оксидов.

Каталитические исследования в реакции паровой конверсии этанола (ПКЭ) проводили в диапазоне температур 550-650°C в проточном U-образном реакторе при атмосферном давлении, соотношении этанол : H_2O = 1:4 и времени контакта 70 мс. Восстановительную предобработку катализаторов проводили в токе водорода 10% H_2/Ar при 400 °C.

Эксперименты по измерению каталитической активности в УКМ проводили при 700°C в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и времени контакта 7.5 мс. Реакционная смесь представляла собой 5 об.% CO_2 + 5 об.% CH_4 в He. Предварительную тренировку образцов осуществляли в потоке 2% O_2 в гелии при 500°C.

Результаты и обсуждение.

Согласно данным РФА фазовооднородные сложные оксиды могут быть получены в широком интервале Се/Zr (рисунок 1). Использование в качестве предшественника оксинитрата циркония позволяет достичь более высокой дисперсности оксидных частиц, чем при использовании оксихлорида.

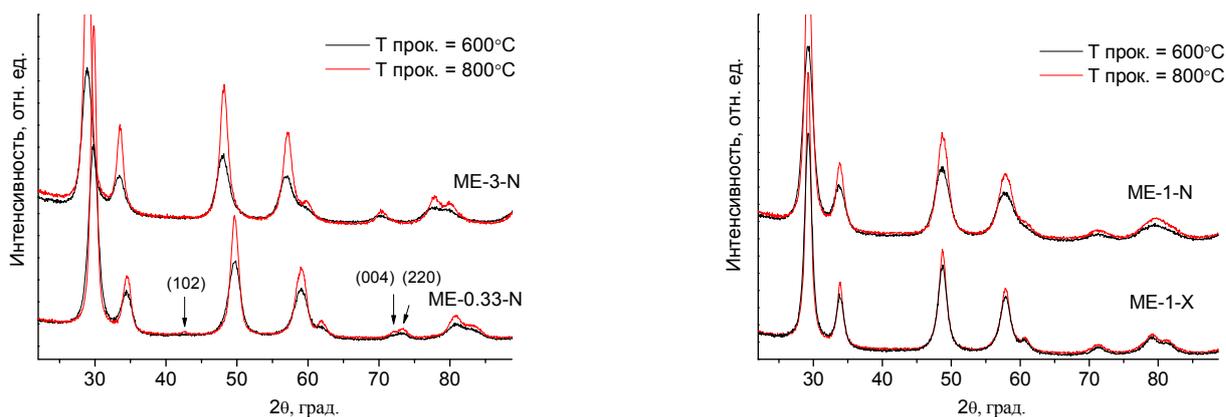


Рисунок 1 - Дифрактограммы образцов $Ce_xZr_{1-x}O_2$, прокаленных при 600 и 800°C. Стрелками указаны рефлексы, характерные для тетрагональной фазы

Согласно данным адсорбции азота все исходные Ce-Zr оксиды, приготовленные с использованием оксинитрата циркония и прокаленные при 600°C, имели высокие удельные поверхности (100-130 м²/г) и объем пор более 0,15 см³/г, что значительно превышает аналогичные показатели для образцов, синтезируемых традиционными методами (в частности, методом соосаждения). Повышение температуры прокаливания сложных оксидов до 800°C приводило к значительному снижению удельной поверхности до 42-49 м²/г, тем не менее, эти значения также превышали аналогичный показатель для реперного образца, полученного методом соосаждения.

В реакции УКМ все катализаторы, полученные пропиткой, продемонстрировали более высокую активность, селективность и стабильность работы по сравнению с образцами, приготовленными опорт методом, что связано с низкой дисперсностью активной фазы в последних (Таблица 1). Изменение Ce/Zr отношения в сложных оксидах не оказывало заметного влияния на показатели активности и селективности, но повышение его сопровождалось небольшим снижением стабильности работы катализаторов в УКМ.

Таблица 1 - Каталитические показатели образцов Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ в УКМ. X₀, ΔX – начальная конверсия метана и разница между начальной и конечной конверсией CH₄, D(NiO) – средний размер NiO, рассчитанный из данных РФА, * - для получения Ce-Zr оксида был использован оксихлорид циркония, ** - one-pot образцы.идо

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	D(NiO), нм	X ₀ (CH ₄),%	ΔX	H ₂ /CO
5%Ni/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂	40	13	83.6	2.5	0.87
5%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	54	11	82.9	6.1	0.85
5%Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ *	38	18	79.4	4.8	0.87
5%Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	46	17	83.2	7.3	0.83
5%Ni+Ce _{0.25} Zr _{0.75} O ₂ **	63	56	72.2	26	0.8-0.76
5%Ni+Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ *,**	41	76	< 5%		

В реакции ПКЭ наблюдалась противоположная ситуация. Снижение Ce/Zr с 3 до 0,33 в образцах сложных оксидов приводило к снижению стабильности работы никелевых катализаторов, но сопровождалось повышением выхода водорода за счет снижения вклада реакций метанирования (рисунок 2).

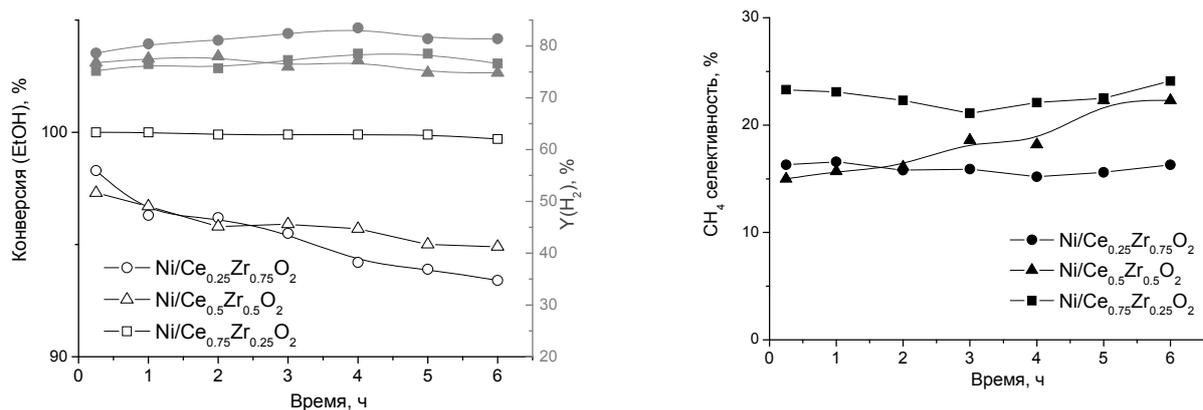


Рисунок 2 - Длительные испытания катализаторов Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ в ПКЭ при 650°C.

Выводы.

Методом обратных микроэмульсий синтезированы высокодисперсные фазовооднородные Ce-Zr сложные оксиды с Ce/Zr от 0.33 до 3, характеризующиеся развитой мезопористостью. Исследовано влияние параметров синтеза на свойства получаемых Ce_xZr_{1-x}O₂. Обнаружено, что максимальное влияние на текстурные характеристики и дисперсность оксидных порошков оказывает выбор предшественника циркония.

Ni-содержащие катализаторы на основе прокаленных при 600 и 800°C сложных Ce-Zr оксидов, приготовленные методом пропитки, показали более высокую активность и стабильность работы в реакциях ПКЭ и УКМ в сравнении с образцами, полученными введением соли никеля в МЭ синтез сложного оксида.

Список литературы

1. D. Li, X. Li, J. Gong, Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects, Chem. Rev. 116 (2016) 11529-11653.
2. S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. Applied Catalysis A: General 265 (2004) 207–219.

СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ПЕРСПЕКТИВЕ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Брестер А.Е.¹, Попов М.В.¹, Загоруйко А.Н.^{1,2}, Лопатин С.А.²

¹Новосибирский государственный технический университет

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Большое практическое значение имеет процесс селективного окисления сероводорода в серу, как со стороны экологической, так и со стороны экономической точки зрения. Поскольку большая часть энергоресурсов (например, таких как нефть, газ, уголь, геотермальный пар) и природных ресурсов (например, таких как медные руды и т.д.) содержат в своем составе большое количество сернистых соединений. Наиболее часто эти соединения содержатся в виде сероводорода или в процессе очистки и переработки сырья переводятся в сероводород. С экологической точки зрения переработка сероводородного сырья в серу является наиболее выгодным решением, поскольку элементарная сера представляет собой безопасное универсальное сырье для промышленных производств.

В настоящее время главной промышленной технологией для получения серы из серосодержащих газов является многостадийный процесс Клауса [1]. Данный процесс заключается в предварительном сжигании примерно 1/3 части сероводорода для получения диоксида серы и его дальнейшего взаимодействия с сероводородом для получения элементарной серы. Но достигнуть 100 % конверсии сероводорода на одной ступени невозможно из-за обратимости реакции. Вследствие чего после процесса Клауса требуется дополнительная стадия доочистки отходящих газов.

Для доочистки газов от сероводорода применяют различные процессы, такие как абсорбция, адсорбция, окисление в газовой фазе и окисление в жидкой фазе [2]. Наиболее распространенные процессы доочистки отходящих газов после процесса Клауса – это процессы в газовой фазе, основанные на селективном каталитическом окислении сероводорода в элементарную серу на металлооксидных катализаторах [3, 4]. Главными недостатками металлооксидных катализаторов для селективного окисления сероводорода являются в склонности этих катализаторов к дезактивации в присутствии избытка кислорода [3], недостаточной селективности и в нестабильной работе [5].

Недостатки, присущие металлооксидным катализаторам при селективном окислении сероводорода, могут быть устранены использованием в качестве катализатора гранулированных мезопористых нановолокнистых углеродных материалов, полученных каталитическим разложением углеводородов на никельсодержащих катализаторах [6]. Главным недостатком этих катализаторов является низкая прочность и высокое гидравлическое сопротивление.

Цель данной работы – получение каталитической микроволокнистой системы, которая может применяться в качестве катализатора в процессе селективного окисления сероводорода в серу. Ранее было показано, что такие катализаторы могут отличаться высокой активностью и высокой эффективностью массообмена [7].

Объектом исследования является микроволокнистая каталитическая система [8], представляющая собой минеральные микроволокна диаметром от 1 до 30 мкм с синтезированным на поверхности волокон слоем углеродных наноструктур в процессе разложения легких углеводородов при температуре 450 °С в присутствии никелевых прекурсоров.

На рисунке 1 представлена микрофотография образовавшихся углеродных нановолокон на поверхности исходного минерального микроволокна. Диаметр углеродных нановолокон составляет от 30 до 200 нм, а длина достигает нескольких десятков микрон.

Данная каталитическая система обладает низким гидравлическим сопротивлением, кроме того, за счет образования углеродных наноструктур происходит увеличение удельной поверхности материала.

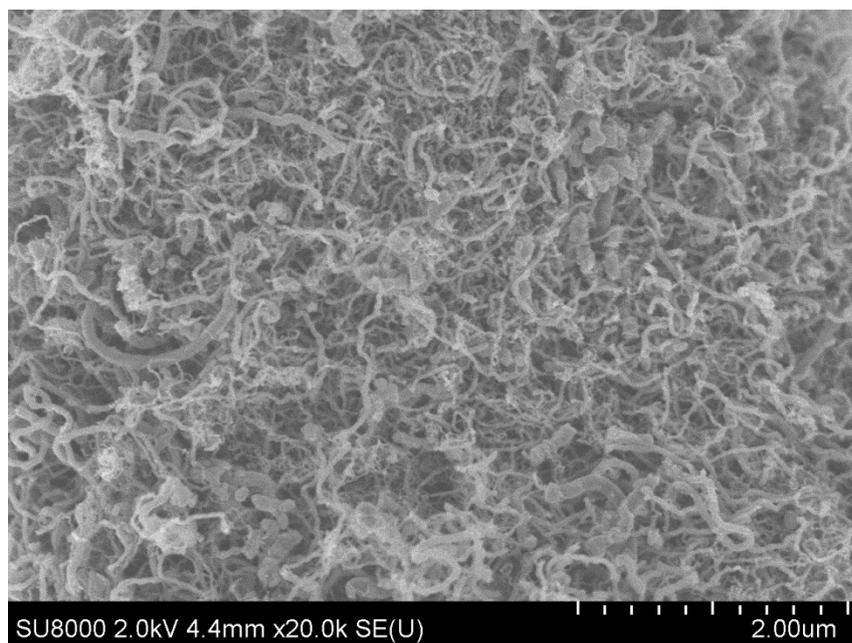


Рисунок 1 – Микрофотографии углеродных нановолокон на поверхности минерального микроволокна [8]

Важным свойством этого материала является его высокая гидрофобность, которая делает перспективным его применение для селективного окисления сероводорода в серу в среде газов с повышенной влажностью (до 20-30% об.).

Список литературы

1. Загоруйко А.Н., Шинкарев В.В., Ванаг С.В., Бухтиярова Г.А. Каталитические процессы и катализаторы для получения элементарной серы из серосодержащих газов// Катализ в промышленности. –2008. –Спецвыпуск. –С. 52–62.
2. Naber J.E., Wesselingh J.A., Groenendaal W. Sulfur developments: new Shell process treats Claus off gas// Chem. Eng. Prog. –1973. –Vol. 69. –P.29–34
3. Lagas J.A., Borsboom J., Heijkoop G. Claus process gets extra boost// Hydrocarbon Proc. –1989. –P. 40–42.
4. Terorde R.J.A.M., van den Brink P.J., Visser L.M., van Dillen A.J., Geus J.W. Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur using iron oxide catalysts on various supports// Catal. Today. –1993. –Vol. 17. –P. 217–224
5. Kovalenko O.N., Kundo N.N., Novopashina V.M., Khanaev V.M., Investigation of H₂S Oxidation by Oxygen on Oxide Catalysts in Sulfur Condensation Conditions React// Kinet. Catal. Lett. –63. –1998. –pp. 129–137.
6. Shinkarev V., Kuvshinov G., Zagoruiko A. Kinetics of H₂S selective oxidation by oxygen at the carbon nanofibrous catalyst// Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. –2018. –v. 123. –pp. 625–639.
7. Mikenin P., Zazhigalov S., Elyshev A., Lopatin S., Larina T., Cherepanova S., Pisarev D., Baranov D., Zagoruiko A. Iron oxide catalyst at the modified glass fiber support for selective oxidation of H₂S// Catalysis Communications. –2016. –v. 87. –pp. 36–40.
8. Popov M.V., Zazhigalov S.V., Larina T.V., Cherepanova S.V., Bannov A.G., Lopatin S.A., Zagoruiko A.N. Glass fiber supports modified by layers of silica and carbon nanofibers// Catalysis for Sustainable Energy. –4. –2017. –pp. 1–6.

Бактибаева Д., Камалдинова М.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СЕРЫ ГУДРОНА ПАВЛОДАРСКОГО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА

*Ш.А.Отеули, Е.К.Онгарбаев, С.Б.Нуржанова,
Г.К.Малдыбаев, Е. Тилеуберди*

КазНУ им. аль-Фараби, РГП «Институт проблем горения», ТОО «Енертек»

Развитие и внедрение в нефтеперерабатывающую промышленность недорогих и эффективных процессов углубленной и глубокой переработки нефти и нефтяных остатков очень актуально для Казахстана и мировой нефтяной промышленности.

Непреодолимым до сих пор технологическим барьером для глубокой и безостаточной переработки являются проблемы, связанные с повышенным содержанием в нефтях и нефтяных остатках металлов, серы, являющихся необратимыми ядами для катализаторов, корродирующие оборудование. Металлы представлены в основном ванадием и никелем, которые находятся в виде металлоорганических соединений непорфиринового характера, а меньшая их часть – в виде металлопорфириновых комплексов (25 % от общего содержания металлов в остатке). В высокосернистых остатках порфирины представлены в основном комплексами с ванадием, в малосернистых – с никелем. Термическая устойчивость свободных порфиринов сравнительно умеренная, однако с введением в их молекулу металла она возрастает, что требует более высокую температуру для их разрушения.

В настоящее время все больший удельный вес в топливном балансе страны занимают сернистые и высокосернистые нефти, остатки переработки которых являются источником получения нефтяного кокса. Несмотря на то, что сернистый кокс находит самостоятельное применение в качестве сульфидирующей добавки к каменноугольной шихте, наиболее ценным является кокс с содержанием серы менее 1,5 мас. %. Стандартным методом снижения содержания серы в коксе является метод прокалики. Большинство производителей нефтяного кокса не имеют достаточных прокалочных мощностей и вынуждены продавать кокс с высоким содержанием серы по низким ценам. Это связано с тем, что основная масса кокса с содержанием серы от 2 % не пригодна для электродной и малоприспособна для алюминиевой отрасли. Сжигание коксов с высоким содержанием серы в качестве топлива наносит ущерб экологии.

Поэтому разработка путей обессеривания, а также демеетализации нефтяного сырья для получения качественных малосернистых коксов является актуальной задачей.

Данная работа направлена на демеетализацию и обессеривание сырья замедленного коксования - гудрона, позволяющий получить кокс с низким содержанием металлов и серы в присутствии расщепляющего модифицированного наноразмерного порошка из редких и редкоземельных металлов химического адсорбента.

Объектом исследования является гудрон – сырье установки замедленного коксования ТОО «Павлодарский нефтехимический завод». Гудрон представляет собой вязкая малоподвижная жидкость, массовая доля воды - до 0,1 мас.%, зольность - 0,02 мас.%, коксуемость - 14 мас.%, плотность при 20°C - 0,981 кг/м³, температура начала кипения 380 °C.

Установка демеетализации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков состоит из сырьевой емкости объемом 10 л, перемешивающего устройства, печи нагрева, перекачивающих насосов, двухсекционного реактора объемом 1,2 л для наполнения адсорбентом и продуктового резервуара объемом 10 л.

Процесс демеетализации заключается в кратковременном контакте в двухсекционном реакторе трубчатого типа при 300-360 °C разогретого тяжёлого остатка (гудрона) с адсорбентом. В результате контактирования сырья с горячим адсорбентом образуются углеводородные пары, которые в смеси с водяным паром транспортируют в газоотводную линию. За время прохождения по первой секции трубы протекают различные реакции превращения: лёгкая конверсия, демеетализация и частичное обессеривание. Вторая секция реактора вместе с модифицированным адсорбентом комбинировалась наноуглеродным материалом для усиления процесса обессеривания.

В процессе демеетализации и обессеривания гудрона на укрупненной лабораторной установке отработаны следующие технологические режимы: температура в реакторе от 300 до 360 °C, продолжительность обработки 3 ч, расход сырья от 2000 до 5000 мл/ч, объемная скорость подачи адсорбента 1-3 ч⁻¹.

Процесс демеетализации и обессеривания проводился в присутствии цеолитного адсорбента, содержащего нанопорошок редких металлов, полученный с помощью золь-гель синтеза при различной температуре и времени продолжительности. В соответствии со схемой общего строения нефтяной дисперсной системы и взаимного перехода смолисто-асфальтеновых компонентов друг в друга можно предположить, что в процессах термической деасфальтизации и демеетализации в нефти происходит разрушение надмолекулярных структур (металло-, серосодержащие нефтяные комплексы), их последующая адсорбция на химических адсорбентах.

В работе в качестве носителя для изготовления испытуемых образцов адсорбентов был использован цеолитный катализатор (производства Новосибирского завода химических концентратов, срок службы 5 лет), который был модифицирован синтезированным наноструктурным ванадийсодержащим гелем, способствующий формированию развитой структуры каталитической массы, т.е. увеличению пор. Полученный пентаоксид ванадия, используемый в дальнейшем для

синтеза ванадиевого геля, обладает сложной кристаллической структурой и являются совокупностью большого числа отдельных агломератов.

Образцы носителя (цеолита) и активной фазы подвергали сушке при 150 °С. Затем цеолитную массу пропитывали свежеполученным ванадийсодержащим гелем в присутствии оксонитрата алюминия в качестве закрепителя, вновь сушили и на последнем этапе полученную смесь прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 500 °С в течение 2 ч. Образец мелкопористого адсорбента получен пропиткой ванадийсодержащим гелем, прошедший процесс «старения» в течение 100 ч. Импрегнированный адсорбент широкопористый, с усиленным обессеривающим эффектом был получен механическим смешением модифицированного адсорбента и наноглеродного сорбента (синтезирован из углеродсодержащей фазы черных сланцев). Наноглеродный сорбент также адсорбирует в себя серосодержащие компоненты.

Процесс импрегнирования проводили в вибрационной мельнице КМ-1 в течение 4 ч, затем полученную смесь прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 500 °С в течение 2 ч. Этот адсорбент с наночастицами углерода, имеющие свойства поглотительной способности предназначен для усиления процесса десульфуризации.

Как видно из таблицы 1, степень извлечения ванадия практически не зависит от температуры процесса и составляет 90-92 %. В отличие от ванадия степень удаления никеля и железа меняется в широком диапазоне – для никеля от 57,2 до 71,6 %, для железа – от 35,2 до 69,1 %. Максимальная степень извлечения обоих металлов наблюдается при температуре 340 °С и объемной скорости подачи сырья 3 ч⁻¹. Относительно можно утверждать о том, что высокая степень извлечения ванадия также наблюдается при данной температуре. Содержание серы в составе гудрона после обессеривания снижается от 1,97 до 1,36 %, что происходит при температуре 360 °С. В целом, результаты анализа гудрона после процесса деметаллизации и обессеривания в присутствии цеолитного адсорбента, содержащего нанопорошок редких металлов, при различной температуре и объемной скорости подачи показали, что степень извлечения ванадия, никеля и железа в среднем составляет 90, 70 и 60 % соответственно, а содержание серы снизилось с 2,0 до 1,4 %.

В таблице 2 представлены значения содержания металлов и серы в гудроне при различной температуре и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹. При этом содержание металлов и серы в исходной пробе гудрона отличается от таких значений в пробе в таблице 1. Как видно из таблицы, здесь также степень удаления ванадия практически не зависит от температуры и составляет 90 %, для никеля колеблется от 60 до 71 %, железа – от 52 до 70 %. При данной объемной скорости подачи сырья оптимальной температурой можно считать 320 °С, когда наблюдается максимальное снижение содержания серы с 2,4 до 1,24 % и относительно максимальная степень удаления металлов.

Таблица 1 - Содержание металлов и серы в гудроне до и после деметаллизации и обессеривания при различной температуре и объемной скорости подачи сырья

Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Содержание металлов, мг/кг			Содержание серы, %	Степень удаления металлов, %		
	Ванадий	Никель	Железо		Ванадий	Никель	Железо
Гудрон	200,1	64,0	54,0	1,97	-	-	-
T = 300 °C							
1	16,62	21,5	20,6	1,49	91,7	66,4	61,8
2	16,46	27,4	20,8	1,65	91,8	57,2	61,5
3	20,2	24,7	35,0	1,52	90,0	61,4	35,2
T = 320 °C							
1	17,2	19,3	20,6	1,6	91,4	69,8	61,8
2	14,9	26,5	23,5	1,48	92,5	58,6	56,5
3	18,3	23,4	21,1	1,8	90,8	63,4	60,9
T = 340 °C							
1	17,69	24,3	21,1	1,72	91,1	62,0	60,9
2	16,1	22,0	19,4	1,67	92,0	65,6	64,1
3	17,4	18,2	16,7	1,7	91,3	71,6	69,1
T = 360 °C							
1	17,0	21,6	29,6	1,36	91,5	66,2	45,2
2	17,7	23,0	29,7	1,56	91,1	64,1	45,0
3	20,3	26,6	20,1	1,4	89,8	58,4	62,8

Таблица 2 - Содержание металлов и серы в гудроне до и после деметаллизации и обессеривания при различной температуре и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹

Температура, °С	Содержание металлов, мг/кг			Содержание серы, %	Степень удаления металлов, %		
	Ванадий	Никель	Железо		Ванадий	Никель	Железо
Гудрон	167,6	68,8	51,1	2,4	-	-	-
300	16,5	27,8	21,0	1,7	90,1	59,6	58,9
320	17,7	23,0	15,0	1,24	89,4	66,6	70,6
340	15,25	25,6	24,3	1,4	90,9	62,8	52,4
360	16,0	19,6	17,6	1,26	90,4	71,5	65,5

Таким образом, проведен процесс деметаллизации и обессеривания гудрона ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» в присутствии цеолитного адсорбента, содержащего нанопорошок редких металлов, при температуре 300-360°С, продолжительности процесса 3 ч и объемной скорости подачи сырья 1-3 ч⁻¹. В результате процесса степень извлечения ванадия, никеля и железа составила 90%, 70% и 60% соответственно, а содержание серы снизилось с 2,4 до 1,45 %.

Работа проведена в рамках научного проекта грантового финансирования на 2018-2020 гг. № АР05130830 «Разработка технологии деметаллизации и обессеривания тяжелых нефтяных остатков с получением кокса».

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

*Каирбеков Ж.К., Мухамбетжанова А.У., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
Московский горный институт НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия
nazym2011@inbox.ru*

Для производства высококачественных химических продуктов из коксохимического сырья (сырой бензол, нафталиновые и др. фракции смолы) эффективным техническим решением является применение процессов высокотемпературной гидрогенизации (гидродеалкилирования), так как эти процессы позволяют получать из такого вида сырья высококачественный бензол для синтеза, нафталин и др. продукты с высоким выходом от потенциала и приемлемыми технико-экономическими показателями.

При высокотемпературной гидрогенизации под давлением до 5,0 МПа с катализаторами (550-600°С) или без катализаторов – термический процесс (650-700°С), протекают две основные реакции превращения углеводородов – деструкция парафиновых и нафтеновых углеводородов в газы С₁-С₄ и деалкилирование ароматических углеводородов. В результате в составе жидких продуктов сохраняются в основном бензол, нафталин и их гомологи, выделение которых методом четкой ректификации не вызывает затруднений. Кроме того, за счет деалкилирования выход их значительно возрастает в зависимости от потенциального содержания в сырье.

Нами были проведены опыты по высокотемпературной гидрогенизации ароматизированного экстракта в присутствии промышленного Al-Co-Mo катализатора под давлением водорода 4,0 МПа, 550°С, объемной скорости 0,5 кг/л·ч, соотношение Н₂:сырье =12:1 (моль) и продолжительности 1 ч. Результаты каталитической гидрогенизации экстракта (содержание ароматических углеводородов 75%) приведены в таблице 1.

Установлено, что при подаче водяного пара (20% от сырья) уменьшается превращение сырья. Содержание остатка с т. кип. выше 230°С увеличивается с 25,4 до 35,9 %. Полученные гидрогенизаты (табл.1) существенно отличаются по своим показателям. Особенно это относится к фракциям с т. кип. выше 230°С, которые более ароматизированы в случае гидрогенизации с добавками водяного пара. Наконец, в присутствии водяного пара наблюдается более глубокое обессеривание исходного сырья.

Таблица 1 - Результаты каталитической гидрогенизации экстракта (содержание ароматических углеводородов 72 %) Условия: 4,0 МПа; 560°C; объемная скорость 0,5 кг/л·ч; H₂:сырье = 12:1 (моль), промышленный Al-Co-Mo катализатор

Показатели	Экстракт	Без водяного пара	Добавка 20% водяного пара
Выход, мас.% от сырья, в том числе:			
фракций с т.кип. до 200°C	-	22,2	20,2
200-230°C	-	15,2	14,4
>230°C	100,0	25,4	35,9
гидрогенизата	-	67,7	74,9
Характеристика фракций с т.кип. 200-230°C			
Плотность, ρ ₄ ²⁰	0,9360	0,9294	0,9184
Элементный состав, мас. %:			
C	89,11	92,00	91,50
H	10,50	8,6	9,60
S	0,37	0,12	0,08
Коксообразование, мас. % от сырья		0,32	0,24
Содержание нафталина во фракции, мас. %: с т.кип.200-230°C,	-	60,4	57,2
Характеристика фракций с т.кип. >230°C			
Плотность, ρ ₄ ²⁰	-	1,0042	0,9764
Элементный состав, мас. %:			
C	-	92,70	90,90
H	-	8,01	9,65
S	-	0,15	0,05
Фракционный состав, об. %:			
н. кип., °C	-	242	244
10% выкипает при температуре	-	245	251
20% -"-	-	252	254
50% -"-	-	257	259
80% -"-	-	282	281
90% -"-	-	316	299
95% -"-	-	346	319
95,7% -"-	-	349	320

В результате проведенных экспериментов установлена положительная роль водяного пара в отношении тормозящего влияния на реакции, сопровождающиеся образованием высокомолекулярных соединений, являющихся источником углистых отложений.

Работа выполнена по проекту AP05132699 «Гидрогенизационная переработка дистиллятных фракций каменноугольной смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения для получения бессернистого нафталина, бензола и тетралина».

Список использованных литератур

1. Коробчанский В.И. Разработка и исследование способов получения бензола для синтезов // Кокс и химия.- 1996. - №.4.- С.33-37.

2. Рохина Е.Ф., Шевченко Г.Г., Рохин А.В., Латышев В.П. Гидрогенизационная переработка угольных смол – способ получения сырья для химической промышленности // Российская конф. (с международным участием) “Глубокая переработка твердого ископаемого топлива – стратегия России в XXI веке”: Тез. докл., Звенигород.- Изд. МГУИЭ.- 2007.- С.72.
3. Кричко А.А., Скворцов Д.В., Советова Л.С., Филиппов Б.С. Применение гидрогенизационных процессов в технологии переработки коксохимических продуктов // Тр. ИГИ.- т.ХХIII.- вып.4.-1968.-С.172-182.

АНАЛИЗ ГРУППОВОГО СОСТАВА ФРАКЦИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сабитова А.Н., Абдукаримова А.Б., Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
nazym2011@inbox.ru

К перспективным и приоритетным направлениям нефте- и углехимии относится производство на основе природного органического сырья продуктов топливного и химического назначения. Так, каменноугольную смолу можно считать альтернативным источником получения таких ценных товарных продуктов как синтетическое жидкое топливо, красители, лаки, удобрения, взрывчатые и фармацевтические вещества, пластические массы, пропитывающие и связывающие пеки, углеродные электродные и графитовые изделия и т.д. [1-7].

Каменноугольная смола, являясь продуктом глубокого термического превращения первичных продуктов пиролиза топлива, состоит из термодинамически наиболее стабильных соединений. Поэтому смолы содержат лишь незначительные количества парафиновых и циклоалкановых углеводородов, а также ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями. Небольшо в каменноугольных смолах и содержание соединений с функциональными группами, в частности фенолов.

Главными компонентами каменноугольной смолы являются ароматические, гетероциклические, а также серу-, кислород- и азотсодержащие углеводороды. В незначительных количествах содержатся парафиновые, циклоалкановые и алкилароматические соединения. Наибольшую ценность смолы представляют индивидуальные фенолы, крезолы, нафталин, антрацен, пиридиновые основания, а также каменноугольный пек – оста-ток после дистилляции масляных фракций [2].

Объектам исследования являются первичная смола (АО“Сары Арка Спецкокс”, г. Караганда, Республика Казахстан), полученная путем полукоксования каменного угля Шубаркольского месторождения.

Характеристика первичной смолы, полученной путем полукоксования каменного угля Шубаркольского месторождения приведены на таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические показатели коксохимической смолы

Показатель	Значение показателя
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1,071
Массовая доля воды%	3,40
Массовая доля веществ нерастворимых в толуоле, %	1,30
Массовая доля веществ нерастворимых в хинолине, %	0,20
Зольность, %	0,11
Фракционный состав, мас. %:	
н. кип.	130
выкипает до 180 °С	2,4
180-330 °С	19,0
выше 330 °С+потери	78,6

Как показано в табл. 1, каменноугольная смола выкипает в широких пределах температуры. Как видно из таблицы 2, выход фракций температурой кипения до 180°С в составе смолы составляет 2,4 масс.%, выход фракций температурой кипения 180-330 °С составляет 19,0 масс.% и выше 330 °С составляет 78,6 масс.%. В составе каменноугольной смолы содержание воды составляет 3,4 % и зольных элементов 0,11 %.

Элементный состав продуктов приведен в таблице 2.

Таблица 2 - Элементный состав коксохимической смолы

Показатель	Значение показателя
Элементный состав, мас. %:	
C	91,11
H	5,50
S	0,35
N	1,46
O (по разности)	1,58

Элементный состав каменноугольного смолы, отличается более высоким содержанием углерода 91,11 %, низким содержанием других элементов: водорода 5,50 %; азота 1,46 %, серы 0,35 %, кислорода 1,58%, чем это имеет место в нефтепродуктах.

Каменноугольная (коксохимическая) смола, состоящая в основном из конденсированных ароматических углеводов и др. высокомолекулярных соединений относится к трудноперерабатываемому сырью. Численное количество углеводов коксохимической смолы приведено на таблице 3.

Таблица 3 - Численное количество углеводов коксохимической смолы

Название идентифицированных веществ	Концентрация веществ, %
Фенол	2,373
Метилфенолы(крезолы)	7,69
этилфенолы	2,673
Азулен	0,763
пирокатехин	6,41
метилнафталины	2,091
2,3-дигидро-1Н-инден-5-ол	0,467
2,3-дигидрокситолуол	0,257
4-этил-1,3-дигидроксибензол	6,92
Тетрадекан	0,779
2-метилпентилбензол	0,217
Пентадекан	0,426
нафтол	0,573
цетан	0,482
метилнафтолы	1,205
Тридекан	0,888
1-тетрадецен	0,300
Октадекан	0,21
Гексадекан	0,790
Эйкозан	1,066
Генекозан	1,434
Флуорантен (стандарт)	0,800
Гептадекан	0,896
Циклопентадекан	0,888
Насыщенные углеводороды	1,426

Как показано в таблице, методом газовой хромат-масс-спектрометрии было выявлено 82 веществ в составе коксохимической смолы: крезолы 7,69% и пирокатехин 6,41%, фенолы 2,373%, этилфенолы 2,673%, метилнафталины 2,091%, Насыщенные углеводороды 1,426%, нафтол 0,573%. В составе каменноугольной смолы присутствуют алкизамещенные гомологи бензола 6,92%, нафталина 2,091%, дифенила, индена 0,467%, антрацена, флуорена, фенантрена, флуорантена 0,8%, пирена, хризена, перилена, бензпирена, пирена, коронена, а также их голоядерные аналоги. Кроме углеводов в смоле присутствуют азотсодержащие соединения с пиррольными и пиридиновыми кольцами, соединения кислорода (фенолы, нафтолы, фураны), соединения серы (тиофены, сульфиды).

Таким образом, использование метода группового химического анализа позволило разделить сложную, многокомпонентную смесь углеводов и гетероатомных компонентов смолы, на фракции индивидуальных соединений с близкими химическими свойствами. Полученные данные о составе групповых фракций подтверждают необходимость использования каменноугольной коксохимической смолы в качестве сырьевого источника получения ценных ароматических углеводов, их смесей и

товарных продуктов на их основе. Вместе с тем, для улучшения их качества, а также увеличения выхода наиболее ценных компонентов, целесообразно использование по возможности селективных методов предварительной обработки исходной КУС, позволяющих не только сохранить уникальные технологические свойства смолы, но и достигнуть значительного снижения ее токсичности и канцерогенности.

Работа выполнена по проекту АР05132699 «Гидрогенизационная переработка дистиллятных фракций каменноугольной смолы полукоксования угля Шубаркольского месторождения для получения бессернистого нафталина, бензола и тетралина».

Список использованных литератур

1. Литвиненко М. С. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов / М. С. Литвиненко, И. М. Носалевич. - Харьков: Гос. науч.- тех. изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1962. – 278 с.
2. Макаров Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Г. Д. Харлампович – М.: Химия, 1986. – 312 с.
3. Свентославский В. В. Физическая химия каменноугольной смолы – М.: ИЛ, 1958. – 370 с.
4. Глузман Л. Д. Лабораторный контроль коксохимического производства. / Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. - Харьков: Гос. науч.- тех. изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1957. – С. 416-462.
5. Камнева А. И. Лабораторный практикум по химии топлива / А. И. Камнева, Ю. Г. Королев. – М.: Типография МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1968. – 124 с.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Практическое руководство. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
7. С.А. Семенова, О.М. Гаврилюк, Ю.Ф. Патраков Анализ компонентного состава групповых фракций каменноугольной коксохимической смолы/Химическая технология №2, 2016. С. 135-139

МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕАКТОРНОГО БЛОКА УСТАНОВКИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА С ЦЕЛЬЮ ИСКЛЮЧЕНИЯ КОКСОВАНИЯ ЛИНИИ КАТАЛИЗАТОРНОЙ СМЕСЬЮ

*Анаев А.Б., Несмеянова Р.М.
ПГУ им.С.Торайгырова, г.Павлодар*

Широкая потребность в продуктах полипропилена последнее десятилетия привела к интенсивному росту в нефтехимической промышленности. В процессе производства полипропилена получают продукты, которые имеют важнейшие значения в развитии всех отраслей народного хозяйства. На данный момент существуют две проблемы коксования линий, и посвященная поиску улучшения работы катализаторных линий.

В процессе эксплуатации происходит постепенное уменьшение пропускной способности в катализаторной линии. Уменьшение пропускной способности ведет к резкому снижению эффективности работы катализаторной линии. Коксование в катализаторных линиях приводит к ухудшению качества введений технологического режима.

Разработка технологической схемы реакторного блока установки производства полипропилена, предусматривающей исключение коксования линий катализаторной смесью.

Целью работы является разработка технологической схемы реакторного блока установки производства полипропилена, предусматривающей исключение коксования линий катализаторной смесью.

Модернизированная установка будет иметь возможность безостановочной работы производства, что повлечет за собой увеличение прибыли и безопасность её эксплуатации определяет актуальность темы.

Установка производства полипропилена предназначена для получения порошкового изотактического полипропилена среднего давления из жидкого пропилена. Полимеризация пропилена протекает непрерывно в две стадии: в жидкой фазе в реакторах с мешалками, а также в газовой фазе горизонтального реактора, в присутствии катализаторного комплекса Циглера-Натты, внешнего донора и агента передачи цепи.

Установка производства полипропилена спроектирована Цзыбоской нефтехимической проектной компанией с ограниченной ответственностью «Хай Чен», КНР; реконструирована международной инженерной компанией «БейджинХуафуИнженеринг», КНР.

Проектная производительность установки – 70000 тонн полипропилена в год.

Число часов работы установки в год – 7200.

Год ввода в эксплуатацию – 2015-ый.

Сырьевой и рекуперационный пропилен с водородом смешиваются с компонентами катализаторного комплекса (DJD-Z, TEAL, OFS) в реакторе предварительной полимеризации D-3200/A-C. Три параллельно расположенных автоклава с мешалками, теплообменной рубашкой и внутренними змеевиками, внутренним диаметром 800 мм, высотой 1700 мм и объемом 0,98 м³ каждый. Реакторы D-3200/A-C снабжены охлаждающей рубашкой и змеевиком для отвода тепла. В реакторах D-3200/A-C происходит смешение компонентов катализаторного комплекса и предварительная стадия реакции полимеризации при температуре 30°C и давлении 3,4 МПа. Из реакторов предварительной полимеризации D-3200/A-C реакционная масса поступает в реакторы жидкофазной полимеризации D-3201/A-C, которые представляют собой три параллельно включенных автоклава с мешалками, теплообменными рубашками и внутренними змеевиками, внутренним диаметром 2000 мм, высотой 4260 мм и объемом 12,3 м³ каждый.

Для проведения процесса полимеризации в жидкой фазе в реакторах D-3201/A-C поддерживается постоянная температура 70°C, давление 3,0-3,6 МПа и уровень 20-50%. Внутри реакторов часть пропилена переходит в полипропилен, а другая часть остается в жидком состоянии в качестве растворителя. Концентрация суспензии поддерживается добавлением порций реакционной смеси из реакторов D-3200/A-C, а также клапанами отгрузки суспензии полипропилена в горизонтальный реактор D-3203.

Реакционная масса с полипропиленом из реакторов D-3201/A-C по двум линиям поступает в горизонтальный реактор D-3203 цилиндрический аппарат с мешалкой и охлаждающей рубашкой диаметром 2350 мм, длиной 9000 мм, объемом 37,0 м³, в котором происходит полимеризация в газовой фазе. Основным признаком протекания реакции полимеризации в горизонтальном реакторе является изменение токовой нагрузки мешалки, которая регистрируется в пределах 12 – 28А. Объем полипропилена внутри реактора контролируется частотой открытия клапанов выгрузки на блок дезактивации полипропилена.

Эффективная и длительная работа катализаторной линии напрямую зависит от своевременной прочистки. Но если неприятная ситуация уже случилась, то есть закоксувалась линия, это будет заметно сразу: замедления реакции, по закрытию клапанов холодной воды. Коксования линии может привести к нехорошим последствиям, вплоть до того, что может остановиться установка на аварийный ремонт. Поэтому вовремя прочищать катализаторные линии нужно обязательно, эти работы принесут к правильному введению режима.

В первую очередь необходимо понимать, что представляет в коксовании линии катализаторной смесь, и какой существует действенный способ его устранения. Со временем на стенках трубы могут образоваться отложения катализатором. Так как внутренняя поверхность трубы подвергается механическим повреждениям, на ней могут появиться царапины. Они тормозят потоки катализаторной смеси, кроме того в них может задерживаться мелкие частицы катализатора. Из-за накопившихся катализатора, внутренний диаметральный размер трубы сильно уменьшается. Он может стать меньше даже на 1 см, что ведет к снижению эффективности и сбоям в рабочем процессе. Поэтому своевременное очищение в коксовании линии катализаторной смесью является необходимым.

В первом случае это коксования линий подачи катализатора (DjD-z). В основном это происходит из-за отключения электроэнергии и по неисправности насоса подачи пропилена в предреактор. При отключении насоса, из предреактора обратным давлением давит общую катализаторную смесь в линию. После чего катализаторная смесь остается неподвижен и преобразуется в коксование линий.

Во втором случае, в реакторе осуществляется процесс полимеризации, выгружаемая линия находится в середине реактора, из за чего не происходит полная выгрузка смеси.

На данный момент существуют две проблемы коксования линий, и посвященная поиску улучшения работы катализаторных линий.

Как отметили ранее это коксования линий подачи катализатора (DjD-z). При отключении электроэнергии и при неисправном насосе происходит подача пропилена в предреактор. При отключении насоса, из предреактора обратным давлением давит общую катализаторную смесь в линию. После чего катализаторная смесь остается неподвижен и преобразуется в коксование линий. Для исключения коксования линий нужно установить обратный клапан на предреакторе на линий DjD-z.

Во вторых, в реакторе осуществляется процесс полимеризации, выгружаемая линия находится в середине реактора, из за чего не происходит полная выгрузка смеси. Для этого предлагаем установить линию выгрузки под дно реактора, где будет происходить интенсивная выгрузка полной смеси.

Для решения этих вопросов необходимо усовершенствование существующих и разработке более эффективных схем катализаторных линий, создание новых перспективных типов контактных устройств, действующего технологического оборудования.

Надо отметить, что одновременно с добавлением дополнительных линий повысится и уровень безопасности и надежности работы оборудования, возрастет степень автоматизации технологических процессов.

В заключении хочется отметить, в целом такая модернизация позволит уменьшить потери катализатора в непрерывном процессе, наладить бесперебойную работу оборудования реакторного блока, а также, повысить выход, качество и экологичность производимой на заводе продукции и обеспечить безопасность эксплуатации производства.

Список использованной литературы

1. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. –А.А. СПб.: Недра, 2009. –832 с.
2. Сериков Т.П. Перспективные технологии переработки нефтей Казахстана. – Алматы: Ғылым, 2001.–276 с.
3. Государственная Программа индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2015 - 2019 годы
4. Глаголева О.Ф., Капустин В.М. и др. Технология переработки нефти. Ч.1. –М.: Колосс, 2005. –630 с.
5. Технологический регламент установки производства полипропилена TP-04-03-17 ТОО «Компания Нефтехим LTD»
6. Сериков Т.Т., Серикова З.Ф., Оразбаев К.Н. Современное состояние технологий переработки нефтей Казахстана. – Атырау: Ер Тестік, 2008.–206 с.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ИЗ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Жанабаева Л.С., Мырзақан С.А., Абилкаирова А.Н., Жакирова Н.Қ.
Казахский Национальный университет им.Аль – Фараби
Lau.zhanabaeva@gmail.com

Гетерополикислотами (ГПК) называют соединения протона с комплексным анионом неорганических полиоксометаллатов- молибденовых, вольфрамовых, реже ванадиевых и др. Применение гетерополикислот в качестве модификаторов гетерогенных катализаторов в катализе связано с их уникальными физико-химическими свойствами, которые открывают большие потенциальные возможности для приготовления катализаторов с регулируемой кислотностью, дисперсностью металла-модификатора, повышенной термостабильностью[1-2].

ГПК являются сильными брэнстедовскими кислотами и превосходят по силе многие минеральные кислоты. ГПК имеют более сильные кислотные центры, чем цеолиты и аморфные алюмосиликаты. Кислотность твердых ГПК близка по кислотности к сверхкислотам. Это определяет перспективность их использования в качестве кислотных гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Соответствующие соли называют гетерополисоединениями (ГПС). Структура некоторых гетерополианионов (ГПА) хорошо изучена. Это анионы Кеггина ($\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$), Линдквиста (XM_6O_{24}), Во (XM_9O_{42}), Даусона ($\text{XM}_{18}\text{O}_{62}$), где $\text{M} = \text{Mo(VI)}$ или W(VI) , а X - атом-комплексобразователь или гетероатом P(V) , As(V) , Si(IV) , Ti(IV) , Ce(IV) .

ГПК вольфрамового PW_{12} -ГПК ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или молибденового PMo_{12} -ГПК ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) рядов хорошо изучены. В Кеггиновском анионе $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, например, атом вольфрама расположен в центре кислородного октаэдра. Атом фосфора окружен 12 WO_6 –октаэдрами, образуя PO_4 тетраэдр. Эта структура сохраняется в концентрированных растворах гетерополисоединений даже после потери нескольких атомов кислорода. В связи с этим ГПС обладают, подобно цеолитам, высокой адсорбционной способностью. Например, полярные молекулы, такие как вода и спирты, легко проникают внутрь пор ГПК и выходят из объема катализатора, расширяя и сжимая расстояния между кеггиновскими анионами, тогда как неполярные молекулы (например, углеводороды) не дают такого эффекта. Эта модель позволяет успешно объяснять характерное поведение ГПС, например, высокую каталитическую активность при низких температурах, Кеггиновская структура обладает достаточно высокой прочностью.

Гетерополикислоты могут быть нанесены на поверхность таких носителей, как SiO_2 , TiO_2 . Основные носители- Al_2O_3 , MgO - стремятся разложить ГПК.

Твердые гетерополикислоты, в том числе и нанесенные, используют как катализаторы в алкилировании ароматических соединений, гидратации олефинов и в других реакциях кислотного

типа. Еще шире их применение в реакциях, где необходимо сочетать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства катализатора.

Нами для перевода парафинов в длинноцепные α -олефины разрабатывали катализаторы их крекинга. Были синтезированы катализаторы крекинга путем модифицирования ГПК на промышленный γ - Al_2O_3 (насыпная плотность $0,42 \text{ г/см}^3$).

Обработку ГПК проводили для усиления силы кислых центров, на которых идет реакция крекинга. С этой целью приготовлены новые катализаторы крекинга модифицированием промышленного оксида алюминия, гетерополиокислотами молибденового и вольфрамового рядов: PMo_{12} -ГПК/ Al_2O_3 и PW_{12} -ГПК/ Al_2O_3 . ГПК на поверхность нанесены в количестве от 1 до 10% методом пропитки по известной методике. Исходные компоненты PMo_{12} -ГПК и PW_{12} -ГПК синтезированы нами из расчетов исходных солей $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

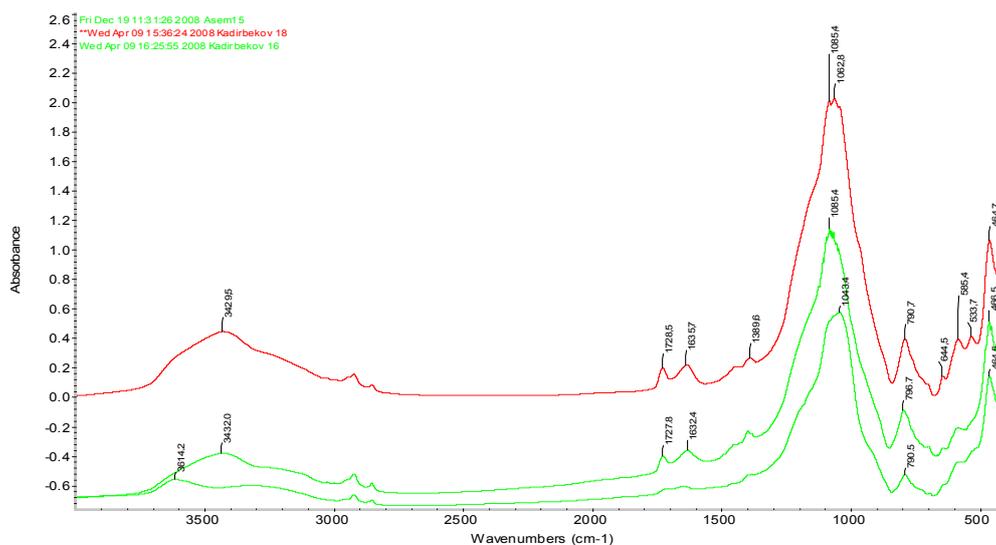
Изменения в структуре и фазовом составе поверхности катализатора исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа[3].

На рисунках 1 и 2 приведены ИК-спектры 1) исходной молибденовой гетерополиокислоты - PMo_{12} -ГПК, 2) исходного кислотоактивированного образца природного цеолита Шанханайского месторождения (ЦШМ) – НКЛ-1, 3) модифицированной молибденовой гетерополиокислотой PMo_{12} -ГПК исходного кислотоактивированного образца природного цеолита - PMo_{12} -ГПК/НКЛ, 4) модифицированной вольфрамовой гетерополиокислотой PW_{12} -ГПК исходного кислотоактивированного образца природного цеолита - PW_{12} -ГПК/НКЛ.

ИК-спектры (рисунки 1 и 2 PMo_{12} -ГПК и PW_{12} -ГПК представлены следующими основными полосами поглощения: $510, 594, 789, 867, 962, 1065, 1400, 1618, 2850, 2925, 3210, 3419 \text{ см}^{-1}$, которые характерны для соединения состава $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно (рисунки 1,а и 2,а).

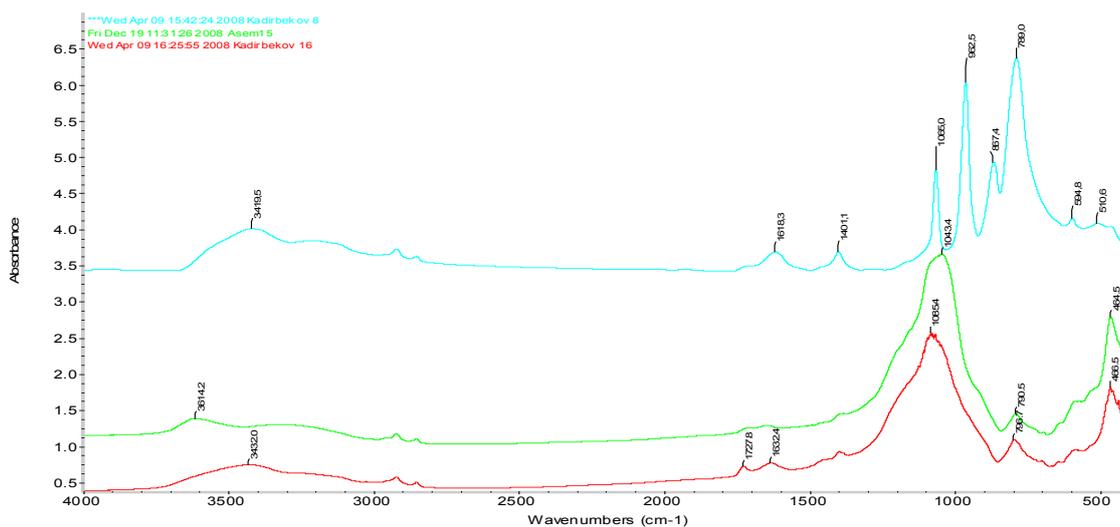
Результаты исследования образцов НКЛ-1, PMo_{12} -ГПК/НКЛ-1 а также PW_{12} -ГПК/НКЛ-1 методом ИК-спектроскопии и их сравнительный анализ показывают, что в их спектрах присутствуют характеристические полосы поглощения цеолита типа клиноптиллолита в области $465, 615, 780, 1060, 1635, 3460 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах кислото активированного образца ЦШМ эти полосы поглощения проявляются очень отчетливо (рисунки 1,б,в и 2,б,в), т.е. при декатионировании и деалюминировании природный цеолит сохраняет свою кристаллическую структуру.

Как видно из рисунков 1, модифицирование ГПК кислото-активированного образца ЦШМ неоднозначно проявляются на ИК-спектрах полученных катализаторов. Например, при внесении PMo_{12} -ГПК в состав цеолита на ИК-спектрах катализатора наблюдаются сдвиг некоторых полос поглощения характерных для цеолитов и появление новых полос. Так, наблюдается сдвиг полосы в области 1060 см^{-1} до 1097 см^{-1} и 1108 см^{-1} . Полоса поглощения 780 см^{-1} исчезает, а в области 800 см^{-1} появляется новая полоса, которая характерна валентным колебаниям Si-O-связи.



а) ИК-спектры исходной вольфрамовой гетерополиокислоты - PW_{12} -ГПК ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), б) ИК-спектры образца НКЛ-1, в) ИК-спектры катализатора 10% PW_{12} -ГПК / Al_2O_3

Рисунок 1 – ИК-спектры катализатора 10% PW_{12} -ГПК/ Al_2O_3 и его компонентов



а) ИК-спектры исходной молибденовой гетерополикислоты - PMo_{12} -ГПК ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), б) ИК-спектры образца НКЛ-1, в) ИК-спектры катализатора 10% PMo_{12} -ГПК/ Al_2O_3

Рисунок 2 – ИК-спектры катализатора 10% PMo_{12} -ГПК/ Al_2O_3 и его компонентов

Данный факт свидетельствует об образовании связи ГПК с цеолитом. Учитывая сдвиг полосы в области 1065 до 1100 cm^{-1} можно заключить, что в структуре цеолита разрываются Al-O-Si- связи и образуются Si-O-Si- связи, алюминий переходит в ионообменное положение. На деалюминирование каркаса клиноптилолита также указывает появление и рост по интенсивности плеча при 1210 cm^{-1} на ИК-спектрах этого образца относящееся к ассиметричным валентным колебаниям концевых групп Si-O. Однако, полного разрушения кристаллического каркаса цеолита не происходит, наблюдаем только частичную его аморфизацию.

Рентгенограммы образцов также свидетельствуют об изменении в структуре природного цеолита при модифицировании его ГПК (рисунок 3). Так, отчетливо выявлено уменьшение интенсивности одного из основных и исчезновение несколько характерных для минерала клиноптилолита рефлексов на рентгенограммах образцов 10% PMo_{12} -ГПК/НКЛ-1 и 10% PW_{12} -ГПК/НКЛ-1, что по-видимому, связано с частичной аморфизацией структуры и изменением катионного состава поверхности цеолита.

D:\EDAX32\IMG\USR\VZ\GUESTS\kayrat\081120\p_hpa\43 1.s

Label A: 43 1

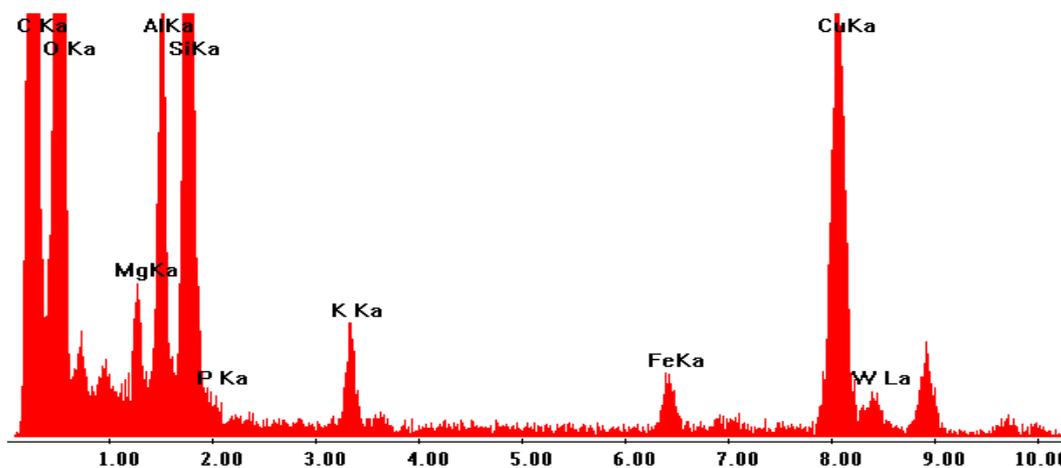


Рисунок 3– Рентгеновские спектры поверхности катализатора PW_{12} -ГПК /НКЛ-1 полученные на EDAX-спектрометре.

Для исследования каталитической способности приготовленных катализаторов в процессе крекинга твердого парафина приготовлены новые катализаторы крекинга модифицированием природного цеолита, а также промышленного оксида алюминия, гетерополикислотами молибденового и вольфрамового рядов: PMo_{12} -ГПК/НЦШМ, PMo_{12} -ГПК/ Al_2O_3 , PW_{12} -ГПК/НЦШМ и PW_{12} -ГПК/ Al_2O_3 ; изучены их каталитические способности в процессе крекинга твердого парафина в интервале температур 450 - 600⁰С.

Изучены каталитические способности модифицированных гетерополикислотами 12 молибденового и вольфрамового рядов образцов природного цеолита и промышленного оксида алюминия: PMo_{12} -ГПК/НКл-1, PMo_{12} -ГПК/ Al_2O_3 , PW_{12} -ГПК/НКл-1 и PW_{12} -ГПК/ Al_2O_3 в процессе крекинга твердого парафина в интервале температур 450 - 600⁰С.

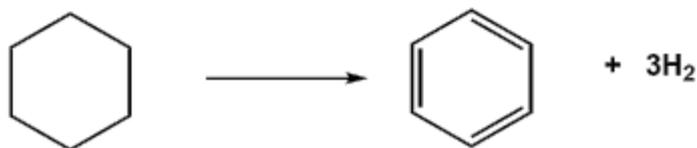
Каталитический крекинг нефти предназначен для переработки нами тяжелых дистиллятных фракций (температуры кипения от 280 до 800 К) с получением высокооктанового бензина и дизельного топлива[4].

Процесс осуществляли при температуре 780—820 К, давлении 0,15-0,20 МПа с использованием мелкодисперсного цеолитсодержащего катализатора и Al_2O_3 . Основные реакции:

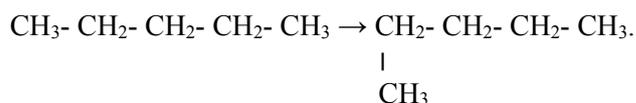
крекинг парафиновых углеводородов проходит по схеме;



дегидрирование парафиновых и нафтеновых углеводородов



изомеризация парафиновых углеводородов



Катализатор быстро закоксуывается, и потому процесс проводят в прамоточном реакторе.

Изучали также влияние способа модифицирования цеолитов на их активность в крекинге тяжелых n-алканов, а также влияние температуры крекинга на степень превращения парафинов и выход целевых продуктов, в качестве которых выступают α -олефины.

Список использованной литературы

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига, 2004, – С.679.
2. Кожевников И.В. Катализ гетерополикислотами //Новое в жизни и технике. Сер.хим.: сб.-Москва: Знание, 1985, № 12. – С.32.
3. Капустин Г.И., Кустов Л.И., Глонти Г.О и др. Адсорбционно- калориметрическое и ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия NH_3 с кислотными центрами цеолитов при повышениях температурах //Кинетика и катализ. – 1987. –Т.25, №5. – С. 1129-1134.
4. Капустин Г.И., Бруева Т.Р., Клячко А. Л. и др. Изучение кислотности гетерополикислот //Кинетика и катализ. –1990. – Т.31, № 4. – С. 1017-1020.

ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Жанабаев Д.С., Байсенгирова А.Ж., Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т.
Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби
daulethan_zhanab@mail.ru

Практическая ценность применения новых эффективных каталитических процессов для увеличения выхода и качества моторных топлив, полученных обработкой коксохимической смолы, высока. Улучшение глубокой переработки углеводородного сырья, в том числе высокотемпературной кипящей фракции смолы, для получения дистиллятов коксохимического производства, которые могут быть использованы в качестве моторного топлива, является одним из актуальных вопросов на сегодняшний день.

Были проведены исследования для создания эффективного процесса каталитического крекинга дистиллятов коксохимической смолы по сравнению с процессами, используемыми в производственных масштабах. Процесс крекинга дистиллятов полученных гидрированием коксохимической смолы проводят при рабочем давлении 3,0 МПа, при более низкой температуре 400-450 °С чем на производственных установках при температуре 550-560 °С. Исследовано влияние температуры и массы катализатора на процесс определения оптимальных условий для снижения технологического давления и крекинга дистиллятов коксохимической смолы.

При повышении массы катализатора во время процесса при температуре 450°С от 0,5% по масс. до 1,0% по масс. наблюдалось увеличение жидких продуктов от 77,4 % масс. до 57,6% по масс. по сравнению с выходом жидких продуктов полученных без содержания катализатора, в том числе выход бензиновой фракции увеличилось от 9,3% по масс. до 20,7% по масс. При этой же температуре при увеличении содержания катализатора до 1,5% по масс. выход жидких продуктов уменьшилось от 77,4% по масс. до 41,4% по масс., а бензиновой фракции от 20,7% по масс. до 16,0% по массе. При температуре 420°С и массе катализатора 1,0% по масс. выход жидкого продукта составляет 84,0% масс., в том числе бензиновая фракция составляет 34,0%. Уменьшение выхода жидких продуктов при повышении температуры процесса можно объяснить углублением процесса крекинга, что приводит к образованию газообразных продуктов. Количество парафинов в составе легкой фракций по сравнению с дистиллятом первичной смолы уменьшилось от 55,4 % до 6,73 %, а количество ароматических углеводородов увеличилось от 17,2 % до 23,2 %. Количество серы уменьшилось от 0,07 % до 0,01 %.

В заключении, результаты исследования показывают, эффективность переработки дистиллятов коксохимической смолы для улучшения качества моторных топлив при температуре 420°С с содержанием катализатора 1,0% по массе.

SELECTIVE REDUCTION OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS ON SUPPORTED CATALYSTS IN THE LIQUID PHASE

*Amangeldi M.B., Zharkyn M., Kayrdynov Sh.A., Sassykova L.R.,
Otzhan U.N., Y.A.Aubakirov*

*Faculty of Chemistry and Chemical technology, Al-Farabi Kazakh National University,
050040, Almaty, Kazakhstan*

Keywords: catalytic reduction, nitro compounds, amines, nitro group, aromatic ring

Aromatic mono-, di- and polyamines are used in the production of various compounds: synthetic dyes of various shades (for photography, in the paint and varnish industry, for painting natural and synthetic fibers), photochemicals, fuel stabilizers and additives lubricating oils, chemical plant protection products, synthetic fibers, sorbents, medicines [1-3]. The main method for the preparation of primary aromatic amines and diamines is the catalytic reduction of nitro compounds by hydrogen in the vapor or liquid phase.

The reactions of organic compounds reduction can be divided into two types:

1. The reduction by molecular hydrogen in the presence of hydrogenation catalysts;
2. The reduction with other inorganic and organic reagents is “a chemical” reduction [4-6].

The aim of the work was to study the hydrogenation of the nitro group and the aromatic ring in aromatic nitro compounds in the liquid phase. The reaction was studied at different hydrogen pressures and temperatures in the solvents (alcohols, water).

Chromatographically pure, prepared by distillation in vacuum or by recrystallization nitrobenzene (NB), ortho, para-, ortho-nitrophenols (o-NP, p-NP, o-NP), ortho, meta-, para-nitroanilines (o-NA, m-NA, p-NA) and p-nitrodiethyl aniline (p-NDA) were hydrogenated. Physicochemical parameters of the starting compounds corresponded to the reference. Distilled water, C₁-C₅ alcohols of the grade “CP” were used as solvents. The reaction was carried out with electrolytic hydrogen from a balloon (99.8%); for gas-liquid chromatography (GLC), helium (99.992%) from a balloon was used.

For enlarged laboratory examinations were used an installation on the basis of “catalytic duck” and a high-pressure kinetic unit (HPKU), consisting of Vishnevsky autoclave with intensive mixing and a measuring part.

For laboratory tests, catalysts deposited on γ -Al₂O₃, coal (C) of various grades, CaCO₃ (shell) catalysts based on Pt, Pd, Rh, Pd-Cu, Rh-Cu were prepared by applying appropriate compounds to the carrier by

impregnation. To prevent hydrolysis using PdCl₂, a solution of NaCl was added to the solution. In the synthesis of Pd-Pt catalysts, 2% solution of Na₂CO₃ was used in some cases.

Qualitative and quantitative analysis of the initial compounds and reaction products was carried out by TLC, GLC, diazometric titration, voltammetric titration, and oscillographic polarography. IR spectroscopic analysis was used. Physicochemical methods of studying catalysts (BET, electron microscopy) were also used in the work [7-9].

For the calculations, the reaction rates for the first points and for the moment of absorption of 1MH₂ (or 2 MH₂, or 4MH₂, depending of a reaction) are taken.

The selectivity of the process is calculated by the formula:

$$S_m = \frac{\text{The yield of the primary amine} \cdot 100\%}{\text{The yield of the primary amine} + \text{Yield of by-products}}$$

Hydrogenation of nitrobenzene was studied on palladium, palladium-copper and rhodium catalysts. It has been found that isopropanol is the best solvent for the reduction of the aromatic ring in nitrobenzene to obtain high yields of cyclohexylamine. The best solvent for the synthesis of aniline from nitrobenzene (i.e., hydrogenation of only the nitro group in nitrobenzene) is ethanol. In iso-propanol, the highest hydrogenation rates of nitrobenzene and the yields of cyclohexylamine were noted. The lowest process indices were revealed for the process carried out in H₂O.

By GLC-analysis was found that NO₂-group and aromatic ring are hydrogenated sequentially: first the NO₂-group is hydrogenated, then the aromatic ring:



As by-products in the hydrogenation of nitrobenzene dicyclohexylamine, cyclohexanol and cyclohexanone were detected.

Insignificant amounts of cyclohexylamine were observed in the final sample during hydrogenation of nitrobenzene on palladium catalysts at a pressure above 4.0 MPa and a temperature above 80°C. While hydrogenating the same nitrobenzene on a palladium-copper catalyst, this effect was not noticed. It was found that addition of Cu to Rh decreased a yield of cyclohexylamine.

In this work enlarged laboratory tests of hydrogenation of NB, p-NP, o-NP, m-NA, p-NA, p-NDA were performed. For the charge, 50 g of the substance and 200 ml of solvent were taken (tab.).

Table - Enlarged laboratory tests of NP and NA
AP- Aminophenol, PhDA- Phenylenediamine

#	The starting compound, the resulting product (catalyst)	Yield, g*(%)	Amount of a catalyst, g	The temperature of the experiment, °C	Pressure of hydrogen, MPa	Duration of the test, min.
1	p-NP, p-AP (Pd/γ-Al ₂ O ₃)	114.0 (97,5%)	0,6	50-70	1.0-4.0	12-40
2	p-NP, p-AP (Pd-Pt/C)	105.1 (90%)	0.48	30-60	2.0-3.0	10-34
3	p-NP, p-AP (Pd/γ-Al ₂ O ₃)	116.9 (98.5%)	0.55	50-70	1.0-4.0	14-38
4	o-NP, o-AP (Pd/γ-Al ₂ O ₃)	112.0 (96%)	0.6	50-70	1.0-4.0	30-44
5	o-NP, o-AP (Pd-Cu/γ-Al ₂ O ₃)	116.0 (98%)	0.6	50-70	4.0-5.0	35-52
6	p-NA, p- PhDA (Pd/γ-Al ₂ O ₃)	110.8 (95.2)	0.5	30-60	2.0-3.0	10-29
7	p-NA, p- PhDA (Pd-Pt/γ-Al ₂ O ₃)	115.0 (98.7%)	0.5	50-70	1.0-4.0	12-22

*- Yield (g) - the sum of 3 parallel experiments

The results of tab. show that using relatively small amounts of catalysts (0.48-0.6 g of catalyst for hydrogenating 50 g of an aromatic nitro compound) it is possible to obtain high amine yields of 90-98.7%. The process duration on bimetallic catalysts at hydrogenation of substances under identical conditions was lower than in the case of using only a monometallic Pd-containing catalyst.

When comparing the enlarged batches of compounds found that the hydrogenation process of p-NA proceeded faster than of p-NP and, especially, of o-NP. It should be noted that over the catalyst deposited on coal (Pd-Pt/C) approximately 5-7% of o-aminocyclohexanol was formed. For this cause, the yield of the target product - p-AP was lower than expected (90%).

REFERENCES

1. Jurgen H. (ed) Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ullmann's, Wiley, Florida, 1985.
2. Shmonina V.P. in: Catalytic reduction and hydrogenation in the liquid phase.-Ivanovo, 1970.-P.8-17.
3. Sassykova L.R. Theory and technology of catalytic petrochemical productions.- Almaty, Qazaq University, 2018.- 296 P. ISBN 978-601-04-3249-9.
4. Berkman B.E. Industrial synthesis of aromatic nitro compounds and amines. - Moscow: Publishing house "Chemistry", 1964.
5. Kochetova L.B., Klyuev M.V., Petrochemistry. 1997. Vol.37. № 5. P.420-426.
6. Sassykova L.R., Otzhan U.N., Kurmansitova A.K., Serikkanov A.A., Aubakirov Y.A., Zhumakanova A.S., Kenzhebekov A.S. News of AS RK, series of chemistry and technology, 2017, 422 (2), 147-156.
7. Sasykova L.R., Kasenova D.Sh., Masenova A.T., Bizhanov F.B., Russ.J.Appl.Chem., 71, 1401-1403(1998).
8. Heyrovsky M., J.Electroanal.Chem., 1970, v.28, №2, p.409-420.
9. Stradyn J.P. Polarography of organic nitrocompounds, Riga, Acad Latv.SSR, 1961.

АВТОШИНА ҚАЛДЫҚТАРЫНАН СОРБЕНТ АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Досатов Т. И., Аубакиров Е.А., Бурханбеков К. Е.

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

tilegen.0296@mail.ru

Әлемнің қазіргі заманғы даму сатысы - автомобиль паркінің тұрақты өсуімен сипатталады. Бұл өз кезегінде тозған автошиналардың шектен тыс көбеюіне алып келеді. Қатты қалдықтар көлемі 2025 жылға қарай 4-5 есе артады. Тозған автошиналардың бүкіләлемдік қорлары 25 млн тонна деп бағаланып отыр[1]. Біздің елімізде жыл сайын шамамен 100 мың тонна қолданылған автошина қалдығы жинақталады. Алматы қаласы және Алматы облысында автошина қалдықтарының көлемі шамамен 20 мың тонна[2].

Автошина қалдықтары қауіптіліктің 4 - класына жатады (барлығы мұндай кластар - 6). Дегенмен, олар қоршаған ортаға және адам денсаулығына айтарлықтай зиян келтіреді[3]. Өрттен кейін қалған шина қалдықтарының құрамындағы мырыш тұздары флора мен фаунаға зиянды әсер етеді. Шинаның толық жануынан көмірқышқыл газы бөлінеді және құрамында күкірт диоксиді бар инертті қалдық қалады. Автошина қалдықтарын өндеудің бірнеше жолдары бар: материалды өндеу (ұсақтау, түйіршектеу, қайта қалпына келтіру); Энергия алу үшін өндеу (өртеу) және химиялық (пиролиз, газдандыру, кокстеу, гидрокрекинг). Автошина қалдықтарын өндеу әлемдік деңгейде экономикалық және экологиялық тұрғыдан маңызды мәселе[4,5].

Бұл жұмыста автошина қалдықтарынан сапасы жоғары сорбент алу мақсатында термокатализдік өндеу процесін жүргіздік. Шикізат ретінде «Bridgestone» B650AQ (Япония) маркалы автошина қалдығы және паста түзгіш (ауыр мұнай қалдықтары сутегі доноры ретінде). Процесс катализатор (темірқорытпа зауытының қалдығы және табиғи цеолит, жалпы массаның 2%-ы) қатысында және катализатор қатысынсыз өтті. Процесті бірнеше қайтара шикізаттардың қатынасын өзгертіп, 390 – 410 °С температура аралығында 0,5 МПа бастапқы қысымда 1 сағат бойы үздіксіз шайқау арқылы арнайы реакторда жүргізілді. Реактор пеш арқылы жылытылды. Оған келетін тоқ көзі ЛАТР арқылы реттеліп отырды.

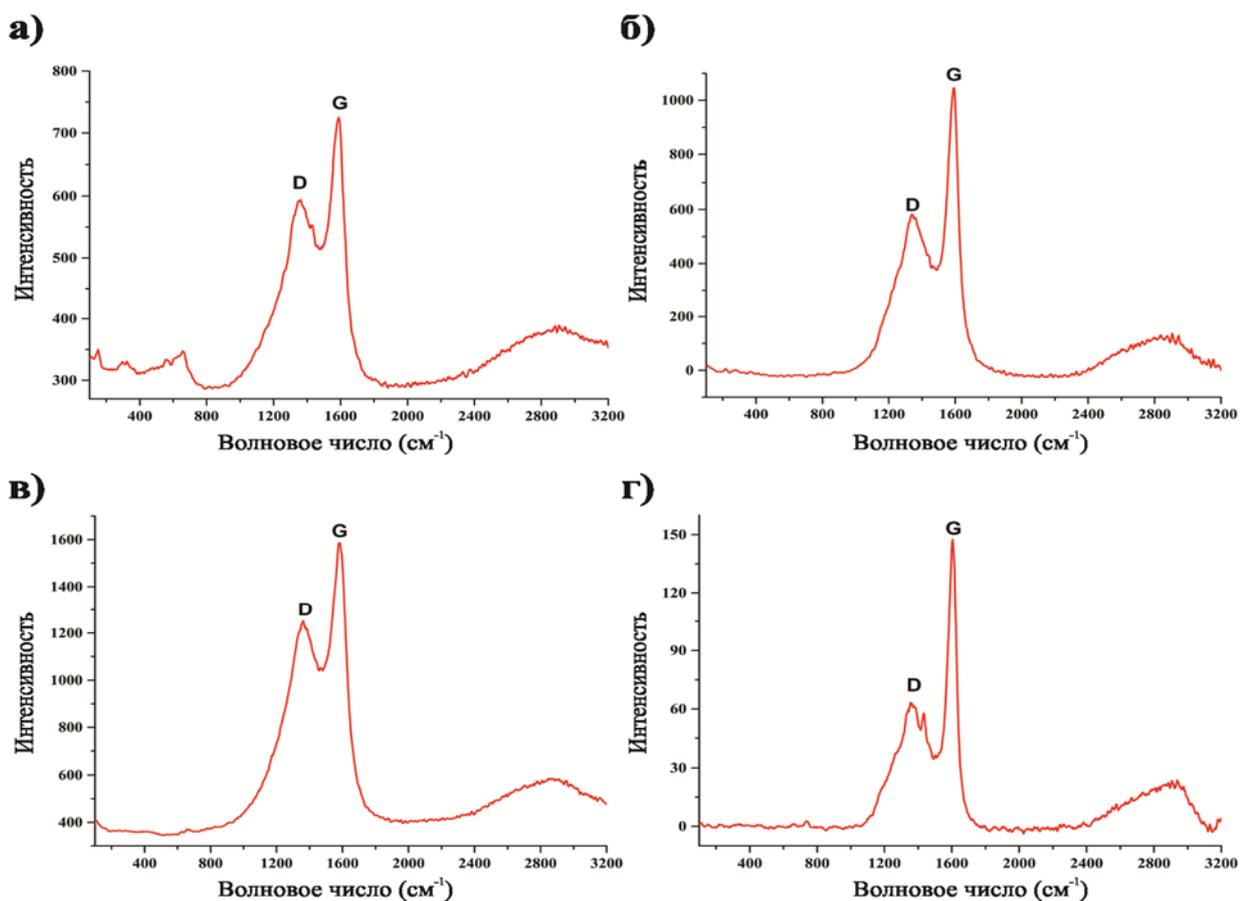
Эксперименттерден кейінгі (катализатор қатысынсыз және табиғи катализатор "Тайжүзген" қатысында) алынған қатты көміртек қалдықтарының элементтік құрамы төменвакуумды сканирлеуші электрондық микроскоптың көмегімен анықталды (кесте 1).

Кесте 1 – Қатты көміртек қалдығының элементтік құрамы

Элементтік құрамы (мас.%)												
C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	
катализаторсыз												
89,84	3,32	0,07	0,33	0,67	0,03	2,13	0,16	0,19	0,24	0,43	2,59	
Табиғи катализатор цеолит (Тайжүзген аймағы)												
86,05	5,16	0,25	0,57	1,21	0,05	2,47	0,21	0,27	0,32	0,52	2,92	

Кестеден көрініп тұрғандай автошина қалдықтарын термokatализдік өңдеу кезінде катализатордың негізгі бөлігі қатты қалдық құрамында қалады, себебі O, Mg, Al, Si, K, Ca және Fe секілді элементтердің үлесі артады. Катализатор қатысында қатты қалдық құрамындағы күкірт мөлшерінің артқаның көреміз. Ал өнімнің сұйық бөлігінде күкірт мөлшері азаяды катализатор қатысында.

Раманов спектроскопиясы әдісі көмегімен көміртегі негізіндегі материалдардың құрылысы анықталады [6-8] (Сурет 1).



а) Автошина (цеолит); б) Паста түзгіш (цеолит); в) Атошина-Паста түзгіш (катализаторсыз); г) Автошина-Паста түзгіш (цеолит)

1 Сурет – Қатты көміртек қалдықтарының Раманов спектрлері

D және G шыңдарының интенсивтілік коэффициенттерінің қатынасы неғұрлым көп болса көміртек қаңқасындағы ақаулар саны соғұрлым көп болады [9]. Осыған байланысты қатты көміртек қалдығының құрылысын сипаттау үшін D және G шыңдарының интенсивтілік коэффициенттерінің қатынасы (кесте 2).

Кесте – 2. D және G шындарының интенсивтілік қатынасы

Процесс	I(D)/I(G)
Автошна (цеолит)	0,82
Паста түзгіш (цеолит)	0,56
Автошина-Паста түзгіш (катализаторсыз)	0,79
Автошина-Паста түзгіш (цеолит)	0,43

2 кестеге сәйкес автошина қалдықтары мен паста түзгішті (ауыр мұнай қалдықтары) табиғи цеолит қатысында термокатализдік өңдеу процесінен кейінгі алынған қатты қалдық I(D) және I(G) шындарының коэффициенттерінің ең төменгі қатынасымен сипатталады, демек осы қатты қалдықтың құрылысының кристаллдылығы жоғары(қалған үшеуімен салыстырғанда). Алынған мәліметтерге сәйкес алынған қатты көміртек қалдықтары электродтар, толықтырғыштар және сорбенттер алуға жарамды. Келесі кезекте сапасы жоғары сорбент алу мақсатында алынған қатты көміртек қалдығымен карбонизация процесін жүргіземіз (майлағыш сұйықтық қатысында, 750-850 °С температуралар аралығында)[1].

Пайдаланылған әдебиеттер

1. Передерий А., Цодиков М.В., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. Углеродные сорбенты из отходов утилизаций шин // химия твердого топлива. – 2011. – № 2. – С. 37–44.
2. Перский С.Н., Беляев С.В., Селиверстов А.А. вопросу развития энергосберегающих и экологически чистых технологий на транспорте // Инновационное развитие. – 2016. – № 4 (4). – С. 9 - 10.
3. Завод автошин в Алматы. https://tengrinews.kz/kazakhstan_news/6-tyisyach-tonn-ispolzovannyih-avtoshin-pererabatyivat-321812/11.07.2017
4. Czajczyńska D., Krzyżńska R., Jouhara H., Spencer N. Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review // Faculty of Environmental Engineering, 2017.
5. Lucas M.M. Waste tire management problems in South Africa and the possible opportunities that can be created through the recycling thereof. South Africa: Environmental Management, 2009.
6. Jawhari T., Roid A., Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials // Carbon. – 1995. – Vol. 33. – P. 1561-1565
7. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim K. Raman spectrum of graphene and graphene layers // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 97. – P. 1-4.
8. Prawer S., Nugent K.W., Jamieson D.N., Orwa J.O., Bursill L.A., Peng J.L. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond // Chemical Physics Letters.
9. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – P. 14095-14107.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРИСАДОК К РЕГЕНЕРИРОВАННЫМ ОТРАБОТАННЫМ СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

*Масенова А.Т.^{1,2}, Астай А.², Тяняков Т.²,
Калыкбердиев М.К.¹, Байкен А.¹, Усенов А.К.¹*

*АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»¹,
КазНУ им. аль-Фараби², Алматы, Казахстан
almasenova@mail.ru*

Согласно положению Базельской конвенции об охране здоровья населения и окружающей природной среды, к группе "отходы" и "опасные отходы" относятся различные вещества и предметы, в перечень которых вошли и отработанные масла. Ежегодно в биосферу Земли попадает около 6 млн. тонн нефтепродуктов, из которых более половины составляют отработанные масла [1-2]. В Казахстане нелегально сбрасывается на почву и в водоемы от 26 до 77% всех отработанных масел; 40-48% - собирается, но из всех собранных отработанных масел 26-33% используются как топливо или сжигается [3-4]. Интенсификация промышленной и сельскохозяйственной деятельности привели к ухудшению состава природных вод и увеличению дефицита пресной воды.

Анализ показывает, что около 65-75% от общих отходов отработанных продуктов, сбрасываемых в окружающую среду на нефтегазодобывающих предприятиях, составляют отработанные масла [5-6].

Исследования показали, что более 30% отработанного масла можно вернуть обратно в производство после очистки и легирования присадками.

Условия работы смазочных масел в современных двигателях и механизмах стали настолько напряженными, что нефтяные масла в чистом виде независимо от качества исходного сырья и методов его переработки не могут обеспечить их нормальную эксплуатацию. Решение этой проблемы зависит от создания у нас промышленности специальных присадок, способных улучшать эксплуатационные свойства топлив и масел.

В Казахстане в настоящее время присадки производятся в малых объемах. На сегодняшний день значительная часть потребности Казахстана в присадках удовлетворяется за счет их импорта. По данным Агентства РК по статистике ежегодно импортируется до 50-70 тонн присадок на сумму более 110 тыс.\$, тогда как производится всего лишь 30 тонн. Доля импорта год от года растет. В настоящее время присадки привозятся в основном из России по цене (в среднем 2000 \$/т) и из дальнего зарубежья по более высоким ценам.

Регенерация масел - экономически рентабельная отрасль народного хозяйства. В народном хозяйстве республики использование смазочных масел имеет стратегическое значение, поскольку от уровня удовлетворения спроса в смазочных маслах по количеству, качеству и доступности в цене зависит работоспособность, а также фондоотдача парка машин и механизмов и, следовательно, себестоимость единицы производимой работы, продукции или услуги. Особенно это характерно для сельского хозяйства республики. Отрасль потребляет около 30% всех смазочных масел используемых в республике. При правильной организации процесса стоимость восстановленных масел на 40-70% ниже стоимости свежих масел при практически одинаковом их качестве.

Разработка технологий очистки отработанных масел и производства присадок к ним с целью регенерации свойств масел и возвращения в эксплуатацию является актуальной. Организация очистки отработанных смазочных масел и производства многофункциональных композиций присадок к моторным топливам и смазочным маслам позволит в короткие сроки обеспечить возвращение части масел обратно в производство, насыщение внутреннего рынка и покрыть потребности техники в присадках, кроме того это будет способствовать решению экологических проблем.

Работа проводилась в двух направлениях:

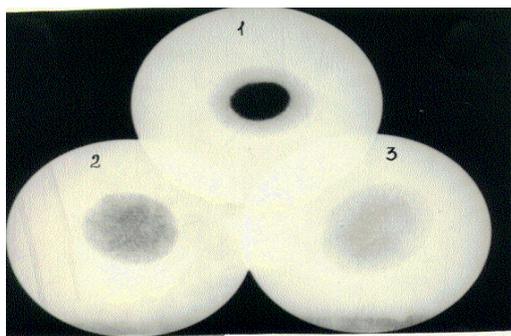
1 - очистки отработанных смазочных масел на малогабаритной установке с применением мембранных фильтров,

2 - разработка технологии процессов синтеза компонентов присадок методами алкилирования, нитрования, гидрирования, конденсации и высокоэффективных катализаторов для этих процессов.

Для очистки отработанных масел применялась ультрафильтрация на керамических мембранах, проведена отработка технологических режимов очистки масел: температурный режим, продолжительность, объемная скорость подачи масла, контроль качества очищенного масла. Отработаны технологические режимы установки для очистки отработанных смазочных масел группы Г₂: продолжительность работы фильтров, влияние качества и природы масел, давление, температура в зависимости от типа масла.

В процессе ультрафильтрации происходит суперочистка, размер частиц продуктов окисления и сажи, задерживаемых мембранами, составляет 0,0015-0,02 мкм. Основные эксплуатационные показатели очищенного масла марки М8Г (количество механических примесей, зольность, щелочное и кислотное число, вязкость, температура вспышки) практически совпадают с показателями новых товарных масел.

Наилучшее качество очистки и наименьшие удельные затраты обеспечиваются мембранными фильтрами: низкое содержание механических примесей 0,0006%, наивысший коэффициент очистки $R = 0.99$. В экспериментах кислотное число уменьшилось с 0,762 мг КОН/г до 0,0178 мг КОН/г, снижение щелочного числа с 2,067 мг КОН/г до 0,135 мг КОН/г также удовлетворяет требованиям товарных масел. Оптические свойства определялись по капельному методу. На рисунке 1 приведены капли неочищенного и очищенных масел на примере масла М10Г2.



1 – отработанное неочищенное М10Г2, 2 - свежее моторное М10Г2, 3 - очищенное ультрафильтрацией М10Г2
Рисунок 1 - Сравнение качества очистки методом пятна

Для восстановления эксплуатационных качеств регенерированных масел необходимы присадки многофункционального действия, составленные из различных по характеру присадок. Присадки являются сложными химическими соединениями и добавляются в

смазочные материалы в виде композиций (от 0,003 до 25% и более). Они восстанавливают свойства масел, улучшают первоначальные свойства масляной основы, придают маслам новые свойства. В результате улучшения качества смазочных масел будет стабилизироваться, в некоторых странах сокращаться, объем их потребления, что станет возможным благодаря увеличению производства, унификации ассортимента и оптимизации качества присадок. В работе синтезировались присадки в основном антиокислительного характера на базе бензола, фенола, анилина процессами нитрования, гидрирования, алкилирования и конденсации.

Нитрование ароматических углеводородов. Было исследовано нитрование бензола разными нитрующими агентами в присутствии жидких и твердых кислотных катализаторов. Среди жидких кислотных катализаторов, использованных с целью замены агрессивной серной кислоты, наилучшей оказалась уксусная (выход нитробензола до 80%), далее следуют трифторуксусная и орто-фосфорная: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{H}_3\text{PO}_4$. В качестве твердого нитрующего агента применялись нитраты и нитриты разных по природе металлов, такие как Cu, Cr, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni (нитраты этих металлов также легко разлагаются при невысоких температурах) в реакции нитрования бензола и толуола. В качестве твердого катализатора выбран оксид цинка. Оптимальная температура - 100°C. Максимальный выход нитросоединения наблюдается на нитрате хрома – 65% нитробензола и 62% изомерных нитрофенолов. Металлы по уменьшению выхода располагаются в следующий ряд:



Твердые кислотные катализаторы как более приемлемые представляли собой оксиды и цеолиты, активность которых уменьшается в ряду: $\text{HZSM-5} > \text{HY} > \text{ZnO} > \text{TiO}_2$

Гидрирование нитробензола и нитрофенолов осуществлялось на палладиевых катализаторах, нанесенных на разные носители. Нанесенные на цеолиты HY, HZSM-5, MCM-41 катализаторы менее активны при гидрировании нитробензола и нитрофенола, чем $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, зато стабильность их выше. Активность этих катализаторов уменьшается в ряду: $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{HY} > \text{Pd}/\text{HZSM-5} > \text{Pd}/\text{MCM-41}$.

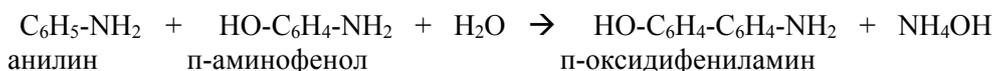
Исследовалось гидрирование нитрогруппы в нитробензоле на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах, модифицированных переходными металлами Fe, Ni, Cu, Cr, Ce. По активности эти катализаторы располагаются в ряд:



Наиболее активными модификаторами оказались хром и никель в соотношении к активной фазе 1-2:9-8. Наибольший выход анилина достигает 99-100%, аминафенола .

Алкилирование ароматических аминов (анилина и аминафенола) проводят олефинами и спиртами в присутствии цеолитных катализатора при температуре 140-160°C при давлении 8-10 атм. с выходом до 80%.

Конденсация анилина и аминафенола для синтеза антиокислительной присадки п-оксиdifениламин протекает по реакции:



Исследовано влияние условий (температура и соотношение реагентов) проведения реакции на выход п-оксиdifениламина. Найдены оптимальные условия синтеза пара-оксиdifениламина с

выходом до 80% конденсацией анилина и п-аминофенола, получающихся гидрированием соответственно нитробензола и п-нитрофенола.

Кроме того в работе изучен процесс жидкофазного синтеза монометиланилина реакцией восстановительного N-алкилирования анилина формальдегидом в среде этилового спирта с выходом 91.3%.

Физико-химические свойства разработанных присадок (кинематическая вязкость от 15 до 50 мм²/с, зольность - от 9 до 20%, щелочное число от 35 до 60 мг КОН/г.) удовлетворяют не только отработанным, но и новым товарным маслам.

Литература

- 1 Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов //Матер. межд. российско-итальянской конф./Москва, 2003. - 216 с.
- 2 Мынин В.Н. Разработка керамических мембран на углеродной подложке для очистки масел: автореф. ... канд. техн. наук. 04.03.04. – М.: 2004. -17с.
- 3 Коваленко В.П. Загрязнения и очистка нефтяных масел. М.: Химия, 2009. 302 с.
- 4 Филоненко В.Ю., Корчагин В.А. и др. Регенерация отработанных масел природными слоистыми силикатами // Химия и химическая технология. -2003. -Т. 46, Вып. 5. – С.58-61.
- 5 Пат. № 2242498 Россия. Способ регенерации обводненного масла. /Волкова Г.И., Солодова Т.А., Иванов В.Г., Пеньков К.Ю., Аметов В.А.; опубл. Бюл.11.05.04. № 35.
- 6 Волкова Г.И. Очистка отработавшего моторного и дизельного масла //Химия нефти и газа: Материалы 6-й междунар. конф., г.Томск, 5-9 сент. 2007. -С.515-516.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА ВЫСОКОВЯЗКУЮ НЕФТЬ

Сейтжанова М. А.^{1,2}, Бодыков Д. У.¹, Салахов Р. Х.¹, Мансуров З.А.^{1,2}

¹*Институт проблем горения*

²*Казахский национальный университет им. аль-Фараби*

**E-mail: makpal_90.90@mail.ru*

В настоящее время в области естественных наук появилось принципиально новое направление научных работ, связанное с изучением воздействия на вещество таких физических факторов как радиация, электромагнитное излучение, ультразвук, плазма, высокое давление, повышенная температура. Перечисленные выше действующие факторы часто характеризуются условным термином «химия экстремальных воздействий». Одним из видов комплексного экстремального воздействия является эффект высоковольтного короткого импульсного электрогидравлического разряда, который сочетает в себе одновременное воздействие на вещество сильного механического сжатия, мощного ультразвука, ультрафиолетового и инфракрасного излучения, кавитационный и резонансных явлений [1].

Одним из сложных и многокомпонентных материалов в нефтяной отрасли, требующей многогранного анализа, является сама сырая нефть. В данной работе нами проведено ЯМР-спектроскопическое определение фрагментного состава нефти месторождения Жангуршы. Показатели качества нефти и нефтепродуктов заложены в их элементном, структурно-групповом, фрагментном и компонентном составе, которые в количественном виде «зашифрованы» в спектрах ЯМР водорода и углерода нефтяных объектов [2].

Состав нефти до и после электрогидравлического воздействия анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5973N (Agilent, США) (рисунок 1). Хроматографирования проводили с использованием капиллярной колонки DB-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм.

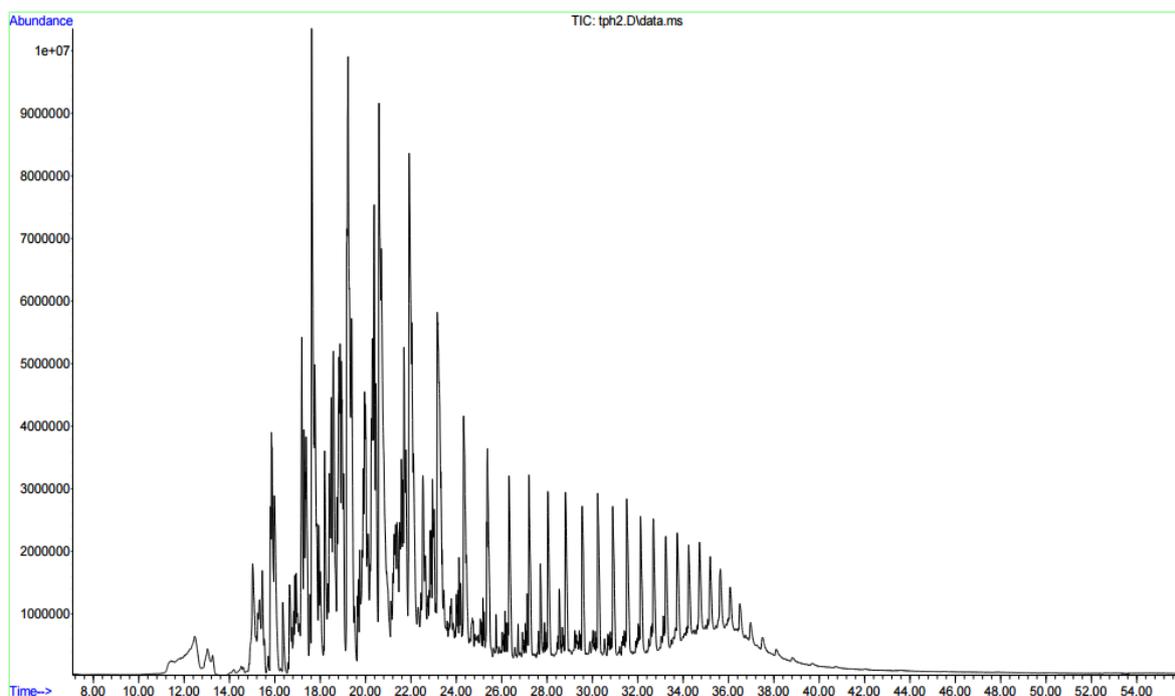


Рисунок 1 – Хроматограмма суммарного содержания углеводородов в образце нефти после циклона после ЭГ-обработки (20 ударов)

В образце без обработки идентифицированы 92 веществ, а в образце после электрогидравлической обработки 119 веществ. Также установлено, что после электрогидравлической обработки больше содержание циклических углеводородов.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C образцов нефти снимали при 25°C в дейтерированном хлороформе на спектрометре JNM-ECA 400 (400 и 100 МГц на ядрах ^1H и ^{13}C) (рисунок 2,3). Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного хлороформа. Для определения фрагментного состава исследуемой нефти нами были использованы методики, предложенные [2].

Таблица 1 – Фрагментный состав нефти месторождения Жангуршы, вычисленный по ^1H и ^{13}C ЯМР-спектрам, (% массовый)

Тип атомов	Нефть
$\text{H}_{\text{ар}}$	1.19
$\text{H}_{\text{ол}}$	0
$\text{H}_{\text{ал}}$	98.81
H_{α}	5.17
H_{β}	69.80
H_{γ}	23.84
$\text{C}_{\text{ар}}$	0
$\text{C}_{\text{ал}}$	100
$\text{C}_{\text{п,н}}$	4.06
$\text{C}_{\text{п,и}}$	18.36
$\text{C}_{\text{в+ч}}$	95.94

Полученные результаты показывают, что в составе рассматриваемой нефти практически отсутствуют протоны олефиновой природы. Содержание ароматических атомов углерода в исследуемом образце нефти также отсутствуют. Протонные спектры подтверждают полученные

результаты – содержание ароматических протонов составляет 1.19%. Низкое содержание протонов H_α-типа также свидетельствуют о низком содержании в исследуемом образце ароматических и карбонильных углеродов, а также гетероатомов.

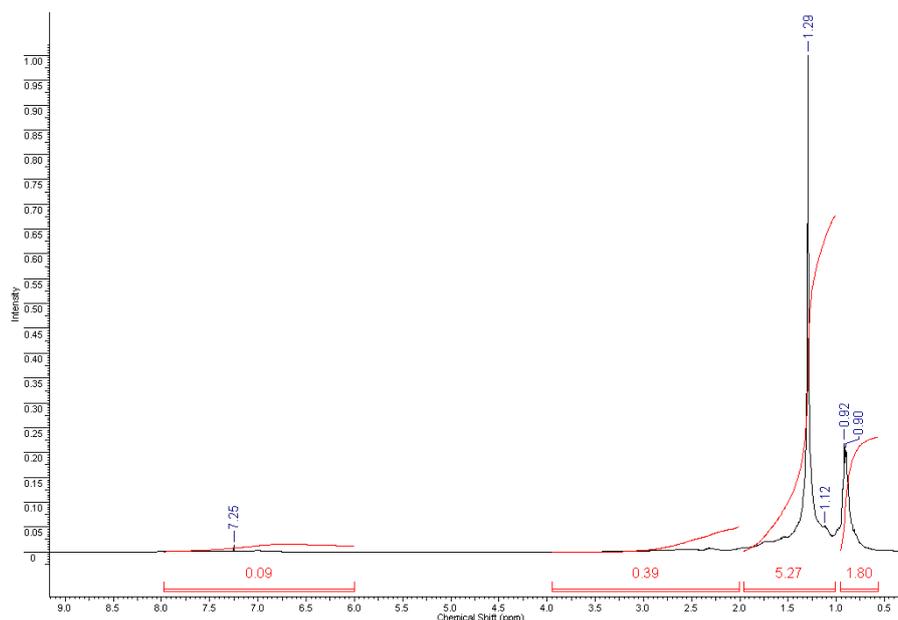


Рисунок 2 – Интегрированные участки ¹H ЯМР спектров нефти

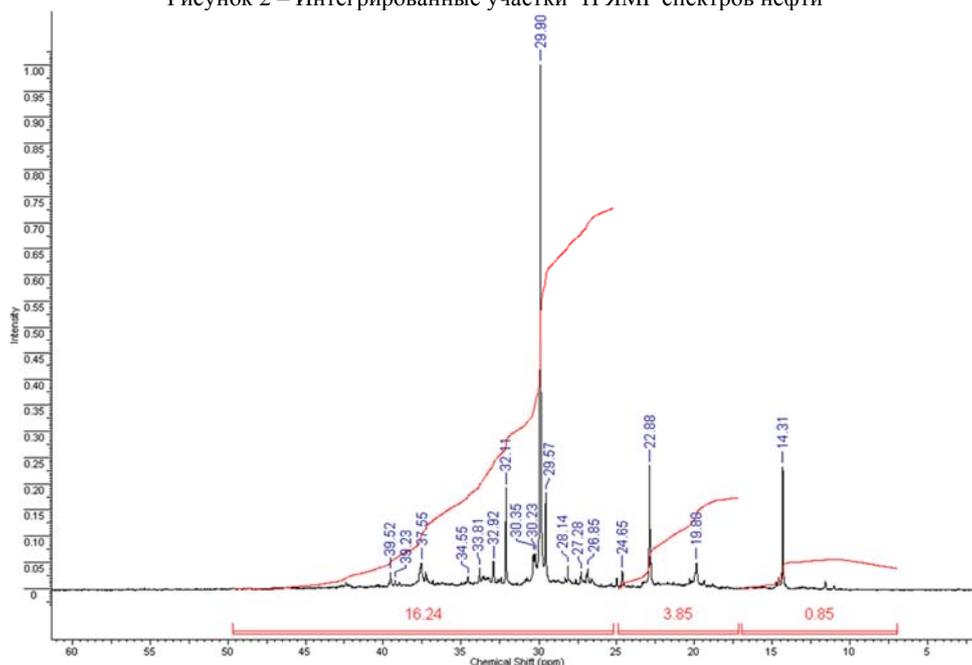


Рисунок 3 – Интегрированные участки ¹³C ЯМР спектров нефти

По данным спектров анализа светлой фракций обработанные электрогидравлическими ударами сильно отличается от анализов полученной светлой фракций без обработки электрогидравлическими ударами и по количеству, и по составу. Например, из обработанного электрогидравлическими ударами нефтешлама получили светлую фракцию, которые в составе находиться 171 видов углеводородов, в то же время, полученной светлой фракций из нефтешлама необработанным электрогидравлическими ударами получили 161 видов углеводородов, то есть на 10 видов углеводородов меньше. Здесь необходимо отметить, что по составу полученные светлые фракций существенно отличаются. Эфирных соединений в пробе светлой фракций обработанной электрогидравлическими ударами 2 раза

больше, чем в пробе без обработки. Ко всему этому нужно добавить, что при обработке электрогидравлическими ударами дополнительно получили различные углеводороды в газообразных состояниях, а также после обработки выделяется больше светлой фракций.

Анализ исследований показывает, что воздействие импульсного электрического разряда на нефтяные шламы с водой в кавитационной установке приводит к расщеплению сложных молекул углеводородов. При кавитации нефтяных шламов воздействием импульсного электрического разряда нарушаются С-С связи углеводородов - происходит разрыв связей и образование из одной, с большей вероятностью тяжелой молекулы, двух более легких и т.д., вследствие чего происходит изменение физико-химического состава нефтяных шламов. Добавление воды в нефтяные шламы позволит осуществить более глубокую конверсию углеводородного сырья в легкие фракции углеводородов. Сопутствующие эффекты ЭГЭ такие как гидроудары, электромагнитные излучения и кавитация, способствуют ионизации воды. Внутримолекулярные связи молекул воды рвутся с образованием свободных радикалов водорода, которые участвуют в образовании легких фракций углеводородов.

Список использованных источников

1. D.U. Bodykov, M.S. Abdikarimov, M.A. Seitzhanova, M. Nazhipkyzy, Z.A. Mansurov, Kabdoldina A.O., Ualiyev Zh.R. Processing of oil sludge with the use of the electrohydraulic effect // Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2017, № 5, V. 90.
2. Sadykov B.R., Starikov V.P., Sadykov R.Kh., Kalabin G.A. Determination of the Fractional Composition of Merchantable Oil Using Quantitative ¹H NMR Spectra // Petroleum Chemistry. – 2012. - Vol. 52, N 1. – P. 22–27.

PREPARATION CARBON CONTAINING FIBERS BASED ON COAL TAR PITCHES BY THE METHOD OF ELECTROSPINNING

*Kaidar B.B.,^{1,2} Smagulova G.T.,^{1,2} Artykbayeva M.T.,^{1,2} Mansurov Z.A.^{1,2}
al – Farabi Kazakh national university¹
Institute of Combustion Problems²*

The new "era" of science throughout the world was marked by the discovery of nanomaterials. Among a wide class of nanomaterials, carbon fibers (CF) occupy a separate position, due to the uniqueness of their physicochemical properties and the prospects for practical application. The relevance of studies related to carbon fibers is confirmed by the large number of works carried out in this direction and an increasing number of publications on this topic. Carbon fibers are characterized by high tension force, low specific gravity, low coefficient of temperature expansion and chemical inertness. Carbon fibers are actively used in the automotive industry, instrument making, filtration, as well as to obtain new types of composite materials and products from them.

In the course of the research work, a coal tar was taken from the Shubarkol field (Kazakhstan), which is a promising raw material, since the processing of this product is economically advantageous and environmentally safe. Also, the development in Kazakhstan of the technology of obtaining carbon fibers from coal tar by the method of electrospinning will lead to the appearance of materials and composites based on domestic production on the Kazakhstan market.

To obtaining carbon-containing fibers, solutions from polymethylmethacrylate and coal tar pitch were prepared. Coal tar pitch was prepared from a coal tar by thermal treatment in a quartz furnace. After that, the obtained samples were mixed by means of an ultrasonic mixer and sent to the electrospinning. For electroforming the fibers on a substrate with a large yield of the product, a drum-type spinning was assembled, in which there are 3 speed levels with an interval from 300 up to 800 rpm. Was founded that fiber alignment increased with increasing the drum speed (surface velocity) up to a critical level.

To determine the effect of temperature treatment on the composition of the initial coal tar, an elemental analysis was carried out for coal tar pitch. Also, the obtained fibers were investigated by Raman spectroscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy and EDAX analysis.

Based on the work done, the following results were established: optimal ratios of polymer/coal tar solutions for the obtaining of precursor fibers by the method of electrospinning determined like 50/50. When

heat treatment occurs the process of formation of mesophase centers, which increase the strength characteristics of carbon materials. The most intensive transition is observed in samples with heat treatment from 350 °C and above. At a temperature of 500 °C there is a complete transition from an isotropic to an anisotropic structure with complete removal of volatile fractions and fibers with the diameter from 1 up to 3 μm was obtained.

OBTAINING OF COMPOSITE FIBERS BASED ON COAL TAR MESOPHASE PITCHES BY THE METHOD OF ELECTROSPINNING

*Smagulova G.T., Kaidar B.B., Artykbayeva M.T., Mansurov Z.A.
al – Farabi Kazakh national university
Institute of combustion problems*

Among a wide class of carbon materials, carbon fibers occupy a separate position due to the uniqueness of their physico-chemical properties and the prospects for practical application: in construction, industry, the aerospace industry, etc. Carbon fibers are characterized by high tension force, low specific gravity, low coefficient of thermal expansion and chemical inertia. In this work, the preparation of carbon fibers by the method of electrospinning is envisaged. As initial material coal tar, obtained at processing of coal of Shubarkol field, was used. At first glance, electrospinning creates the impression of a simple and therefore easily controlled technique for producing fibers with dimensions up to a nanometer range. But in fact, this process is a complex setup, which depends on many factors affecting it. First, the use of the necessary precursor and its preparation are the fundamental actions in the creation of fibers. Polymers are the most common fiber-forming materials. But in this work, the main goal is to obtain fibers from alternative precursors, such as coal tar. The electrospinning process proceeds as follows: the precursor solution is pumped through a thin nozzle with an internal volume of 1 ml. For which resistance is provided by an electric field of 10-30 kV, and the distance to the counterelectrode is from 10 to 25 cm in laboratory systems. The substrate on which the electro-spinning fibers are assembled is in contact with the counter electrode and located in a horizontal position.

Technological scheme of obtaining carbon fibers from coal tar consists of the following stages:

1. raw material preparation in a quartz furnace (200 - 500 °C, 2h, argon).
2. cooling and material collection.
3. preparation of solutions with the addition of polymethylacrylate.
4. electrospinning process.
5. stabilization of the obtained fibers in a quartz reactor in an oxygen atmosphere (at a temperature 280 °C of 1 hour) and carbonization in a quartz reactor under an argon atmosphere (at a temperature 800 °C of 1 hour).

The preparation of the mesophase pitch was carried out by heat treatment in an argon atmosphere in the temperature range from 200 to 500 °C. The heat treatment was carried out in a tube furnace with a quartz reactor. The time for the thermal treatment was 2 hours, after the heat treatment process, the heating of the reactor was stopped, the sample was allowed to cool to room temperature without being removed from the reactor in an argon atmosphere.

Heat treatment of coal tar in the furnace at different temperatures in an inert atmosphere. Samples were placed in a quartz oven and heated at temperatures of 200, 300, 350, 400 and 500 °C.

After heat treatment, the initial coal tar from the viscous-flowing state passes into a solid, with increasing volume. The resulting coal tar pitch has a porous structure, which is due to the removal of low-boiling fractions in the form of vapors, which lead to the formation of a loose, spongy material. The obtained product was studied by Raman spectroscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy and EDAX analysis.

Results of analysis shows that for coal tar pitch, obtained at a temperature of 200 °C, the formation of a porous structure and the formation of active mesophase centers. To determine the effect of temperature treatment on the composition of the initial coal tar, elemental analysis was taken, which indicates the sulfur content 0.24 wt. %. When the heat treatment temperature is raised to 300 °C, an increase in the degree of surface degradation is observed. The surface of the sample after the temperature treatment has a more relief structure, and the number of mesophase centers increases per unit area. To determine the effect of temperature treatment on the composition of the initial coal tar, elemental analysis was taken, which indicates the sulfur content 0.26 wt. %. At a heat treatment temperature of 350 °C, a transition from an isotropic to an anisotropic structure is observed. For this sample, all volatile fractions are removed. The sample surface is homogeneous, the mesophase centers are about 2 μm in size. To determine the effect of temperature treatment on the

composition of the initial coal tar, elemental analysis was taken, which indicates the sulfur content 0.25 wt. %. A similar anisotropic structure is observed for a sample of coal pitch obtained at 400 °C, a layered structure is observed in some regions, which is associated with an increase in the degree of graphitization of the sample. The dimensions of the mesophase particles increased to 3.5-5 μm. At a heat treatment temperature of 400 °C elemental analysis results show total removing of sulfur from the composition of coal tar pitch. Sulfur is contained in the coal tar in the form of heterocyclic aromatic compounds. The processing temperature of a coal tar temperature of 500 °C leads to a complete transition from an isotropic to an anisotropic structure. Also, after heat treatment elemental analysis results show total removing of sulfur from the composition of coal tar pitch.

Analysis of RAMAN spectra allows one to evaluate the effect of temperature treatment on the degree of graphitization of the initial coal tar. For pure graphite, there are two main peaks of the first order at a wavelength of 1355 cm⁻¹ (D-peak, Defective Raman zone) and 1575-1582 cm⁻¹ (G-peak due to the presence of carbon atoms in the sp² state located in plane of graphite grids), second-order spectral lines in the region of ~ 2710 cm⁻¹, for the samples under study, practically do not have a resolution and are very disordered, which makes their identification impossible.

When interpreting the Raman spectra, the following values are important: λD, λG is the wavelength value for D and G peaks, respectively, in cm⁻¹; I_D, I_G - intensity of D and G peaks in relative units; R is the ratio of the intensities of D and G peaks (I_D/I_G). When a graphite nanocrystallite appears in the sample, the peak G shifts from 1575 to 1582 cm⁻¹ to higher values of ~ 1600 cm⁻¹. Of no less importance is the evaluation of the quality of the Raman spectrum, in particular, the determination of the background line, which makes it possible to correctly interpret the value of the half-width of the peak and its area. In samples coal tar-200, coal tar-300, the shift of G peak to the region of higher frequencies ~ 1405-1428 cm⁻¹ is observed, this is explained by the fact that the samples contain clusters with a small number of aromatic rings. In addition, for these two images, there is considerable background noise, which makes it difficult to establish the degree of graphitization. For these samples, R was not taken into account. The generalized data on the wavelengths G and D of the peaks, their intensities and the R exponent are presented in Table 6. For sample coal tar-350, there is a significant change in the intensities and positions of the peaks G and D, characterized by the removal of all volatile fractions and the onset of the transition from disordered to more ordered structure with the formation of mesophase centers. For the images of coal tar-350, -400, -500, the D peak shifts to 1600-1610 cm⁻¹, this is explained by the formation of nanocrystalline mesophase centers. Thus, the calculation showed that for the coal tar-350 sample the degree of graphitization is ~ 5%, for the sample coal tar-500 ~ 10%.

The initial coal tar was thermally processed in an inert atmosphere, after which they were ground by mechanical action in a porcelain bowl. A mixture of PMMA and coal tar mesophase pitch was used in the work. As a basis, a 3 wt. % solution of PMMA in 1,2-dichloroethane was taken. Optimal ratio of PMMA/coal tar was 50/50. The experiments carried out at various PMMA to coal tar pitch ratios showed that by varying this ratio it is possible to change the structure and characteristics of the obtained fibers. For the comparative characteristics, carbon-containing fibers were studied at a ratio of PMMA to coal tar pitch equal to 50/50. Obtained composite fibers were studied by optical microscopy, scanning electron microscopy and EDAX analysis.

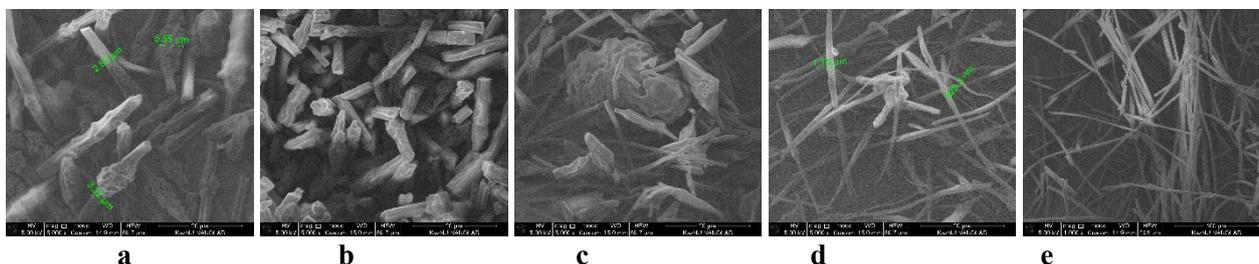


Figure 1 – SEM images of PMMA based electrospun-fibers with coal tar pitch after heat treatment at: a) 200 °C, b) 300 °C, c) 350 °C, d) 400 °C, e) 500 °C

Analysis of SEM images for PMMA-based fibers with the addition of carbon pitch obtained at heat treatment of the initial components at 200 °C showed that the diameter of the fibers from coal tar pitch (200 °C) is from 3 up to 6 μm and contains agglomerates of pitch particles with a size of about 6 μm. The agglomeration process is explained by the incompleteness of the transition of the pitch from isotropic to anisotropic structure. The diameter of the fibers from coal tar pitch (300 °C) is from 3 up to 5 μm. In the case of coal tar (300 °C), agglomerates are absent, the structure of the fibers is more homogeneous, which is

explained with the beginning of the transition from unstructured pitch to mesophase pitch. Analysis of SEM images for PMMA-based fibers with the addition of carbon pitch obtained at heat treatment of the initial components at 350 °C showed that in the case of cola tar pitch, the loss of integrity of the original fibers was also observed. The sufficiency of temperature (350 °C) is explained by the complete onset of active growth of mesophase centers, and the complete removal of volatile fractions. Thus, mesophase particles stabilize the structure of the fiber giving them the necessary rigidity. The sufficiency of a temperature equal to 350 °C is in good agreement with the data of Raman shift, at which a high degree of graphitization and ordering of the pitch structure is observed. For a PMMA/coal tar pitch (400 °C), the fiber diameter is 1-2 μm. For PMMA/coal tar pitch (500 °C) diameters of fibers are 1-3 μm, but in this case, the fibers have fewer visible breaks and have a more integrated structure than for samples at 350 °C and 400 °C. This is because when the temperature is raised to 500 °C there is a complete transition from the isotropic to the anisotropic structure of the mesophase pitch, which determines the high strength of the obtained fibers.

ЭМУЛЬГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСЕЙ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА С НАТРИЯ КАРБОКСИМТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

¹Оспанова Ж.Б., ¹Мусабеков К.Б., ²Айдарова С.Б., ³Сарсенбекұлы Б.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби

²Казахско-Британский технический университет

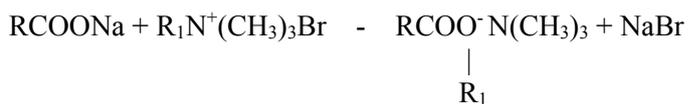
³Нефтяной университет Китая, Китай

Эмульсии широко используются на практике, при добыче и переработке нефти, медицине, пищевой, лакокрасочной, легкой промышленности и в др. областях народного хозяйства. В этой связи проблемы управления устойчивостью, стабилизации и дестабилизации эмульсий занимают важное место среди коллоидно-химических проблем.

Как известно, сосуществование двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых диспергирована в другой, невозможно без участия стабилизатора. Эмульгирующее действие низкомолекулярных поверхностно-активных веществ ПАВ хорошо изучено [1-4] и имеющийся ассортимент ПАВ позволяет целенаправленно выбирать их для решения конкретных задач [5,6]. Значительно меньше внимания уделено изучению эмульгирующего действия высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ВМПАВ), несмотря на то, что именно они способны создать на межфазных границах высоковязкие, прочные адсорбционные слои, создающие мощный структурно-механически барьер (по Ребиндеру), способный предотвратить коалесценцию капель эмульсии [7].

Решение проблемы использования ВМПАВ существенно продвинулось благодаря использованию природных белков (желатина, казеина и др.) [1-4]. Использованию синтетических полиэлектролитов СПЭ в качестве эмульгаторов также уделяется внимание ученых. Важным аспектом эмульгирующего и стабилизирующего действия СПЭ является соотношение гидрофильных и гидрофобных фрагментов в их структуре. Она, как и значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) ПАВ, определяет не только тип образующейся эмульсии (прямая или обратная), но также время жизни (т.е. стабильность) эмульсий. В работах [8-10] показано, что с ростом гидрофобности полимерных цепей в ряду сополимеров метакриловой кислоты (МАК) с ее эфирами, их стабилизирующее действие по отношению к эмульсиям усиливается. Вместе с тем, следует отметить, что определенное соотношение гидрофильных и гидрофобных фрагментов полимерной цепи может быть создано не только синтетическим путем, но также и более простым, т.н. физико-химическим путем. Сущность этого метода состоит в создании композиции водорастворимого полимера, в частности СПЭ с ПАВ. В результате взаимодействия ПАВ с СПЭ образуются комплексы, макромолекулы которых «гидрофобизированы» связанными ионами ПАВ. Эти комплексы, обладая измененными плотностью заряда и гидрофобностью полимерных цепей, ведут себя как новые ВМПАВ.

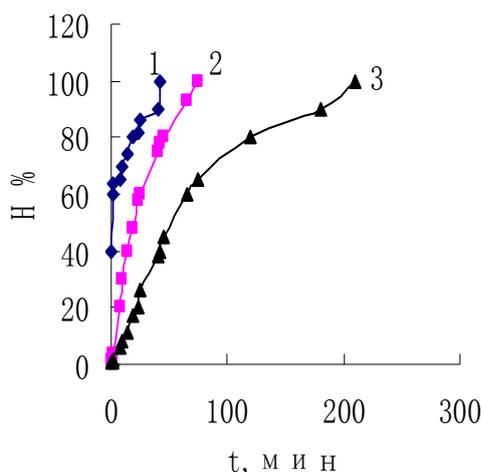
На основе этой идеи сделана попытка синтезировать новые ВМПАВ, представляющие собой композиции природного полиэлектролита – NaКМЦ с НМПАВ – цетилтриметиламмоний бромида ЦТАБ и использовать их в качестве регуляторов коллоидно-химических свойств эмульсий вазелинового масла. Изучение эмульгирующего действия композиции NaКМЦ с ЦТАБ представляет интерес в связи с тем, что между компонентами смеси возможно образование комплекса за счет электростатического связывания катиона ЦТАБ⁺ с карбоксильной группой NaКМЦ. Схематически это может быть представлено следующим образом:



где R – полимерный каркас NaКМЦ, R₁ – C₁₆H₃₃

В результате этой реакции образуется комплекс NaКМЦ – ЦТАБ, обладающий большей чем исходный NaКМЦ гидрофобностью и меньшей плотностью заряда.

Эмульгирующее действие изучаемых веществ изучали в модельной технической эмульсии – прямой 50%-ной эмульсии вазелинового масла в воде. На рис. 1 представлена кинетика разрушения данной эмульсии, стабилизированной NaКМЦ (0,3%), ЦТАБ и смесью ЦТАБ-NaКМЦ.



1 – NaКМЦ, 2 - ЦТАБ, 3 - NaКМЦ-ЦТАБ

Рисунок 1 - Кинетика разрушения эмульсии вазелинового масла в присутствии ЦТАБ, NaКМЦ и NaКМЦ-ЦТАБ

Из рисунка 1 видно, что по мере роста концентрации ПАВ стабильность эмульсии возрастает – если эмульсия, содержащая 0,3% NaКМЦ полностью разрушается за 10-12 минут, то эмульсия стабилизированная смесью NaКМЦ (0,3%) и ЦТАБ (0,5%) за это же время разрушается всего лишь на 27%. Такие влияния ЦТАБ на устойчивость эмульсии вазелинового масла может быть интерпретировано с формированием на границе раздела фаз адсорбционного слоя NaКМЦ и ЦТАБ, усиливающего структурно-механический барьер устойчивости и снижающего межфазное натяжение. Композиция NaКМЦ – ЦТАБ обладает стабилизирующим действием на эмульсию вазелинового масла в воде. Этот процесс связан, по всей вероятности, с ростом поверхностной активности комплекса NaКМЦ – ЦТАБ по сравнению с NaКМЦ, в результате чего формируется межфазный адсорбционный слой с повышенной сопротивляемостью к разрушению при столкновении защищенных ими капель масла.

Информацию об изменении межфазного натяжения (на границе вазелиновое масло – вода) σ м/в присутствии NaКМЦ и ЦТАБ получали из сталагмометрических измерений межфазного натяжения (рис.2).

Оказалось, что с возрастанием концентрации ЦТАБ в интервале 0,1-0,5%, на фоне NaКМЦ (0,3%) действительно межфазное натяжение на границе раздела масло-вода заметно снижается (~ на 10 эрг/см²).

Из рисунка 2 можно видеть, что комплекс NaКМЦ – ЦТАБ обладает большей поверхностной активностью с способностью образовывать прочный межфазный адсорбционный слой.

Существенным фактором, способствующим формированию более прочного адсорбционного слоя комплекса NaКМЦ – ЦТАБ, по-видимому, является возможность нахождения этого комплекса преимущественно на этой границе. Это связано с плохой растворимостью комплекса в любой из соприкасающихся фаз. Растворению комплекса в водной фазе препятствуют его гидрофобные группы (ЦТАБ), а растворению комплекса в масляной фазе - его гидрофильный полимерный каркас.

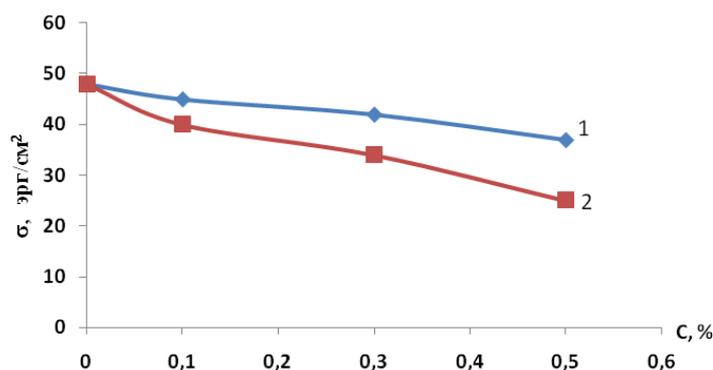


Рисунок 2 – Изотермы межфазного натяжения NaКМЦ (1) и смесей ЦТАБ - NaКМЦ (0,3%)

Таким образом, использование композиции ВРП с ПАВ открывает новые возможности для разработки эффективных эмульгаторов.

Список использованной литературы

1. Cooper C.L., Dubin P.L., Kayitmazer A.V., Turksen S. Polyelectrolyte-protein complexes // *Colloid & Interface Science.* - 2010. - №5. P. 52-78.
2. Краюхина М.А., Самойлова Н.А, Ямсков И.Я. Полиэлектrolитные комплексы хитозана: формирование, свойства и применение // *Успехи химии.* - 2008. Т. 77, № 9. - С. 854 – 869.
3. Ямпольская Г.П., Задымова Н.М., Тарасевич Б.Н., Еленский А.А. Исследование взаимодействия неионного поверхностно-активного вещества (Твин-80) с сывороточным альбумином оптическими методами // *Вестн. Моск. Ун-Та. Серия хим.* - 2004. - Т. 45, № 6. - С. 371-375.
4. Давлетшин А.И., Сильвестрова И.Г., Зубов В.П., Егоров В.В. Влияние ПАВ различной природы на активность пероксидазы и трипсина // *Вестн. Моск. Ун-Та. Серия хим.* - 1998. - Т. 39, № 4. - С. 272-27
5. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. 2-е изд. Допол. И перераб. Л.: Химия, 1981. – 304 с.
6. Абрамзон А.А., Боброва Л.Е, Зайченко Л.П., Измайлова В.Н., Новоженец А.А., Рохленко А.А, Туловская З.Д., Шиц Л.А., Ямпольская Г.П. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1984. - 392 с.
7. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. - М.: Наука, 1974. – 268 с.
8. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. - М.: БИНОМ, 2009. - 528 с.
9. Бабак В.Г, Устойчивость микроскопических эмульсионных пленок, стабилизированных макромолекулами // *Коллоидный журнал.* -1986, - Т. 48. № 1. С. 124-128.
10. Мусабеков К.Б. Коллоидно-химические основы использования ассоциатов полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами на границах раздела фаз: Диссерт....докт. хим. наук: - М.:МГУ, 1984. - 327 с.

CATALYTIC CHARACTERIZATION OF THE BENTONITE-PEG SUPPORTED COPPER COMPOSITE FOR THE REDUCTION OF 4-NITROPHENOL

Ainur N. Imangaliyeva^{a}, Gulziya A. Seilkhanova^a,
Yitzhak Mastai^b*

^a*Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Chemistry and Chemical Technology,
Al-Farabi av. 71, 050040 Almaty, Kazakhstan.*

^b*Bar-Ilan University, the Institute of Nanotechnology and Advance Materials, 5290002, Ramat-Gan, Israel
Corresponding author imangaly.ainur@gmail.com

Process of reduction nitro groups into an amine is a important, because amino compounds apply as a dyes, biologically active products and they are intermediates for the production of pharmacological preparations, photographic materials, agrochemicals, polymers, chelating agents and rubber[1]. In addition, aminophenol is an important reagent in the production of paracetamol, which is used as an analgesic and antipyretic medicine. At present, aminophenol is produced by iron-acid reduction of p-nitrophenol. The main disadvantage of this method is the formation of Fe-FeO slimes in the process of production, which lead to

serious problems of environmental pollution. Therefore, over the past decade it has been made a large number of studies on the recovery of para-phenols.

One of the most effective methods of transferring nitro groups to amino groups is hydrogenation catalyzed by transition metals [2].

Among the various substances, such clay materials are widely used in practice as catalyst substrates because of their high surface area, thermal stability, non-toxicity and low cost. However, they are in their natural state does not have a very high adsorption capacity. To give high adsorptive, catalytic properties, they are subjected to modification. Modification of the surface of the clay allows, first, to destroy the agglomerates formed as a result of the coalescence of individual crystallites. Secondly, allows achieving a high level of adhesion interaction on the surface of the clay to create high physical and mechanical characteristics. It is also known that polar adsorbates (water, alcohols, amines) are able to penetrate into the structure of layered aluminosilicates, thereby increasing the distance between layers. From this point of view, polar polymers are of undoubted interest as effective modifiers of clay materials [3].

Polyethyleneglycol(PEG) as a catalyst phase conveyor has other properties such as low toxicity, water solubility, low volatility and biodegradability. Also PEG is known as an inexpensive stabilizer of nanoparticles.

Therefore, based on the work done on the preparation of catalysts based on zeolite and bentonite for the reduction of 4-nitrophenol in the presence NaBH_4 , we report a new protocol for the preparation of catalysts based on clay materials, characterized by the simplicity of synthesis and high yield of the product.

The catalyst were prepared by a simple, low-cost and express method, which consists of 2 steps. First, the impregnation of copper ions onto bentonite using a protective and stabilizing polymer - polyethylene glycol. Secondly, Cu_2O nanoparticles were obtained during the reduction reaction of 4-NP. These synthesized composites were investigated by a number of methods as XRD, HR-SEM, EDX and BET analysis.

The XRD patterns of the raw bentonite, composite $\text{Cu}^{2+}/\text{PEG-BT}$ and catalyst after reaction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PEG-BT}$ are shown in Fig. 1.

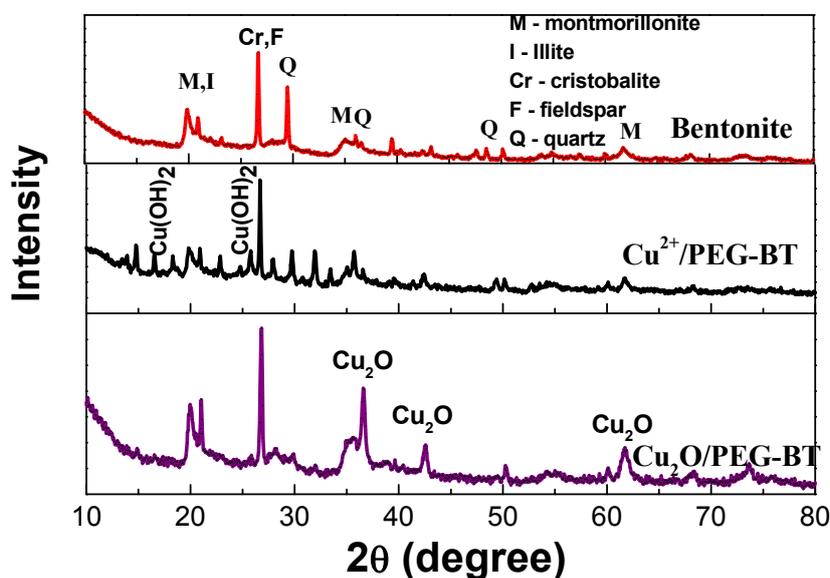


Figure 1. The XRD patterns of bentonite (red curve), $\text{Cu}^{2+}/\text{PEG-BT}$ (black curve) and catalyst after reaction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PEG-BT}$ (purple curve)

The XRD diffraction pattern of the catalyst after the reaction as shown in the purple curve of Fig. 1 reveals the formation of Cu_2O compound. The peaks at $2\theta = 36.77, 42.55, 61.68$ and 73.55 correspond respectively to the (111), (200), (220) and (311) planes of the cubic lattice structure of Cu_2O . The average crystallite size, calculated by Scherrer formula from peaks of Cu_2O is 20 nm.

The reduction reaction of 4-NP to 4-aminophenol in the presence of NaBH_4 was considered for the evaluation of the catalytic activities of the obtained composites. The reaction was monitored by UV-Vis spectroscopy. The UV-Vis absorption spectra of 4-NP and 4-NP + NaBH_4 with different composites and at several time intervals are shown in Fig. 2. The influence of the PEG content in the composition of the catalysts

were also investigated. As shown in Fig. 2 (A, B), the reaction is going more slowly and the peaks at 400 nm completely disappeared only after 10 min and 4 min respectively for Cu₂O/BT and Cu₂O/PEG-BT.

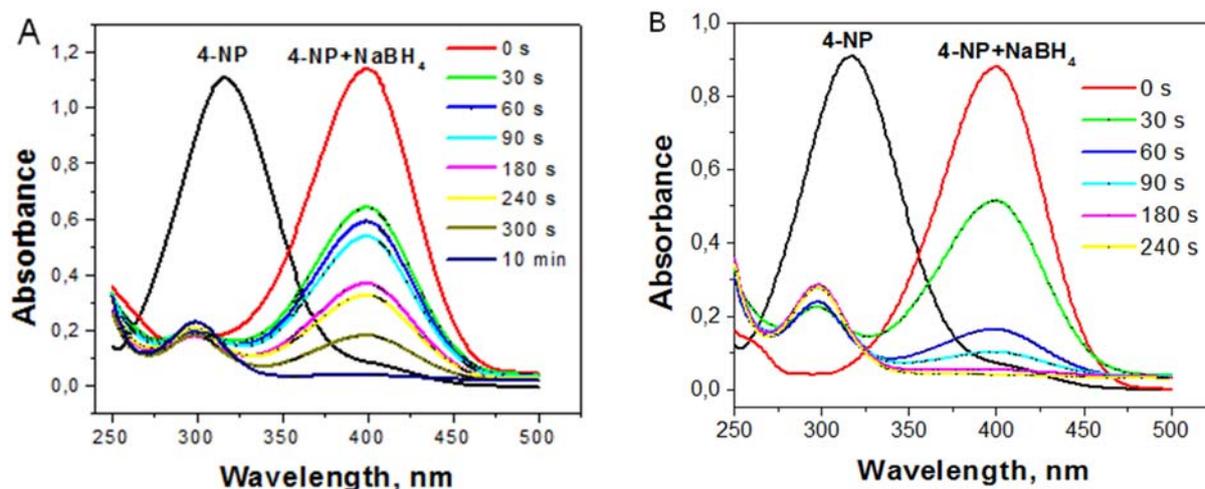


Figure 2. UV-Vis absorption spectra of 4-NP and 4-NP+NaBH₄ in the presence Cu₂O/BT (A), Cu₂O/PEG-BT (B) composites at several time intervals. Conditions: C (4-NP) = 2.5*10⁻³ M, C (NaBH₄) = 0.25 M, catalyst weight =15 mg

References

- [1] S. A. Lawrence, *Amines: Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge. New York, 2004.
- [2] P. L. Gkizis, M. Stratakis, and I. N. Lykakis, "Catalytic activation of hydrazine hydrate by gold nanoparticles: Chemoselective reduction of nitro compounds into amines," *Catal. Commun.*, vol. 36, pp. 48–51, 2013.
- [3] F. Clegg, C. Breen, and Khairuddin, "Synergistic and competitive aspects of the adsorption of poly(ethylene glycol) and poly(vinyl alcohol) onto Na-bentonite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 46, pp. 13268–13278, 2014.

HYDROISOMERIZATION OF HIGHER N-ALKANES AND DIESEL FRACTIONS ON BIFUNCTIONAL CATALYSTS CONTAINING MESOPOROUS ALUMINOSILICATES

*Umbetkaliyeva K.M., Vassilina G.K., Zholdas Y.A.,
Zhigerbayeva G., Tastemirova A., Akshabayeva A.B.
al-Farabi KazNU, SRI NCTandM
kamilla.u.m21@mail.ru*

Production of qualitative diesel fuels possessing low pour-point is one of the basic and most important issue for the oil refinery factories of Kazakhstan. Variety of processes are used to solve this problem. Among them hydroisomerization is widely used. It is based on the n-alkanes transformation to the branched-alkanes, which possess lower pour-point.

Nowadays bifunctional catalysts are used for the hydroisomerization of diesel fractions. These catalysts are based on supports which possess acidic properties and promoted by transitional metals such as platinum, palladium, nickel, molybdenum, etc. Support can contain such active components, as aluminosilicates, aluminophosphates and other molecular sieves.

Mesoporous aluminosilicates are the prominent catalysts for the process of n-paraffin conversion into branched isomers, because they promote high isomerization selectivities (>90%) at medium conversions (60-75%) and also they can be synthesized in the way their sizes of molecules will be larger than zeolite's [1].

Mesoporous aluminosilicates form three different phases [2, 3]:

- A hexagonal phase
- A cubic phase
- An unstable lamellar phase

Among them a cubic phase mesoporous aluminosilicates have a major wide spreading, as other two have limited application in the catalysis.

Synthesis of mesoporous aluminosilicates is based on the using of templates and their further removing via calcination at 450-600 °C. Nonionogenic surfactants' using as templates are of the greatest interest for petrochemistry and oil refining. Materials which were synthesized on the base of hexadecylamine provide the highest specific surface area (up to 1030 m²/g) comparing with other widely used templates, for example, polyethylene and polypropylene oxide triblock copolymers (only up to 750 m²/g) [4].

Another one important issue while synthesizing of mesostructured aluminosilicates is silicon-to-aluminium (Si/Al) ratio. Karakhanov et al. [5] established that the most optimum Si/Al ratio=10. Thus, mesoporous aluminosilicates with a high content of aluminium possess higher specific surface area of 1030 m²/g comparing with samples where Si/Al ratio = 20, 40 (673, 963 m²/g, respectively) and also provide higher selectivity in hydroisomerization of n-dodecane.

Generally, bifunctional catalysts are used for carrying out the hydroisomerization reactions. These catalysts contain two sites[6]:

- Metallic site
- Acidic site

Metallic sites are found to possess hydrogenation/dehydrogenation properties, and acidic sites provide skeletal isomerization of normal alkanes via carbenium ion. In most cases platinum is used as metallic site, but bimetallic catalytic systems show the increasing of catalyst efficiency [7]. For example, Sn-modified Pt/SAPO-11 catalyst for the process of n-dodecane hydroisomerization shows 81% isomers selectivity comparing with 76% for Pt/SAPO-11 at the same conversions of 90% [8]. Also Elangovan et al. [9] established that bimetallic Pt-Pd catalysts possess higher catalytic activity comparing with monometallic catalysts and 0,25 Pt-0,135 Pd catalyst provides the lowest temperature (300 °C) needed for highest conversion degree and still high isomerization selectivity.

Usually, bifunctional catalysts consist of support (35 wt % of mesoporous material and 65 wt % of a binder agent as γ -Al₂O₃ or bentonite) and loaded by 0,2-0,5 wt % of noble metals. Metals can be introduced into catalyst by 2 methods [10, 11]:

- Impregnation
- Ion-exchange method

Hydroisomerization of n-alkanes to the branched alkanes on the bifunctional catalysts is carried out in the presence of hydrogen and followed by the next two main reactions [8]:

- Isomerization: n-alkane → iso-alkane
- Hydrocracking: feed alkane's decomposition into products with a lower number of carbon atoms.

It should be noted that not only yield of the goal product is an important indicator of hydroisomerization process, but also achieved selectivity, because formation of by-products, mainly, gaseous hydrocarbons leads to the decreasing of process efficiency [5]. According to [12] conversion, typically, is calculated on the basis of unreacted n-alkane amount which is analyzed by gas chromatography techniques, while isomerization selectivity, in accordance with [13] is calculated as ratio of isomerized products to the converted alkanes.

The influence of temperature was studied by [14] on n-hexane and n-heptane hydroisomerization over Zr-Al-MCM-41 catalyst and it was established that conversion in both cases increases with raising of process temperature and reaches its maximum at 375 °C. While isomerization degree, vice versa, decreases with temperature increasing. Also, more quantity of undesirable by-products are observed with growing of process temperature. Thus, the main issue is establishing the most optimum temperature of the process at which high selectivities (>90%) achieved at still high conversions (>80 %).

Product composition studying plays a significant role at hydroisomerization process of n-alkanes. It includes [5]:

- Composition of liquid cracking products, which have an interest as components of gasoline
- Composition of iso-alkanes, especially, the amount of the mono-branched isomers (methyl-substituted), which possess highest cetane number.

The composition of iso-C₁₂H₂₆ hydrocarbons produced in the isomerization of n-dodecane over bifunctional catalysts on the base of mesoporous aluminosilicates (Si/Al ratio = 5, 10, 20, 40) promoted by 0,5 wt % Pt was studied using GLC and GC-MS techniques in the work [5]. It was established that for all catalysts methylundecanes are the main products at process' temperatures up to 310 °C. Also it was found that increasing of Al-content in mesoporous aluminosilicates leads to decreasing by 1,7 times of methyl-undecanes part in the isomerization products obtained at the same temperature.

However, there are no publications describing experiments of diesel fractions hydroisomerization, i.e. action of bifunctional catalysts on the base of mesoporous aluminosilicates is studied only on model n-alkanes compounds. That is why nowadays bifunctional catalysts on the base of mesoporous aluminosilicates aren't

used in the oil refining factories. Also the main problem is finding out the most optimum conditions (Si/Al ratio, content of incorporated metal, temperature, sources of silicon and aluminium while preparing aluminosilicates, etc.) of bifunctional catalyst preparation at which both high conversion (>80 %) and high selectivity (>90 %) are achieved.

Thus, studying of bifunctional catalysts on the base of mesoporous aluminosilicates for the process of n-alkanes hydroisomerization is very important. However no one technique of mesoporous aluminosilicates preparation doesn't lead to the significantly high efficiency of bifunctional catalysts on their basis. Also experiments on diesel fractions should be provided, because only they can prove us, if it is necessary and profitable to use mesoporous aluminosilicates on the oil refining factories. Our hypothesis is that the optimization of mesoporous aluminosilicates techniques will lead to the efficiency increasing of bifunctional catalysts on their basis.

References

1. T. Linssen, P. Cool, E.F. Vansant, S. Aldea, G. Poncelet, Octane hydroisomerization over hexagonal mesoporous aluminosilicates synthesized from leached saponite, *J. Porous Mater.* 12 (2005) 35–40. doi:10.1007/s10934-005-5231-2.
2. D.M. Antonelli, J.Y. Ying, Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 34 (1995) 2014–2017. doi:10.1002/anie.199520141.
3. A.A. Romero, M.D. Alba, J. Klinowski, Aluminosilicate mesoporous molecular sieve MCM-48, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 123–128. doi:10.1021/jp971469s.
4. S. V. Lysenko, I.O. Kryukov, O.A. Sarkisov, A.B. Abikenova, S. V. Baranova, V.A. Ostroumova, S. V. Kardashev, A.B. Kulikov, E.A. Karakhanov, Mesoporous aluminosilicates as components of gas oil cracking and higher-alkane hydroisomerization catalysts, *Pet. Chem.* 51 (2011) 151–156. doi:10.1134/S0965544111030091.
5. E.A. Karakhanov, S. V. Kardashev, A.L. Maksimov, S. V. Baranova, A.B. Kulikov, V.A. Ostroumova, S.I. Shirokopoyas, S. V. Lysenko, Hydroisomerization of n-dodecane on bifunctional catalysts containing mesoporous aluminosilicates, *Pet. Chem.* 52 (2012) 228–232. doi:10.1134/S0965544112040020.
6. V. Calemma, S. Peratello, C. Perego, Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO₂-Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 190 (2000) 207–218. doi:10.1016/S0926-860X(99)00292-6.
7. V.M. Akhmedov, S.H. Al-Khowaiter, Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High n-Alkanes, *Catal. Rev.* 49 (2007) 33–139. doi:10.1080/01614940601128427.
8. Y. Liu, C. Liu, C. Liu, Z. Tian, L. Lin, Sn-Modified Pt / SAPO-11 Catalysts for Selective Hydroisomerization of n-Paraffins, 91 (2004) 1266–1271.
9. S.P. Elangovan, C. Bischof, M. Hartmann, Isomerization and hydrocracking of n-decane over bimetallic Pt ± Pd clusters supported on mesoporous MCM-41 catalysts, 80 (2002) 35–40.
10. R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, I. Nowak, M. Ziolek, M.M. Bettahar, Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves: Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene, *Appl. Catal. A Gen.* 268 (2004) 241–253. doi:10.1016/j.apcata.2004.03.047.
11. C. Nie, L. Huang, D. Zhao, Q. Li, Performance of Pt / Al-SBA-15 catalysts in hydroisomerization of n-dodecane, *Catal. Letters.* 71 (2001) 117.
12. S. Parmar, K.K. Pant, M. John, K. Kumar, S.M. Pai, B.L. Newalkar, Hydroisomerization of long chain n-paraffins over Pt/ZSM-22: Influence of Si/Al ratio, *Energy and Fuels.* 29 (2015) 1066–1075. doi:10.1021/ef502591q.
13. X. Chen, M. Jia, G. Liu, X. Zhang, L. Wang, Z. Mi, Catalytic performance of grafted Al-MCM-41 in hydroisomerization of n-dodecane, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5856–5861. doi:10.1016/j.apsusc.2010.03.060.
14. I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, N. Lingappan, Hydroisomerisation of C₆-C₇ n-alkanes over Pt loaded zirconium containing Al-MCM-41 molecular sieves, *Microporous Mesoporous Mater.* 71 (2004) 109–115. doi:10.1016/j.micromeso.2004.03.016.

ISOMERIZATION OF PARAFFIN HYDROCARBONS ON THE ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS

*Yessemaliyeva A.S., Vassilina G.K., Kuanysheva S.
al-Farabi KazNU, SRI NCTandM
esemaliyeva@mail.ru*

The isomerization is the most an efficient way of quality improvement for petrol fractions of oil with use the zeolite-containing catalysts [1]. In Kazakhstan there is no catalytic production. But there are enormous resources of natural zeolites that allows to organize a construction of production of catalysts on the basis of the available mineral raw materials [2-4].

In modern unstable economic policy there was a problem of development of a preparation method of highly active and selective catalysts on the basis of the modified natural zeolites for the isomerization process.

Refining low-octane gasoline fractions of oil on zeolite catalysts are the most promising small-scale production of high-octane gasoline.

In the process of an isomerization there is a receiving of important isoparaffins from linear structures, to more increased octane number.

The modified types are hardly substitutable and effective catalysts in petrochemical processes, in particular in the process of an isomerization. Metals are used for promotion of natural catalytic bases, with subsequent formation of bifunctional catalysts. Catalysts promoted with metals transform acidic catalysts into bifunctional, by adding to it a metallic properties. Isomerization of low-molecular paraffins occurs thanks to both acidic and metallic properties of a promoted bifunctional catalysts.

Products of n-paraffins isomerization help to increase quality of gasoline fuels. Their yield increases only at using of strong acid-base catalysts. Reaction of an isomerization was studied from all directions, but still use of the corresponding, effective and cheap catalyst remains a problem.

In Kazakhstan there are productions on obtainment of gasoline, but the modified natural catalysts aren't used. The urgent purpose is creation of the promoted natural basis for the purpose of improvement and reduction in cost of production.

The aim of the work is the synthesis of highly effective catalyst on the basis on a modified molybdenum and lanthanum natural zeolites for the isomerization process of n-paraffins and study of their physical and chemical and catalytic properties. In the study of physical and chemical samples of materials, X-ray fluorescence analysis, thermographic analysis, X-ray phase analysis, BET method, thermodesorption of ammonia, gas-liquid chromatography were used.

Promotion of the zeolite-containing catalysts forms acidic and basic active centers on the surface of catalyst.

The strength of the acid sites is also depends from the coordination of silicon in the structure of zeolite. The most preferable arrangement is octahedral. Besides, Si/Al ratio influences on the quantity of strong acid centers.

The modification of zeolite on a binder is mostly conducted by combining of impregnation and ionic exchange methods.

Acid treatment of zeolite during ionic exchange method increases the adsorption ability of zeolites and binder. It is explained by removal of impurities from initial adsorbents, change of Si/Al ratio, transformation of zeolite structure into H-form and zeolite dealumination.

For the first time the method of obtaining a highly active and stable catalyst based on natural zeolite of the Shankanay deposit, which was modified with molybdenum (2 wt.%) and lanthanum (5 wt.%), supported to the activated bentonite (20-80 wt.%) of Tagan deposit was developed. Catalytic activity of the synthesized samples has been studied on the example of transformation of n-octane in a temperature interval ($T=250-275-300^{\circ}\text{C}$) at a constant feed rate ($W_{\text{feed}}=1\text{ h}^{-1}$).

Features of porous structure and acid properties of zeolite and the zeolite-containing of catalysts are revealed.

It is shown that the zeolite containing composite possesses the greatest isomerizing ability at a joint promoting with molybdenum and lanthanum which is characterized by the greatest specific surface and acidity. Yield of isoparaffins at conversion degree equal to 53 % for n-octane makes 54 %.

The isomerization of n-octane on the various zeolite-containing catalysts is studied. The most active catalyst Mo-La/Zeolite+Bentonite has proved. It is established that the optimum temperature of n-octane isomerization process is 300°C .

The tests of the Mo-La/zeolite+bentonite catalyst in transformations of narrow gasoline fractions were carried out. The optimum temperature for their processing into a high-octane component is 300°C . The octane number during processing was increased by 18-24 points.

Advantages of bifunctional catalysts:

- Catalyst can be active only at presence of both acid and hydrogenating-dehydrogenating active sites.
- Equilibrium shift under pressure of hydrogen to the left so that the limiting stage is the stage of formation of a carbenium-ion.

The method of catalysts preparation was proposed in works and consists of next stages:

- agglomeration of zeolite,
- incorporation of functions (acid and metallic)
- activation of the metallic component

So, modifying of natural adsorbent, in particular the zeolite supported on the clay carrier allows to conduct fully an isomerization of paraffin thanks to a bifunctional properties of the received catalysts. Most of the catalysts have narrow direction of action and consequently smaller opportunities of application. My hypothesis

is that using bifunctional catalysts on the basis of natural adsorbents will help to increase quality of the products and will allow to reduce wastes.

References

1. Ясакова Е. А. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Е. А. Ясакова, А. В. Ситдикова, А. Ф. Ахметов // Нефтегазовое дело. – 2010. – № 1. – С. 1-19.
2. Величина Л. М. Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 никелем на его активность и стабильность в процессе изомеризации n-алканов C₅-C₈ и прямогонной бензиновой фракции нефти / Л. М. Величина, Д. А. Канашевич, А. В. Восмерилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – № 4. – С. 327-338.
3. Кузьмина Р. И., Игнатъев С. В. Превращение n-гексана и стабильного гидрогенизата на поверхности высокомолекулярных цеолитных систем // Изв.Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2014. – Т. 14, вып. 1. – С. 23-28.
4. Кузьмина Р. И., Заикин М. А., Манин С. Д., Мендагалиева Д. Р. Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2017. – Т. 17, вып. 1. – С. 24-29.

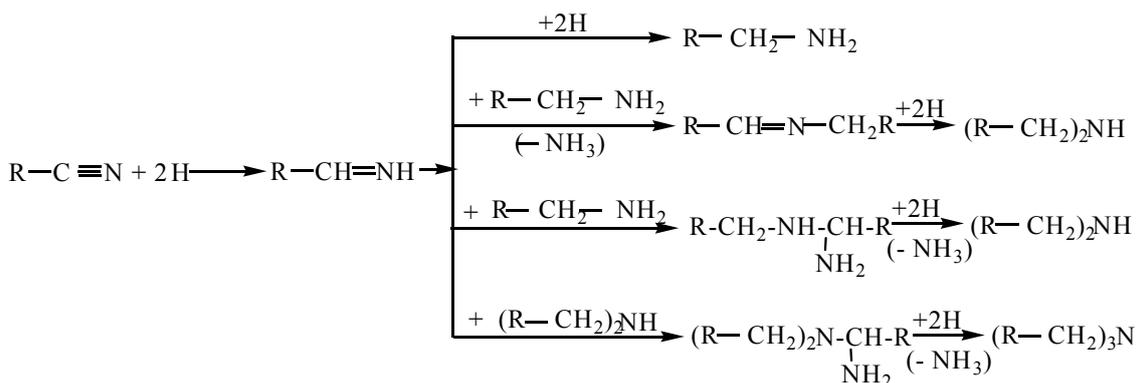
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ НИТРИЛОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ В СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ПЕРВИЧНЫЕ АМИНЫ

^{1,2}Т.С. Абильдин, ^{1,2}Г.К. Василина, ¹А. Акай, ¹Д. Байсултан,
¹Н. Саметов, ³Д. Жаркенова
¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби
²НИИ новых химических технологий и материалов
³Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова
 abildin54@mail.ru

Алифатические и ароматические амины различного строения широко используются для синтеза биологически активных веществ, лекарственных препаратов, эффективных ПАВ, синтетических красителей, термостойких пластических материалов и т.д., что делает весьма актуальной проблему разработки удобных и экономически выгодных методов их получения [1-5]. Анализ литературных источников, посвященных исследованию восстановления нитрилов показывает, что гетероциклические и аминонитрилы гидрируются труднее, чем алифатические, а последние труднее, чем ароматические. С усложнением строения нитрилов, старость гидрирования, как правило, уменьшается, наряду с этим снижается и выход первичных аминов.

На основании полученных экспериментальных данных нами предпринята попытка провести сравнение кинетических закономерностей восстановления олеонитрила, стеаронитрила и смесей изофталонитрилов в зависимости от их строения, определить реакционную способность нитрилов к гидрированию в зависимости от длины углеродной цепи и определить основные кинетические закономерности исследуемых нитрилов: зависимость скорости реакции от природы растворителя и количества аммиака, давления водорода и температуры опыта [3, 6].

Анализ литературы и собственный экспериментальный материал показывает, что процесс гидрирования нитрилов в жидкой фазе весьма сложен. Согласно ниже приведенной схеме, альдимин является общим промежуточным веществом [1-6]:



На металлах восьмой группы нитрил хорошо адсорбируются, и скорость реакции определяется скоростью воспроизводства активного водорода на поверхности, т.е. процесс лимитируется в основном активацией водорода. Скорость воспроизводства водорода на поверхности зависят от природы катализатора, растворителя, давления водорода и температуры опыта [2-6]. Следовательно, при разработке способов получения аминов путем гидрирования нитрилов необходимо особое значение обратить на эти факторы. При атмосферном давлении нитрилы на металлах восьмой группы гидрируются с незначительной скоростью.

Сопоставление экспериментальных и литературных данных показывает, что скорость гидрирования нитрилов и выход аминов в значительной степени определяются природой нитрила, катализатора и растворителя. Особо надо отметить влияние аммиака, температуры опыта и давления водорода на гидрирование исследуемых нитрилов и состав продуктов реакции.

Активность, селективность и стабильность скелетного никеля можно значительно повысить путем модифицирования его различными переходными металлами ($Ni_{50-x}Me_x-50\%Al$) [5-9].

Каталитическое гидрирование нитрилов проводилось в жидкой фазе в изобарно-изотермическом режиме на кинетической установке высокого давления (КУВД), позволяющей контролировать расход водорода в единицу времени [3, 6]. Реактор представляет собой каталитическую "утку" из нержавеющей стали. Объем реакционного сосуда - 0,15 л, число односторонних качаний 600-700 в мин. Растворитель – спирт + NH_3 . Гидрирование осуществляют до прекращения поглощения водорода из газовой фазы.

При гидрировании олеонитрила, стеаронитрила, бензонитрила и смесей изофтало-, терефталонитрилов в спирте при различных давлениях водорода на Ni-Nb (5 % Nb) катализаторе установлено, что активность этого катализатора в 1,5-2,0 раза выше, чем Ni-Ti (3 % Ti) и в 3-6 раза выше активности Ni-Ренея (Ni-ск.) в зависимости от условий проведения эксперимента и природы гидрируемых нитрилов [3, 6].

На основании данных постадийного анализа продуктов гидрирования нитрилов с использованием различных физико-химических методов показано, что первым промежуточным продуктом является иминное соединение [2-6].

Изучено влияние концентрации аммиака на степень превращения олеонитрила, стеаронитрила, бензонитрила и смесей изофтало-, терефталонитрилов в соответствующие амины, диамины, т.е. на выход первичных аминов в присутствии катализатора Ni-Nb.

Из данных таблицы 1 видно, что выход аминов растет с увеличением концентрации аммиака. По данным таблицы 1 также видно, что без аммиака выход аминов, диаминов составляет 63-67 %. Максимальный выход 96-98 % соответствует весовому соотношению нитрил:аммиак, равном 1:3.

Таблица 1 – Зависимость выхода первичных аминов от соотношения нитрил:аммиак ($Ni-Nb_{ск}$, $A_{4H_2} = 1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$, 4,0 МПа, 353 К, растворитель - метанол)

Соотношение нитрил : аммиак	Гидрируемое вещество	Выход первичных аминов, %
без NH_3	Олеонитрил Стеаронитрил Бензонитрил смесей изофтало-, терефталонитрилов (50:50, г/г)	Октадециламин=70-72 Октадециламин=65-67 Бензиламин=69-70 м-, п-ксилилендиамины=63-67
1:3	Олеонитрил Стеаронитрил Бензонитрил смесей изофтало-, терефталонитрилов (50:50, г/г)	Октадециламин=97-98 Октадециламин=96-98 Бензиламин=97-98 м-, п-ксилилендиамины=96-98

Увеличение соотношения нитрил:аммиак до 1:4 практически не влияет на выход аминов. Высокий выход первичных аминов (96-98 %) в спиртово-аммиачных растворах говорит в пользу альдиминового механизма [2-6].

Литература

- 1 Клюев М.В., Абдуллаев М.Г. Каталитический синтез аминов. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. - 160 с.
- 2 Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов. // Успехи химии. - 1964. - Т. 33. - № 6. - С. 664-686.
- 3 Абильдин Т.С., Кусепов А.К., Жубанов К.А. О некоторых закономерностях реакции гидрирования нитрилов под давлением водорода. // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. - 2002. - №2. - С. 43-63.
- 4 Волкова Л. Д., Кагарлицкая Н.В., Закумбаева Г.Д. К механизму гидрирования нитрильной группы. Гидрирование бензонитрила на никелевом, платиновом и палладиевом катализаторах // Изв. АН КазССР. Сер. хим. - 1973. - №4. - С. 70-72.
- 5 Щеглов Н.И., Сокольский Д.В., Андреева А.А., Куйдина В.П., Ельчищев П.Н. Получение диаминов и полиаминов каталитическим восстановлением циан-групп // Катализаторы жидкофазной гидрогенизации: сб. науч. тр. / Ин-т хим. наук АН КазССР, Алма-Ата: Наука, 1966. - Т.14. -С. 167-191.
- 6 Абильдин Т.С. Каталитический синтез алифатических и ароматических аминов под давлением водорода: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.15 – Алматы: КазНУ, 2010. - 239 с.
- 7 Пушкарева Г.А., Фасман А.Б. Активность и селективность многокомпонентных никелевых катализаторов Ренея.// Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII группы: сб. науч. тр./ ин-т органического катализа и электрохимии-Алма-Ата: Наука, 1980.-Т.20.-С.34-43.
- 8 Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Голубкова Г.В., Козлова Л.В. Активность скелетных катализаторов из Ni-Al-Ti-сплавов, полученных пирометаллургическим и механохимическим сплавлением, в процессах гидрирования.// Кинетика и катализ.-1995.-Т.36.-№1.-С.117-120.
- 9 Швеи И.С. Исследование промотированных скелетных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования. - Автореф. дисс. ...канд. хим. наук.-Алма-Ата, 1973.-27 с.

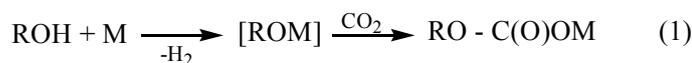
ЩЕЛОЧНЫЕ СОЛИ АЛКИЛУГОЛЬНЫХ КИСЛОТ КАК КАРБОКСИЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ ФЕНОЛОВ И НАФТОЛОВ

*Н.Ж. Кудайбергенов, Н.Р. Есенжанова, М.К. Кожмахмет, Г. Б. Калменова,
Г.Ж. Жаксылыкова*

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы
esenzhanova.nursaule@mail.ru*

Поиск путей широкого вовлечения оксидов углерода, являющихся одними из наиболее многотоннажных выбросов многих промышленных производств, в химическом синтезе представляет собой исключительно актуальную проблему современной химии. Особенно большое внимание уделяется утилизации диоксида углерода, который рассматривается как важный источник углеродного сырья для промышленного органического синтеза в будущем [1-4]. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также важное природоохранное значение, так как является одним из путей снижения антропогенных выбросов диоксида углерода – главного компонента парниковых газов в атмосферу. Молекула диоксида углерода является химически инертной и подавляющее большинство реакций с участием диоксида углерода протекает лишь в определенных условиях (применение жестких условий проведения процесса, использование катализаторов и др.), в то же время некоторые его легкодоступные простейшие производные являются достаточно активными соединениями. В частности представляют интерес синтезы на основе щелочных солей алкилугольных кислот (металлалкилкарбонатов).

Несмотря на то, что соли алкилугольных кислот известны давно, синтетические методы их получения исследованы недостаточно. Наиболее распространенным способом получения щелочных солей алкилугольных солей является получение их взаимодействием диоксида углерода с алкоголями щелочных металлов, синтезируемых из металлических щелочных металлов и спиртов (1):



M = Na, K; R = алкил

Хотя вышеприведенный способ синтеза натрий- и калийалкилкарбонатов достаточно удобен для их синтеза в лабораторных условиях, для промышленного производства он мало пригоден ввиду взрывоопасности смеси водорода, выделяемого на стадии получения алкоголей, с воздухом. В работе [5] описан способ получения этилата натрия взаимодействием гидроксида натрия с этанолом в простой

аппаратуре, позволяющей практически полностью перевести гидроксид натрия в этилат натрия при использовании в качестве водоотнимающего средства негашеной извести. На основе усовершенствования способа получения этилата натрия, описанного в работе [5], нами разработан простой и удобный метод синтеза этилатов натрия и калия из этанола и соответствующих гидроксидов натрия и калия (реакция 2) [6]. Эта реакция протекает с выделением воды, поэтому для смещения равновесия вправо в качестве водоотнимающего средства использована негашенная известь.



M = Na, K

Синтез этилата натрия осуществляют в двух взаимосвязанных с двумя трубками сосудах (колбы А и Б), причем в сосуде А из едкого натра и этанола получают этилат натрия, а в сосуде Б осушают спирт с негашеной известью (рис. 1). Оба сосуда нагревают до кипения этанола. Пары спирта и выделяющейся в ходе реакции воды (азеотропная смесь) из сосуда А поступает в холодильник, конденсат из которого через спиртовой затвор стекает во второй сосуд Б, где влажный спирт высушивается негашеной известью, после чего пары спирта по другой трубке поступает в сосуд А, непрерывно барботируя через спиртовой раствор едкого натра и этилата натрия. Процесс ведут в течение 3-7 часов при соотношении реагентов $[\text{NaOH}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]=1:8$.

Разработанный простой, промышленно применимый способ получения этилатов натрия и калия использован нами для синтеза натрийэтилкарбоната и калийэтилкарбоната. Последние использованы в качестве карбоксилирующих реагентов гидроксиаренов для синтеза гидроксиароматических кислот.

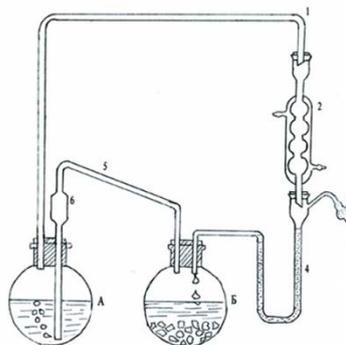


Рисунок 1 – Установка для синтеза этилата натрия.

А и Б – реакционные сосуды (колбы) 1 – трубка для перегонки азеотропной смеси, 2 – холодильник, 3 – хлоркальциевая трубка, 4 – спиртовой затвор, 5 – трубка для перегонки осушенного спирта, 6 – противосбросовое расширение

Следует отметить, что на настоящий момент свойства щелочных солей алкилугольных кислот изучены крайне мало. Они представляют собой трудноочищаемые мелкокристаллические вещества белого цвета, чрезвычайно плохо растворимые во многих органических растворителях (эфир, этанол, ацетон, бензол и др.); не имеют четкой температуры плавления: при нагревании до 380-400⁰С медленно без плавления разлагаются с выделением газообразных продуктов. В недавней работе [7] приведены некоторые интересные сведения о синтезе и свойствах натрийэтилкарбоната. Побудительным мотивом этих исследований было предложение авторов данной работы использовать натрийэтилкарбонат, синтезированного барботированием диоксида углерода через раствор гидроксида натрия в этаноле, для фиксации и хранения/утилизации диоксида углерода из промышленных отходящих газов.

Предложена следующая общая схема синтеза натрийэтилкарбоната при абсорбции CO_2 в этанольном растворе NaOH (3):



Реакция (3) состоит из двух последовательных стадий (4) и (5):



Кроме главной реакции (3) могут протекать также побочные реакции (6)-(8), которые суммарно можно изобразить в виде (9):



Таким образом, выпадающий осадок натрийэтилкарбоната может содержать NaHCO_3 в следовых количествах. Исследовано термическое разложение натрийэтилкарбоната. Найдено, что при 137°C в атмосфере N_2 натрийэтилкарбонат разлагается с образованием Na_2CO_3 , CO_2 и диэтилового эфира, а при обычных атмосферных условиях медленно разлагается с образованием $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CO_2 .

Продукты карбоксилирования фенолов и нафтолов – гидроксibenзойные и гидроксинафтойные кислоты находят широкое практическое применение. Многие из них обладают биологической активностью и применяются в производстве лекарственных препаратов, находят использование в качестве антиоксидантов, консервантов и в производстве полимерных материалов [8, 9].

В работе проведен анализ исследований авторов в области использования щелочных солей алкилугольных кислот (легкодоступные производные диоксида углерода) в качестве карбоксилирующих реагентов гидроксиаренов. Продукты карбоксилирования гидроксиаренов гидроксиароматические кислоты и их производные находят широкое практическое применение в качестве полупродуктов для получения лекарственных препаратов, пестицидов, красителей и полимерных материалов. Разработан простой, удобный, промышленно применимый метод синтеза натриевой и калиевой солей этилугольной кислоты взаимодействием диоксида углерода с гидроксидами натрия и калия, соответственно. Установлено, что натрийэтилкарбонат и калийэтилкарбонат являются эффективными карбоксилирующими реагентами гидроксиаренов (фенолов и нафтолов). Основным промышленным способом синтеза гидроксibenзойных и гидроксинафтойных кислот является карбоксилирование соответствующих фенолятов и нафтолятов щелочных металлов под давлением диоксида углерода (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза фенолятов и нафтолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих фенолятов и нафтолятов щелочных металлов. Показано, что карбоксилирование фенолов и нафтолов натрийэтилкарбонатом и калийэтилкарбонатом является более удобным, простым и экологически чистым способом синтеза гидроксibenзойных и гидроксинафтойных кислот.

Литература

- [1] Aresta M. (2003) Carbon Dioxide: Recovery and Utilization. - Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands. ISBN: 978-94-017-0245-4.
- [2] Riduan SN, Zhang YG. (2010) Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions, Dalton T, 39:3347-3357. DOI: 10.1039/b920163g
- [3] Holscher M, Gurtler C, Keim W, Muller TE, Peters M, Leitner W. (2012) [Carbon Dioxide as a Carbon Resource - Recent Trends and Perspectives](#), Z Naturforsch B, 67:961-975. DOI: 10.5560/ZNB.2012-0219
- [4] Suerbaev KhA. (2010) Carbon Dioxide as a Source of Carbon in Chemical Synthesis, Eurasian Chemico-Technological Journal, 12:105-115. DOI: [10.18321/ectj32](#)
- [5] Slobodskoj AG, Davydov IF. (1963) Medical industry [Medicinskaja promyshlennost'] 7:40-41. (In Russian)
- [6] Suerbaev KhA, Kanapieva FM, Ahmetova GB, Shalmagambetov KM. (2006) Method for the preparation of sodium ethoxide [Sposob polucheniya jetilata natrija]. Preliminary Patent of the Republic of Kazakhstan [Predvaritelnyi patent Respubliki Kazakhstan]. (In Russian)
- [7] Han SJ, Wee JH. (2016) Carbon Dioxide Fixation via Synthesis of Sodium Ethyl Carbonate in NaOH-dissolved Ethanol, Ind Eng Chem Res, 55:12111-12118. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03250
- [8] Brel AK, Lisina SV, Budaeva YuN. (2015) Derivatives of hydroxybenzoic acids and their salts: Synthesis and pharmacological activity, Russ J Gen Chem 85:387-391. DOI: 10.1134/S1070363215020073
- [9] [Seidel C](#), [Schnekenburger M](#), [Mazumder A](#), [Teiten MH](#), [Kirsch G](#), [Dicato M](#), [Diederich M](#). (2016) 4-Hydroxybenzoic acid derivatives as HDAC6-specific inhibitors modulating microtubular structure and HSP90 alpha chaperone activity against prostate cancer, Biochem Pharmacol, 99:31-52. DOI: 10.1016/j.bcp.2015.11.005

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ α -ОЛЕФИНОВ МОНОКСИДОМ УГЛЕРОДА И СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Н.Ж. Кудайбергенов, Н. Е. Асан, К. Д. Кушербаева, Г.Ж. Жаксылыкова

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы
n.zh.kudaibergenov@gmail.com*

Внимательный анализ достижений каталитического химического синтеза за последние годы позволяет с большой уверенностью утверждать, что будущее лабораторного и промышленного органического синтеза во многом будет определяться успехами развития гомогенного катализа, более точно - успехами в разработке гомогенных металлокомплексных катализаторов. На последние возлагаются большие надежды в решении важных проблем, касающихся экономики сырья и энергии при осуществлении промышленных процессов органического синтеза [1, 2].

Гомогенные металлокомплексные катализаторы отличаются более высокой активностью, они обычно работают при низких температурах и давлениях с великолепными регио-, энантио- и диастероселективностями, чем традиционные гетерогенные катализаторы. При этом активность и селективность действия гомогенного металлокомплексного катализатора можно оптимизировать, варьируя лиганды, растворитель, температуру и давление. Такие общеизвестные недостатки растворимых металлокомплексных катализаторов, как трудность их отделения от продуктов реакции и их относительно невысокая термическая устойчивость, в ряде случаев могут быть преодолены специальными приемами, например гетерогенизацией катализаторов путем иммобилизации на инертных неорганических и полимерных подложках [3-5].

Соединения фосфора являются исключительно важными лигандами во многих каталитических системах на основе комплексов металлов [5]. Мощным стимулом интенсивного развития химии координационных соединений металлов с фосфорсодержащими лигандами явилось открытие высокой каталитической активности трис(трифенилфосфин)хлорродия (I) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (катализатор Уилкинсона) в реакции гидрирования алкенов и алкинов в исключительно мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). С тех пор интерес к металлокомплексным катализаторам с фосфорсодержащими лигандами (МКФЛ) со стороны химиков-исследователей и химиков практиков не спадает. Это обусловлено, во-первых, впечатляющими успехами в разработке эффективных катализаторов лабораторного и промышленного синтеза самых различных органических соединений среди МКФЛ и, во-вторых, широкой возможностью варьирования структур и свойств фосфорсодержащих лигандов, что обусловлено, в свою очередь разработанностью и широким развитием химии органических соединений фосфора. МКФЛ проявляют каталитические свойства в самых различных химических процессах, таких как реакции восстановления, окисления, карбонилирования, замещения, присоединения, изомеризация, олигомеризация и др. Многие из этих изученных процессов перспективны в плане их практического осуществления. На сегодняшний день среди реально применяемых в промышленности металлокомплексных катализаторов МКФЛ принадлежит одна из ведущих позиций.

α -Олефины, являющиеся одним из крупнотоннажных продуктов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, находят применение для производства поверхностно-активных веществ, синтетических смазок, спиртов-пластификаторов, жирных кислот и их производных и мономеров для получения полимерных материалов. Одним из ценных производных жирных кислот, получаемых на основе терминальных олефинов, являются сложные эфиры, находящие широкое практическое применение. Существует ряд широкоизвестных методов синтеза сложных эфиров. Наиболее важными из них являются этерификация, ацилирование спиртов и фенолов, алкоголиз и ацилирование сложных эфиров и переэтерификация сложных эфиров и алкоголиз нитрилов [6].

Развитие гомогенного металлокомплексного катализа делает перспективным другой путь синтеза сложных эфиров – гидроалкоксихлоркарбонилирование алкенов (алкинов) монооксидом углерода и спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов. Преимуществом этого метода синтеза сложных эфиров является одностадийность процесса, доступность исходных реагентов и возможность влияния на ход протекания реакции варьированием условий проведения процесса и природы металлокомплексного катализатора. В качестве последних часто и весьма успешно используется МКФЛ [5].

Наибольшую каталитическую активность в реакции гидроалкоксихлоркарбонилирования олефинов проявляют катализаторы на основе комплексов металлов VIII группы периодической системы. Каталитическая активность, стабильность и селективность последних зависит от типа комплексообразователя, состава координационной сферы, условий проведения синтеза, а также применения внешних стабилизаторов и промоторов. На настоящий момент наиболее перспективными являются катализаторы на основе фосфиновых комплексов палладия, благодаря благоприятным сочетанием в его нуль- и двухвалентных формах донорных и акцепторных свойств [7-9]. В качестве стабилизаторов каталитических систем на основе фосфиновых комплексов палладия чаще всего используют трифенилфосфин. Его стабилизирующую функцию связывают со стабилизацией состава

основного комплекса, предотвращающей возможную дезактивацию активных комплексов каталитического цикла реакции за счет реакции лигандного обмена. В качестве внешних промоторов широко используются различные кислоты Бренстеда, облегчающие генерирование промежуточных гидридных комплексов палладия, играющих ключевую роль в каталитическом цикле реакции. Намного меньше исследовано в качестве промотора этих реакции кислоты Льюиса [10, 11]. Наиболее эффективны сильные Бренстедовские кислоты, такие как *p*-толуолсульфокислота или метансульфокислота (CH₃SO₃H), которые образуют сопряженные слабокоординирующие анионы. Сильнокоординирующие анионы снижают скорость кинетически важной стадии введения реагентов (СО, олефин) во внутреннюю сферу металла-комплексобразователя, в то время как слабокоординирующие анионы делают Pd-центр каталитических систем более доступным, что облегчает его взаимодействие с реагентами в каталитическом цикле.

В работе с целью разработки новых, эффективных и экологически чистых способов получения практически ценных сложных эфиров карбоновых кислот проведены исследования реакции гидроалкоксикарбонилирования ряда терминальных олефинов нормального строения (гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1) и разветвленного строения (изобутилен) монооксидом углерода и моно- и полиатомными спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе фосфиновых комплексов палладия при низких давлениях монооксида углерода (≤ 20 атм). В качестве катализаторов изучены двух- и трехкомпонентные системы на основе PdCl₂ и комплексов Pd(Асac)₂, PdCl₂(PPh₃)₂, Pd(PPh₃)₄, содержащие свободный лиганд (PPh₃) в качестве стабилизатора и бренстедовскую кислоту (TsOH) в качестве промотора. Показано, что наиболее высокую каталитическую активность в изученных реакциях обладают лишь трехкомпонентные системы PdCl₂-PPh₃-TsOH, PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-TsOH, Pd(Асac)₂-PPh₃-TsOH и Pd(PPh₃)₂-PPh₃-TsOH. Найдено, что реакция гидроалкоксикарбонилирования α -олефинов нормального строения протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения, а в случае олефина разветвленного строения (изобутилен) протекает региоселективно с образованием продукта линейного строения. Исследовано влияние различных условий проведения реакции (соотношение исходных реагентов и компонентов каталитических систем, температура, давление СО, продолжительность) на ход протекания процесса и на выход целевых продуктов. Найдены оптимальные параметры проведения изученных реакции. Исследована реакция гидроалкоксикарбонилирования изобутилена монооксидом углерода и полиатомными спиртами (этиленгликоль, глицерин) в присутствии системы Pd(Асac)₂-PPh₃-TsOH при низких давлениях монооксида углерода (≤ 20 атм). Установлено, что гидроалкоксикарбонилирование изобутилена монооксидом углерода и этиленгликолем протекает региоселективно по крайнему атому углерода с образованием (независимо от соотношения исходных реагентов) продуктов линейного строения – моно- и дигликолидов изовалериановой кислоты, а в случае глицерина реакция также протекает региоселективно по крайнему атому углерода с образованием в зависимости от соотношения исходных реагентов моно- и ди-, ди- и три- или моно-, ди- и триглицеридов изовалериановой кислоты. Результаты проведенных исследований легли в основу разработки новых, эффективных и экологически чистых способов получения широкоупотребляемых лекарственных препаратов «Нововалидол», «Этиловый эфир α -бромизовалериановой кислоты» и «Корвалол-К».

Литература

- [10] Roper M. (2006) Selectivity, activity and durability: Homogenic catalysis in the chemical industry, *Chemie in Unserer ZEIT*, 40:126-135. DOI: 10.1002/ciuz.200600373
- [11] Behr A, [Neubert P.](#) (2012) *Applied Homogeneous Catalysis*. – Wiley-VCH, Weinheim. ISBN: 978-3-527-32633-4
- [12] He ZH, Hou ZS, Zhang YG, Wang TF, Dilixiati Y, Eli WMJ. (2015) Hydrocarboxylation of olefins by supported aqueous-phase catalysis, *Catalysis today*, 247:147-154. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.08.033
- [13] Pardey Aj, Suarez JD, Gascon G, Ortega MC, Longo C, Moya SA. (2008) Carbonylation of Naphtha by a Rhodium Complex Immobilized on Poly(4-vinylpyridine), *Cat Lett*, 126:112-118. DOI: 10.1007/s10562-008-9589-z
- [14] Suerbaev KhA. (2011) Metalcomplexes catalysts with phosphorcontaining ligands: Application in organic synthesis [Metallokompleksnyye katalizatory s fosforsoderzhashimi ligandami: Primenenie v organicheskom sinteze]. LAP Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, Germany. ISBN 978-3-8465-9062-1 (in Russ.).
- [15] Bardyk DL, Leffler UL. (2005) *Petroleum chemistry [Neftehimia]*. 3-rd ed., ZAO «Olimp-Biznes», Moscow. ISBN: 978-5-9693-0310-2. (in Russ.)
- [16] Tshabalala TA, Ojwach SO, Akerman MA. (2015) Palladium Complexes of (Benzoimidazol-2-ylmethyl)amine Ligands as Catalysts for Methoxycarbonylation of Olefins, *J Mol Catal A-Chem*, 406:178-184. DOI:10.1016/j.molcata.2015.05.012
- [17] Abarca G, Brown K, Moya SS, Bayon JC, Aguirre PA. (2015) Methoxycarbonylation of Styrene Using a New Type of Palladium Complexes Bearing P,N-donor Ligands as Catalysts, *Catal Lett*, 145:1396-1402. DOI: 10.1007/s10562-015-1502-y
- [18] Fini F, Beltrani M, Mancuso R, Gabriele B, Carfagna C. (2015) Selective Aryl alpha-Diimine/Palladium-Catalyzed Bisalkoxycarbonylation of Olefine for the Synthesis of Substituted Succinic Diesters, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 357:177-184. DOI: 10.1002/adsc.201400501
- [19] Yang J, Yuan YZ. (2009) Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine–Palladium Complex, *Catal Lett*, 131:643-648. DOI: 10.1007/s10562-009-0007-y
- [20] Suerbaev KhA, Kudaibergenov NZh, and Kurmansitova AK. (2016) Catalytic Hydroethoxycarbonylation of Octene-1 in the Presence of the System PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃, *Russ J Gen Chem+*, 86:2124–2125. DOI: 10.1134/S1070363216090243

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ПРОЦЕСС КРЕМНИЗАЦИИ ДЕРЕВА

<i>Уваров Н.Ф.</i> Мезопористые углеродные материалы и их применение в емкостных электрохимических устройствах	3
<i>Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т.</i> Процесс кремнизации дерева	6
<i>Ina Schaedlich, Daniel Weismann, Johanna Kowollik, Yu Sun, Helmut Sitzmann</i> Activation of pentane and dinitrogen with alkylcyclopentadienylnickel (II) complexes.....	9
<i>Oliver A. Gross, Sergej Lauk, Carsten Mueller, Wjatscheslaw Gidt, Yu Sun, Serhiy Demeshko, Franc Meyer, Helmut Sitzmann</i> Dehydrogenative coupling of diphenylphosphine with an alkylcyclopentadienyliron (II) catalyst.....	12
<i>Christian A. Roth, Christian Wilhelm, Stefan Ernst</i> Dealumination of zeolite ZSM -20 via ammonium hexafluorosilicate and oxalic acid.....	14
<i>Wjatscheslaw Gidt, Yu Sun, Helmut Sitzmann</i> Фиксация азота двухъядерными комплексами молибдена и вольфрама и азотсодержащие комплексы хрома.....	16
<i>Yitzhak Mastai</i> Chiral mesoporous materials based on silica and carbon: synthesis characterization and application	19
<i>А.А. Политов, А.Г. Телин</i> Механохимические технологии получения новых гибридных материалов для нефтяной промышленности.....	19
<i>Конуспаев С.Р. Ахатова З.С., Касенова Б.А., Нурбаева Р.К., Казмаганбетова А.М.</i> Технология выделения шерстного жира из промывных вод шерсти и его коммерциализация	21
<i>Баннов А.Г.</i> Оксид графита и родственные материалы: синтез, свойства и применение	23
<i>Iskakova A.A., Dunaev D.V. , Ulihin A.S., Uvarov N.F.</i> Effect of oxide surface modification on the transport properties of composites (C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄ -oxide	24
<i>Попов М.В., Широбокова М.С., Кувшинов Г.Г.</i> Исследование текстурных характеристик нановолокнистого углерода синтезируемого каталитическим разложением смеси пропана и бутана	26
<i>Фазылбекова Д. Э., Тимакова Е. В.</i> Получение диоксалатоввисмутат (III) аммония осаждением из растворов минеральных кислот.....	28
<i>Нусип Б., Рахматуллаева Д., Ибрашова Д.</i> Физико-химическое исследование двойной системы каррагинан- хитозан	30
<i>Удалова Т.А., Восмериков С.В., Григорьева Т.Ф., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.</i> Получение высокодисперсных вольфрама и молибдена из механокомпозитов восстановления их оксидов магнием	31
<i>Жумагул А. Ж. Динжуманова Р. Т.</i> Физико-химическое исследование каменных углей месторождения «Каражыра».....	33
<i>Кенес К.М., Алдабергенов М.К.</i> Получение нанокристаллических материалов на основе LAPO ₄	35
<i>Калмаханова М.С., Масалимова Б.К., Нурлыбаева А.</i> Столбчатые глины как новый адсорбент для очистки загрязняющих веществ от фармацевтических сточных вод.	39
<i>Тлеуханова Г.Б., Мусабеева Б.Х., Мурзагулова К.Б.</i> Получение микрокапсул противотуберкулезных препаратов на основе биополимеров	42
<i>Valeria Yarmiayev, Yana Miroshnikov, Gregory Gershinsky, David Zitoun</i> Fast kinetics in free standing 3d porous Cu ₃ P anode for Li ion battery.....	45
<i>Тоцевикова М.С., Попов М.В.</i> Сравнение физико-химических свойств ТРГ, НВУ и АУ для применения в суперконденсаторах	46
<i>Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К.</i> Исследование процесса взаимодействия хитозана с альгинатом натрия	47
<i>Борисенко Т.А., Титков А.И.</i> Полиольный синтез нано- и микропластин серебра стабилизированных оксипропилированными карбоновыми кислотами	49
<i>Александрова Т. П., С.Н. Овчинникова, Коцаренко Ю.И.</i> Динамика формирования и ингибирующие свойства самоорганизующихся монослоев додекантиола на медном электроде в щелочном растворе	51
<i>Тимакова Е. В., Афонина Л.И.</i> Получение β-Bi ₂ O ₃ из основного оксалата висмута (III).....	53
<i>Саломатина А.А., Крутский Ю.Л.</i> Синтез высокодисперсного порошка карбида хрома с использованием нановолокнистого углерода.....	55

Яковлева А.Н., Баннов А.Г. Исследование свойств саженатолненных эпоксидных композитов на базе олигомеров der-330 и der-331	57
Рогожников Н.А. Изучение адсорбции ионов висмута на грани золота (iii)	58
Попов М.В., Тощевицова М.С., Широбокова М.С., Кувшинов Г.Г. Влияние Ni-содержащих катализаторов на концентрацию водорода в процессе каталитического разложения углеводородов ряда C ₂ -C ₄	60
Ниязова Р. Н., Еремина Н.В., Исупов В.П. Механохимический синтез α - A-LIALO ₂	61
Островский Ю. В., Заборцев Г. М., Островский Д. Ю. Использование углеуминовых препаратов для обработки декантатов хвостохранилищ гидрометаллургических производств.....	64
Никитёнок О.В., Баннов А.Г. Синтез и модификация оксидов графита	66
Михайловская А.В., Мызь С.А., Кузнецова С.А., Шахтинейдер Т.П. Синтез смешанных кристаллов бетулина с адипиновой кислотой с помощью механохимических методов	67
Ложкина Е.А., Барабанов А.А., Крутский Ю.Л. Изучение особенностей полимеризации этилена на катализаторе на основе бис(имино)пиридинового комплекса железа.....	70
Loginov A. V., Aparnev A. I, Uvarov N.F. Synthesis of composites based on barium stannate	73
Михайловская А.В., Мызь С.А., Кузнецова С.А., Шахтинейдер Т.П. Синтез смешанных кристаллов бетулина с адипиновой кислотой с помощью механохимических методов	74
Anna Kozlova Influence of the nature of surfactants on the surface area of porous materials	77
Нуртазина Н.Д., Рахым А.Б., Имангалиева А.Н., Сейлханова Г.А. Особенности сорбции ионов Cu ²⁺ из водных растворов композиционным материалом на основе природного бентонита.....	78
Жаркын А., Динжуманова Р. Т. «Каражыра» кен орынындагы тас көмір өнімдерінің экстракциясы	80
Тилдан Ж.Ж., Токсанбай А.А., Рзахмет А.Н. Изучение взаимодействия ионов серебра с хитозаном	82
Квашина Т.С., Чушенков В.И. Синтез высокодисперсного порошка карбида кремния с использованием различных шихтовых материалов	83
Восмериков С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Григорьева Т.Ф., Ляхов Н.З. Получение механокомпозитов металл/низший оксид	86
Какаулин С. В., Езендеева Д. П., Гординеко М. Р. Коррекция распределения поля скорости при изготовлении макета распределителя газовых потоков каталитических реакторов окисления летучих органических соединений	88
Зайков Павел Васильевич Исследование процесса полимеризации метилметакрилата при импульсном электронно-лучевом воздействии	88
Жаров В.А., Жуков Б.Д. Согласование показаний измерительных ячеек датчика электропроводности и мутности для экспресс-контроля состава водных сред	89
Дубровская М. В., Крутский Ю. Л. Синтез высокодисперсного карбида ванадия (VC _{0.88}) с использованием нановолокнистого углерода.....	92
Жаров В.А., Жуков Б.Д. Correlation between analytical signals from double cuvettes sensor of electrical conductivity and absorbance.....	94
Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е. Новый наноразмерный никелито-купрато-манганит LaSrNiCuMnO ₆ и его рентгенографическое исследование	97
Алимкешова А.Х. Физико-химические свойства радиатора для радиационного охлаждения и для отражения солнечной энергии.....	99
Яковлева А.Н., Баннов А.Г. Исследование свойств саженатолненных эпоксидных композитов на базе олигомеров DER-330 и DER-331	102
Бердюгина И. С., Баннов А.Г. Твердость эпоксидных композитов, наполненных многостенными углеродными нанотрубками и антипиренами	103
Бактибаева Д., Камалдинова М. Условия активации поверхностей медико-биологических изделий для получения антибактериальных покрытий	105
Нусип Б., Рахматуллаева Д., Ибрашова Д. Физико-химическое исследование двойной системы каррагинан-хитозан	106
Куатқан Б.Е., Есимова А.А., Жұмат А.А. Разработка условий получения пористой платформы на основе диатомита для биоактивных систем.....	108
Турло Е.М., Саргун Т.В. Оптимизация технологической схемы окисления нафтолов методом непрямого электрохимического окисления.....	109
Турло Е.М., Квочина Е.А. Исследование температурной зависимости процесса извлечения хромат-ионов из растворов смешанными гидроксолями лития алюминия	110

<i>Бунькова Е. И., Тимакова Е.В.</i> Получение антибактериальной субстанции основного сукцината висмута (III).....	113
<i>Дорошенко А.О.</i> Особенности формирования катализаторов для реактора низкотемпературной паровой конверсии монооксида углерода	114
<i>Гурин К.В., Сысоев В.И., Лобяк Е.В., Окопуб А.В.</i> Влияние фторирования на сенсорные свойства двустенных углеродных нанотрубок	115
<i>Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е.</i> Синтез и рентгенографическое исследование нового наноразмерного кобальто-купрато-манганита LaSrCoCuMnO ₆	116
<i>Абекова Т.Б., Кливленко А.Н., Абековва Р.С., Кудайбергенов С.Е.</i> Композитті поливинил спирт криогельде БАЗ-дың сорбциялану процессін зерттеу.....	118

СЕКЦИЯ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

<i>Акбаева Д.Н., Бакирова Б.С., Кадиркулова Г.А., Рсалдина Д.Е., Батырбай С.А., Бугубаева Г.О., Зитцман Х.</i> Исследование смешанной каталитической системы PdCl ₂ /ПВП-CuCl ₂ /ПВП в реакции окисления октена-1	122
<i>Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Ахатова З.С., Нурбаева Р.К., Абай А.А.</i> Разработка условий щелочного гидролиза технического шерстного жира	124
<i>Бурханбеков К.Е., Аубакиров Е.А., Таимухамбетова Ж.Х., Ахметова Ф.Ж., Зильберберг И.Л.</i> Квантово-химические расчеты активности кислотных центров катализаторов на основе природного цеолита и отходов ферросплавного производства.....	126
<i>Манабаева А. М., Садыкова А.А., Ешова Ж. Т.</i> Экстракция угля Кияктинского месторождения органическими растворителями	128
<i>Ергазиева Г.Е. Тельбаева М.М. Смагулова С.Е. Тайрабекова С.Ж.</i> Биоэтанолды каталитикалық жолмен ароматты көмірсутектерге айналдыру	130
<i>Абильмажинова Д.З., Джелдыбаева И.М., Ермолдина Э.Т., Каирбеков Ж.К.</i> Способ получения гуминовых веществ из низкоминерализованных иловых сульфидных грязей (пелоидов)	133
<i>Калыкбердиев М.К., Сасс А.С., Кензин Н.Р., Масенова А.Т., Канатбаев Е.Т., Цыганков В., Рахметова К.</i> Гидрирование бензола и его гомологов в бензиновых фракциях на высокоэффективных Rh-PT - катализаторах	135
<i>Островский Ю.В., Заборцев Г.М.</i> Каталитический реактор с спиральным теплообменником.....	136
<i>Мащенко В.В., Нуржанов К., Островский Ю.В., Заборцев Г.М.</i> Производственные испытания пилотной установки абсорбционно-конденсационной очистки печных газов процесса проковки АУТК.....	138
<i>Кауменова Г.Н., Жумабек М., Амренова Н.А., Тунгатарова С.А.</i> Каталитический риформинг метана в синтез-газ на никелевых катализатора.....	141
<i>Кайролла С., Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С.</i> Совместная переработка горючего сланца и мазута	142
<i>Суймбаева С.М., Ермолдина Э.Т., Каирбеков Ж.К.</i> Гидрогенизации угольных дистиллятов мамытского месторождения.....	144
<i>Брестер Ю. С., Смирнова М. Ю.</i> Использование метода обратных микроэмульсий для синтеза сложных Се-Zr оксидов и катализаторов получения синтез - газа и водорода на их основе	146
<i>Брестер А.Е., Попов М.В., Загоруйко А.Н., Лопатин С.А.</i> Стекловолокнистые катализаторы в перспективе селективного окисления сероводорода	150
<i>Отеули Ш.А., Онгарбаев Е.К, Нуржанова С.Б., Малдыбаев Г.К., Тилеуберди Е.</i> Извлечение металлов и серы гудрона павлодарского нефтехимического завода.....	151
<i>Каирбеков Ж.К., Мухамбетжанова А.У., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т.</i> Высокотемпературная гидрогенизация коксохимического сырья	154
<i>Сабитова А.Н., Абдукаримова А.Б., Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т.</i> Анализ группового состава фракций каменноугольной смолы Шубаркольского месторождения.....	156
<i>Анаев А.Б., Несмеянова Р.М.</i> Модернизация реакторного блока установки производства полипропилена с целью исключения коксования линии катализаторной смесью	158
<i>Жанабаева Л.С., Мырзақан С.А., Абилкаирова А.Н., Жакирова Н.Қ.</i> Разработка катализаторов крекинга из гетерополикислот	160
<i>Жанабаев Д.С., Байсенгирова А.Ж., Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т.</i> Пути улучшения качества моторных топлив	163

<i>Amangeldi M.B., Zharkyn M., Kayrdynov Sh.A., Sassykova L.R., Otzhan U.N., Y.A.Aubakirov</i>	
Selective reduction of aromatic nitro compounds on supported catalysts in the liquid phase	164
<i>Досатов Т. И., Аубакиров Е.А., Бурханбеков К. Е.</i> Автошина қалдыктарынан сорбент алу технологиясы.	166
<i>Масенова А.Т., Астай А., Тяняков Т., Калыкбердиев М.К., Байкен А., Усенов А.К.</i> Каталитический синтез присадок к регенерированным отработанным смазочным маслам	168
<i>Сейтжанова М. А., Бодыков Д. У., Салахов Р. Х., Мансуров З.А.</i> Изучение воздействия электрогидравлического эффекта на высоковязкую нефть	171
<i>Kaidar B.B., Smagulova G.T., Artykbayeva M.T., Mansurov Z.A.</i> Preparation carbon containig fibers based on coal tar pitches by the method of electrospinning	174
<i>Smagulova G.T., Kaidar B.B., Artykbayeva M.T., Mansurov Z.A.</i> Obtaining of composite fibers based on coal tar mesophase pitches by the method of electrospinning	175
<i>Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б., Сарсенбекұлы Б.</i> Эмульгирующая способность смесей цетилтриметиламмоний бромида с натрия карбоксимтилцеллюлозой	177
<i>Ainur N. Imangaliyeva, Gulziya A. Seilkhanova, Yitzhak Mastai</i> Catalytic characterization of the bentonite-peg supported copper composite for the reduction of 4-nitrophenol	179
<i>Umbetkaliyeva K.M., Vassilina G.K., Zholdas Y.A., Zhigerbayeva G., Tastemirova A., Akshabayeva A.B.</i> Hydroisomerization of higher n-alkanes and diesel fractions on bifunctional catalysts containing mesoporous aluminosilicates	181
<i>Yessemaliyeva A.S., Vassilina G.K., Kuanysheva S.</i> Isomerization of paraffin hydrocarbons on the zeolite-containing catalys	183
<i>Абильдин Т.С., Василина Г.К., Акай А., Байсултан Д., Саметов Н., Жаркенова Д.</i> Каталитическое превращение нитрилов различного строения в соответствующие первичные амины	185
<i>Кудайбергенов Н.Ж., Асан Н.Е., Кушербаева К.Д., Жаксылыкова Г.Ж.</i> Карбонилирование α -олефинов монооксидом углерода и спиртами в присутствии фосфиновых комплексов палладия.....	187
<i>Кудайбергенов Н.Ж., Есенжанова Н.Р., Кожамет М.К., Калменова Г.Б., Жаксылыкова Г.Ж.</i> Щелочные соли алкилугольных кислот как карбоксилирующие реагенты фенолов и нафтолов.	190

Ғылыми басылым

V ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ФАРАБИ ОҚУЛАРЫ
Алматы, Қазақстан, 2018 жыл, 3-13 сәуір

«ФУНКЦИОНАЛДЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ» атты
4-ші Халықаралық Ресей-Қазақстандық
ғылыми-практикалық конференциясы
Алматы, Қазақстан, 12-13 сәуір, 2018 жыл

ИБ № 11838

Басуға 06.04..2018 жылы қол қойылды. Формат 60x84 ¹/₈.

Көлемі 16,5 б. т. Тапсырыс № 1624. Таралымы 40 дана.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.

Алматы қаласы, әл-Фараби даңғылы, 71.

«Қазақ университеті» баспа үйі баспаханасында басылды.