

ISSN 2518-1491 (Online),  
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**2 (422)**

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2017 Ж.  
МАРТ – АПРЕЛЬ 2017 г.  
MARCH – APRIL 2017**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р ы  
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

**Ағабеков В.Е.** проф., академик (Белорус)  
**Волков С.В.** проф., академик (Украина)  
**Воротынцев М.А.** проф., академик (Ресей)  
**Газалиев А.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Ергожин Е.Е.** проф., академик (Қазақстан)  
**Жармағамбетова А.К.** проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары  
**Жоробекова Ш.Ж.** проф., академик (Қырғыстан)  
**Итқулова Ш.С.** проф. (Қазақстан)  
**Манташян А.А.** проф., академик (Армения)  
**Пралиев К.Д.** проф., академик (Қазақстан)  
**Баешов А.Б.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Бүркітбаев М.М.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Джусипбеков У.Ж.** проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Молдахметов М.З.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Мансуров З.А.** проф. (Қазақстан)  
**Наурызбаев М.К.** проф. (Қазақстан)  
**Рудик В.** проф., академик (Молдова)  
**Рахимов К.Д.** проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Стрельцов Е.** проф. (Белорус)  
**Тәшімов Л.Т.** проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Тодераш И.** проф., академик (Молдова)  
**Халиков Д.Х.** проф., академик (Тәжікстан)  
**Фарзалиев В.** проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,  
[www.nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz](http://www.nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz)

---

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р  
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

**Агабеков В.Е.** проф., академик (Беларусь)  
**Волков С.В.** проф., академик (Украина)  
**Воротынцев М.А.** проф., академик (Россия)  
**Газалиев А.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Ергожин Е.Е.** проф., академик (Казахстан)  
**Жармагамбетова А.К.** проф. (Казахстан), зам. гл. ред.  
**Жоробекова Ш.Ж.** проф., академик (Кыргызстан)  
**Иткулова Ш.С.** проф. (Казахстан)  
**Манташян А.А.** проф., академик (Армения)  
**Пралиев К.Д.** проф., академик (Казахстан)  
**Баешов А.Б.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Буркитбаев М.М.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Джусипбеков У.Ж.** проф. чл.-корр. (Казахстан)  
**Мулдахметов М.З.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Мансуров З.А.** проф. (Казахстан)  
**Наурызбаев М.К.** проф. (Казахстан)  
**Рудик В.** проф., академик (Молдова)  
**Рахимов К.Д.** проф. чл.-корр. (Казахстан)  
**Стрельцов Е.** проф. (Беларусь)  
**Ташимов Л.Т.** проф., чл.-корр. (Казахстан)  
**Тодераш И.** проф., академик (Молдова)  
**Халиков Д.Х.** проф., академик (Таджикистан)  
**Фарзалиев В.** проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2017

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

**E d i t o r i n c h i e f**

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

**E d i t o r i a l b o a r d:**

**Agabekov V.Ye.** prof., academician (Belarus)  
**Volkov S.V.** prof., academician (Ukraine)  
**Vorotyntsev M.A.** prof., academician (Russia)  
**Gazaliyev A.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Yergozhin Ye.Ye.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Zharmagambetova A.K.** prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief  
**Zhorobekova Sh.Zh.** prof., academician (Kyrgyzstan)  
**Itkulova Sh.S.** prof. (Kazakhstan)  
**Mantashyan A.A.** prof., academician (Armenia)  
**Praliyev K.D.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Bayeshov A.B.** prof., corr. member (Kazakhstan)  
**Burkitbayev M.M.** prof., corr. member (Kazakhstan)  
**Dzhusipbekov U.Zh.** prof., corr. member (Kazakhstan)  
**Muldakhmetov M.Z.** prof., corr. member (Kazakhstan)  
**Mansurov Z.A.** prof. (Kazakhstan)  
**Nauryzbayev M.K.** prof. (Kazakhstan)  
**Rudik V.** prof., academician (Moldova)  
**Rakhimov K.D.** prof., corr. member (Kazakhstan)  
**Streltsov Ye.** prof. (Belarus)  
**Tashimov L.T.** prof., corr. member (Kazakhstan)  
**Toderash I.** prof., academician (Moldova)  
**Khalikov D.Kh.** prof., academician (Tadjikistan)  
**Farzaliyev V.** prof., academician (Azerbaijan)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**  
**ISSN 2518-1491 (Online),**  
**ISSN 2224-5286 (Print)**

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2017

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky  
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 5 – 11

UDC 541.128

**B.T. Utelbaev<sup>1</sup>, R. Toktassyn<sup>1\*</sup>, Michele O. de Souza<sup>2</sup>, M. Myrzahanov<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Kazakh-British Technical University, Tole bi 59, Almaty, Kazakhstan;<sup>2</sup>Institute of Chemistry, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-907 Porto Alegre, Box 15003, Brazil\*E-mail address: [rai\\_t@mail.ru](mailto:rai_t@mail.ru)**STUDY OF THE BUTANE-BUTYLENE FRACTION  
ON MODIFIED RU-CO SUPPORTED CLAY CATALYSTS**

**Annotation.** The metal (Ru and Co) doped on chromium pillared montmorillonite was have been prepared by wet impregnation method. The prepared bimetallic catalysts were characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm, Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods. The activity of the catalysts was evaluated by using conversion of C<sub>4</sub> fractions at different reaction temperature and pressure. Amount of metals in the catalyst, temperature and gas pressure revealed to a significant impact on the catalyst activity and selectivity. Experimental results show that the 1.5%Ru-Co/MMC system has a best selectivity towards C<sub>8</sub> olefins.

**Key words:** montmorillonite, butane-butylene fraction, motor fuel, ruthenium, cobalt.

**1. Introduction**

Butane-butylene fraction is the main part of gaseous products from the Fluid catalytic cracking (FCC) process. C<sub>4</sub> fraction dimerization, trimerization and oligomerization products will be used in a wide range of chemical and petrochemical industry. For example, C<sub>8=</sub> olefins are the main component of high-octane gasoline and C<sub>12=</sub> olefins are the raw material of production of plastic substances [1], dodecylbenzene, lubricants and gasoil additives [2, 3]. A variety of solid catalysts: zeolites [4, 5], sulfated zirconia [6, 7], sulfated titania [8], WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> [9], NiO-W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10], silica supported chloroaluminate ionic liquid [11], HNani-ZSM-5 [12] have been studied for C<sub>4</sub> fraction oligomerization reactions. However, all of them appeared low selectivity and/or conversion.

Actually, in industry for the oligomerization of C<sub>4</sub> fractions used solid phosphoric acid catalyst [13]. Because of polluting and easily deactivation disadvantage, requires modification of catalyst environmentally safe direction. According to the afford mentioned, clay minerals represent a available source to prepare catalysts because of low cost and environmentally friendly porous materials. As well as it has good swelling, high specific surface area and ion exchangeable properties. The most used modification techniques include cation exchange and pillaring. Clays or clay modified catalysts have been used for petroleum refining and petrochemical industries [14, 15]. An earlier paper reported that nickel or cobalt layered clays are highly active for hydroisomerization and hydrocracking to light hydrocarbons [16] and oligomerization of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons [17]. In the resent paper reported that Co, Na, Ca-Y [18] and carbon supported cobalt catalysts [19] showed good dimer selectivity for C<sub>4</sub> fraction oligomerization. Also an aluminum pillared montmorillonite and aluminum pillared saponite were used as catalyst for 1-pentene oligomerization [20]. In our previous work we investigated new oligomerization Cr-pillared supported clay catalyst and tested it for C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> oligomerization reaction. It was showed highly selective towards C<sub>8</sub> hydrocarbons [21].

In this report we describe the synthesis and characterization of Cr-pillared Ru-Co supported montmorillonite and their catalytic behavior in the conversion of C<sub>4</sub> fractions. Obtained products identify and quantify by GC.

## **2. Experimental**

### **2.1. Materials**

The starting material natural bentonite clay which containing montmorillonite (resource of bentonite clay is from Republic of Kazakhstan) used as carrier without further treatment. Modifying the natural clay to pillar structure used  $\text{CrCl}_3$  (99%, Sigma-Aldrich) as a structuring agent. For improving the swelling properties of the clay used 1M NaCl solution. As support used Ruthenium (III) chloride- $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Alfa- Aesar) and hexahydrate of cobalt (II) nitrate-  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Sigma-Aldrich).

### **2.2. Catalyst preparation**

For preparation of RuCo/MMC\* (atomic ratio Ru:Co=0.4:0.6) aqueous solutions of ruthenium(III) chloride- $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and hexahydrate of cobalt (II) nitrate-  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were used. Pillared clay preparation carried out by method proposed in [22, 23]. The preparation of the Cr-pillared clay was analogues to that of the Ga-pillared clay [24]. Prior to pillaring process, the clay was saturated with sodium ions through exchange with 1M NaCl for 8 h, and then washed with deionized water in order to remove residues of NaCl as determined by the  $\text{AgNO}_3$ . Then 0.1M NaOH solution added to the required amount of 0.1M  $\text{CrCl}_3$  solution under vigorous stirring at room temperature. Then this mixture added to the aqueous clay suspension and stirred 4h. Obtained mass undergoes to dry in air at ambient temperature and left for a few days. Finally, the sample calcined at 450 °C during the 8h under air at heating rate of 2 °C/min. After cooling a certain mass of this sample is impregnated by cobalt and ruthenium salts. Then obtaining mass was dried at 80 °C for 8 h and calcined at 450 °C during 6 h in the air at heating rate of 2 °C/min.

### **2.3. Characterization techniques**

Textural properties of the samples were obtained from nitrogen adsorption-desorption isotherm, measured at 77K using an ASAP 200 Mirometric instrument. The specific surface area and mean pore size diameter for the different synthesized solids were calculated by Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) - methods respectively. Scanning electron microscopy (SEM) - images of the sample previously gold-coated are performed using a Jeol JSM 5800 microscope (20 kv) equipped with a secondary electron images detector.

### **2.4. Catalytic tests**

Oligomerization of  $\text{C}_4$  hydrocarbons was carried out in a continuous flow fixed-bed reactor. The reaction temperature and gas pressures are range from 110-170 °C and 2.0-4.0 MPa respectively. Prior to experiment the catalyst (1g) was pre-treated in situ in a stream of hydrogen ( $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) at 300 °C at atmospheric pressure for 2 h. Then the reactor cooled down until reaction temperature in a flow of argon (Ar,  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) and the  $\text{C}_4$  gas mixture were fed to the reactor. Reaction products analyzed by DANI Master GC Fast Gas Chromatograph.

## **3. Results and discussion**

Textural properties of the starting clay and its derived catalysts are shown in Table 1. The montmorillonite have small surface area and pore diameter about  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  and 1.1 nm respectively. After modifying with chromium they were  $240 \text{ m}^2/\text{g}$  and 3.9 nm respectively. This can be attributed to the pillaring agent successfully entered into the interlayer spacing of montmorillonite to create regular porosity, resulting effectively increase of its surface area and pore diameter. After impregnation with Ru and Co to the clay, a decrease of specific surface area was observed. The metal content consist 2%, it was sharply decreased to  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ . But the pore diameter still increased to 4.3 nm, then remain stable. This can be explained by the capacity of the carrier. In this case the more metal content less efficient for Cr modified montmorillonite, then measured the lower specific surface area.

Table 1 - Physicochemical properties of the parent carrier and metal supported catalysts

Samples	Ru content, %	Co content, %	Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	Pore diameter, nm
MM*	-	-	60	1.1
MMC**	-	-	240	3.9
0.5%RuCo(Ru: Co=0.4:0.6)/MMC	0.2	0.3	235	4.1
1.0%RuCo(Ru: Co=0.4:0.6)/MMC	0.4	0.6	230	4.2
1.5%RuCo(Ru: Co=0.4:0.6)/MMC	0.6	0.9	218	4.3
2.0%RuCo(Ru: Co=0.4:0.6)/MMC	0.8	1.2	170	4.3

Note: \*Montmorillonite, \*\*Montmorillonite modified by compound Chromium

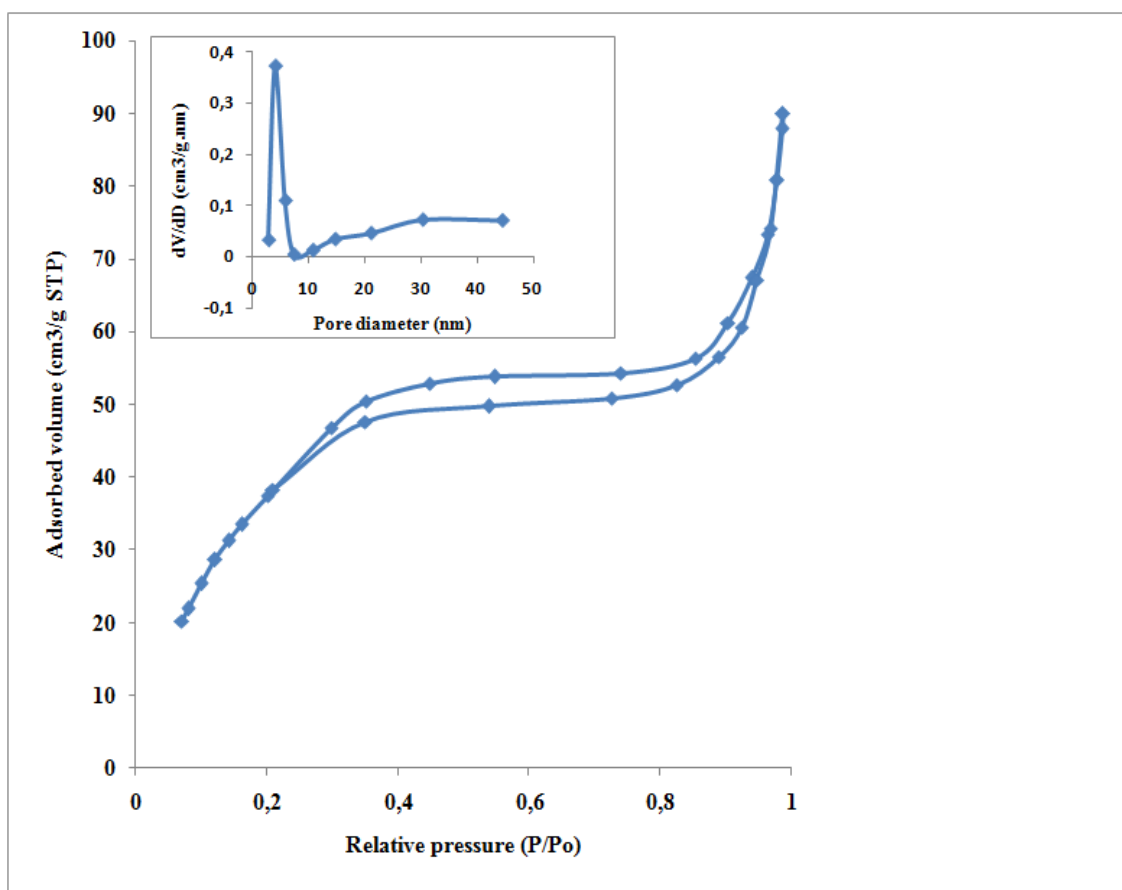
Figure 1 - N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of MMC

Fig. 1. shows the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of Cr modified montmorillonite, which display a type IV curve with a adsorption region at 0.4-0.8 relative pressure ( $P/P_0$ ) implying an uniform pore geometry and corresponding to mesoporous adsorbents. The hysteresis loops belong to type III, which is the same as IUPAC classification [25]. The pore size distribution of MMC is also shown in the inset in Fig. 1. The average pore size of MMC is calculated to be 4.0-5.0 nm from the BJH adsorption data, which is compatible the previous TEM result [20]. A gradual increase in nitrogen sorption observed at low to medium relative pressure ( $P/P_0=0.4$ ) suggests the presence of micropores and small mesopores. While the increasing of the nitrogen adsorbed at higher relative pressure could be related to larger mesopores. In conclusion it can be seen the pillaring process improved its adsorption properties, led to create uniform mesoporosity structure.

The SEM images of chromium modified 1%Ru-Co/MMC are shown in Fig. 2. In Fig. 2A shows the raw montmorillonite particles remain united themselves. Fig. 2B reveals that the pillaring agent can affect

morphology and structure of the parent carrier. After pillaring process, the surface of MMC become more porosity and their morphologies are become more smooth, also appeared ordered parallel line (B,C) because of interlayer of clay binding with polyoxocations of chromium. It could positive influence for increasing specific surface area of parent clay mineral. The white spot observed in the Figure 2C is area of supported metals (Ru and Co) in the MMC carrier.

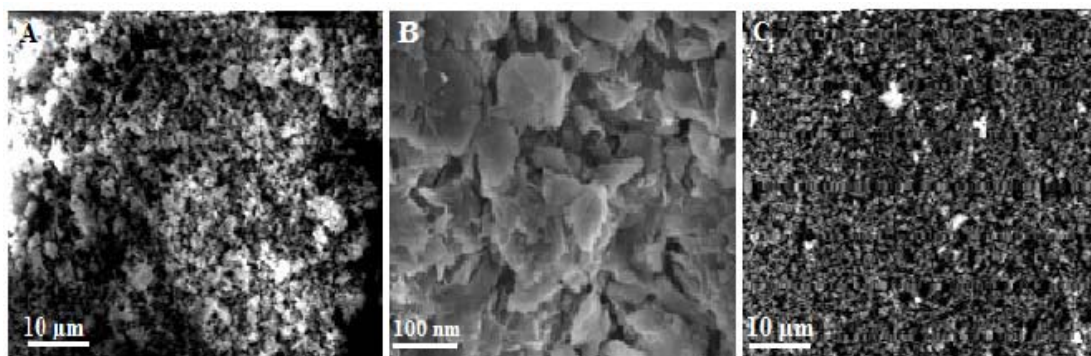


Figure 2 - SEM images of parent MM (A), Cr- pillared MMC (B), 1.5%Ru-Co/MMC (C)

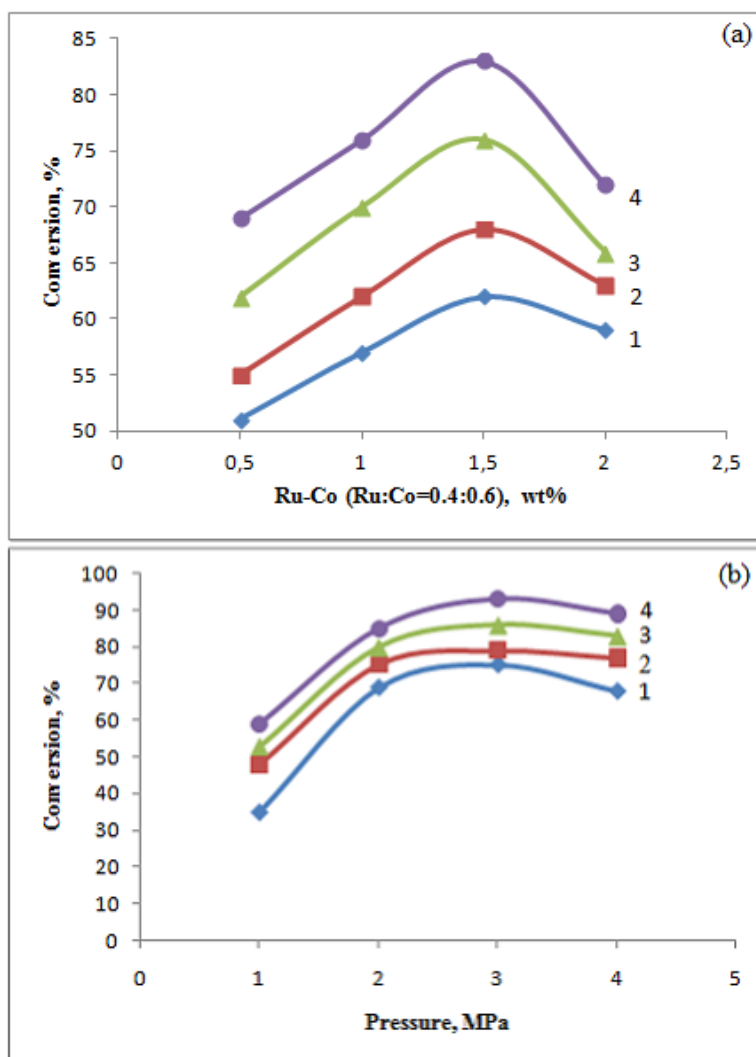


Figure 3 - Influence of amount of metals (a) and pressure (b) to the conversion of C<sub>4</sub> fractions on Ru-Co (Ru:Co=0.4:0.6)/MMC systems (1. 110 °C; 2. 130 °C; 3. 150 °C; 4. 170 °C)



Influence of amount of metals and pressure to the conversion of  $C_4$  fractions on supported clay catalyst and product distribution at different reaction temperature were shown in Fig. 3 and Fig. 4. Increasing temperature and pressure have positive effect on gas conversion [26-28]. In Fig. 3a shows at constant pressure ( $P=2$  MPa) conversion of gas went up at all temperature range when the amount of metal was increased from 0.5 to 1.5%, then decreased. The maximum value was achieved at  $170^\circ\text{C}$  about 82%. In Fig. 3b showed the conversion of gas on 1.5% RuCo(Ru:Co=0.4:0.6)/MMC catalyst at different pressure and temperature. When the pressure and temperature climbed to 3 MPa and  $170^\circ\text{C}$  respectively, the gas conversion reaching the highest 90.0%, then tends to stabilize.

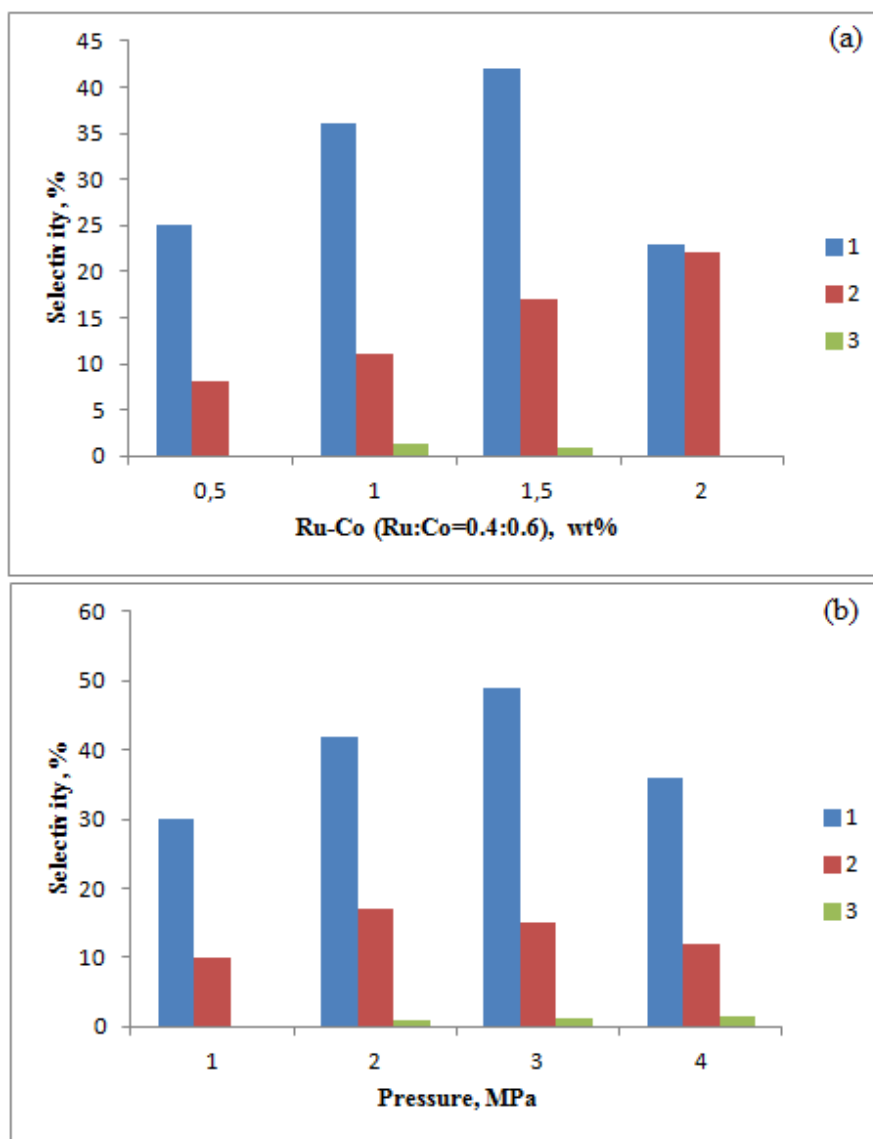


Figure 4 - Selectivity to  $C_8$ ,  $C_{12}$  and  $C_{16}$  (1.  $C_8$ ; 2.  $C_{12}$ ; 3.  $C_{16}$ ) for the transformation of  $C_4$  fractions on Ru-Co (Ru:Co=0.4:0.6)/MMC systems as function of amount of metals (a) and pressure (b)

It is necessary to control amount of metal content, temperature and gas pressure to yield optimal productivity, which selective towards  $C_8$  oligomers [29, 30]. The selectivity of catalyst with different amount of metal loading was evaluated for the same reaction conditions ( $170^\circ\text{C}$ , 2 MPa) shown in Fig. 4a. Note that, the 1.5% RuCo (Ru:Co=0.4:0.6)/MMC catalyst exhibited the best selectivity for dimers product -  $C_8$ , as about 42.0 % compared to among other synthesized catalysts. The  $C_{12}$  oligomer selectivity varied between 8.0 - 20% at all samples. The catalyst with 2.0% Ru-Co showed selectivities in the same order for

C<sub>8</sub> and C<sub>12</sub> fractions. It's worth pointing out, that the Ru-Co total content in the range of 1.0-1.5% gives much higher selectivity to C<sub>8</sub> fractions. This can be ascribed to the fact that in the reaction environment only the Ru-Co planted catalyst species will be active for dimerization C<sub>4</sub> fractions. In this case, increasing metal loading, all the Ru-Co species cannot be able to incorporate in the framework. In consequence, extra metal species will block the pores an active species and selectivity will reduce.

Under constant temperature (t=170°C) the selectivity of 1.5%RuCo (Ru:Co=0.4:0.6)/MMC catalyst in function of pressure is presented in Fig. 4b. The selectivity of catalyst to C<sub>8</sub> fractions increased linearly when the gas pressure increase from 1 to 3 MPa, as about 30 to 49%, then decreased. On the contrary, the selectivity for C<sub>12</sub> fractions reduced. It was also observed that the catalysts exhibited a little selectivity to C<sub>16</sub> oligomers (< 2%), result of the tetramerization of the C<sub>4</sub> fractions. The reason for that the low pressure will increase spent time of the gas molecules in catalyst cavity, thereby increasing the formation of long-chain hydrocarbons.

### Conclusion

In this work, the conversion of butane-butylene fractions on heterogeneous Ru-Co (Ru:Co=0.4:0.6)/MMC clay catalysts were studied. Temperature, pressure and metal content of the catalyst have great effect in controlling conversion and selectivity of the catalysts. Obtained results showed the gas conversion increase along with increasing temperature and pressure. The maximum conversion were found at 170 °C. According to the results, the best conditions that selectivity toward C<sub>8</sub> hydrocarbon products were found combination of higher partial pressure (3 MPa), lower content of metal (1.5% Ru-Co) and a temperature of 170 °C. Under these conditions the obtained highest volume of selectivity for C<sub>8</sub> oligomers was 49.0%.

### REFERENCES

- [1] Alcántara, R., Alcantara, E., Canoira, L., Franco, M. J., Herrera, M., Navarro, A (2000) *Reactive Funct. Polymer*, 45: 19.
- [2] Mantilla A., Ferrat G., Lorez-Ortega A., Romero E., Tzompantzi F., Torres M., Ortiz-Islas E., Gomez R (2005) *Journal of Molecular Catalysis A* 228: 333-338. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.080>
- [3] Michele G., Jacques de B (2001) *Applied Catalysis A* 208: 47-53. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00684-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00684-0)
- [4] Villegas J.I., Kumara N., Heikkila T., Lehtob V.P., Salmia T., Yu Murzina D (2007) *Top Catal.* 45: 187.
- [5] Nkosi B., Ng F.T.T., Rempel G.L (1997) *Appl. Catal. A: Gen.* 161: 153-166. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00049-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00049-5)
- [6] Chellappa A.S., Miller R.C., Thompson W.J (2001) *Appl. Catal. A: Gen.* 209: 359-374. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00774-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00774-2)
- [7] Tzompantzi F.J., Manriquez M.E., Padilla J.M., Del Angel G., Gomez R., Mantilla A (2008) *Catal. Today* 133-135: 154-159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.071>
- [8] Mantilla A., Tzompantzi F., Ferrat G., Lorez-Ortega A., Alfaro S., Gomez R., Torres M (2005) *Catalysis Today* 107-108: 707-712. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.153>
- [9] Lee J.S., Yoon J.W., Halligudi S.B., Jung J.S (2009) *Applied Catalysis A: Gen.* 366: 299-303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.016>
- [10] Tzompantzi F.A., Mantilla A., Del Angel G., Padilla J.M., Fernandez J.L (2009) *Catalysis Today* 143: 132-136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.022>
- [11] Shimin L., Jianpeng S., Shiguo Zh., Benqun Y., Youquan D (2013) *Catalysis Today* 200: 41-48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.023>
- [12] Beltrame P., Forni L., Talamini A., Zuretti G (1994) *Appl. Catal. A: Gen.* 110: 39-48. [http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80103-7](http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X(94)80103-7)
- [13] Gary J.H., Hadwerk G.H (1994) *Petroleum Refining Technology and Economics*, third edition. Dekker, New York.
- [14] Speight J.G (2002) *Handbook of petroleum products analysis*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [15] Speight J. G (2006) *The chemistry and technology of petroleum*, fourth edition. CRC press, Wyoming US.
- [16] Swift H.E., Black E.R (1974) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13: 106.
- [17] Paul G. Bercl, Kirk J. Metrger, and Harold E (1978) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 17, 3: 214-219.
- [18] Franken J., Kirschhock C.E., Mathys G.M., Martens J.A (2012) *Chemcatchem* 4: 1245-1248.
- [19] Zhuoran X., Joseph P.C., Dongting Zh., Carlos A.C., Yong T.K., Devon C.R., Jessica L. R., Steven J. R., Ive H., George W. H. (2016) *ACS Catalysis* 6 (6): 3815-3825. DOI: 10.1021/acscatal.6b00655
- [20] Manuela C., Loretta S., Maurizio L., Stefano R (2005) *Catalysis Communication* 6: 568-572. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2005.05.005>
- [21] Toktassyn R., Utelbayev B.T., Suleymenov E.N (2016) *Science and World journal*, 7-35: 40-43.
- [22] Georgescu A., Brabie G., Nistor I. D., Penot C., Nardou F (2015) *J Porous Mater* 22: 1009-1019.
- [23] Korili, S.A., Gill, A., Korili, A., Trujillano, R., Vicente, M.A. *Pillared clays and related catalysts*. Springer: 2010, p. 225. ISBN: 978-1-4419-6669-8

- [24] Toktassyn R., Utelbayev B.T., Michele O. de Souza, Suleymenov E.N (2016) Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 11 (3): 431-437. <http://dx.doi.org/10.9767/bcrec.11.3.495.431-437>
- [25] Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity, second ed., Academic Press, New York, 1982. ISBN: 0-12-300956-1
- [26] Coelho A., Caeiro G., Lemos M.A.N.D.A., Ramoa Ribeiro F (2013) Fuel 111: 449-460. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.066>
- [27] Ng F.T.T. and Creaser D.C (1994) Applied Catalysis A: Gen. 119: 327-339. [http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85200-6](http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X(94)85200-6)
- [28] Ng F.T.T. and Creaser D.C (1992) Stud. Surf. Sci. Catal. 73: 123-131. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60805-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60805-8)
- [29] Hulea V. and Fajula F (2004) J. Catal. 225: 213-222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.018>
- [30] Nicolaidis C.P., Scurrall M.S., Semano P.M (2003) Applied Catalysis A: Gen. 245: 43-53. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00615-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00615-4)

УДК 541.128

**В.Т. Утельбаев<sup>1</sup>, Р. Токтасын<sup>1\*</sup>, Мишеле О. де Соуза<sup>2</sup>, М. Мырзаханов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Кафедра химической инженерии, Казахстанско-Британский  
Технический Университет, Толе би 59, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Институт химии, Федеральный Университет штата Риу-Гранди-ду-Сул, Порту - Алегри, Бразилия

### ИЗУЧЕНИЕ БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ НА Ru-Co НАНЕСЕННЫХ ПИЛЛАРИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Аннотация.** Металл (Ru и Co) нанесенный на хром пилларированной монтмориллонит был получен методом мокрой пропитки. Полученные биметаллические катализаторы характеризовались N<sub>2</sub> адсорбции-десорбции изотермой, методами Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и Сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Активность катализаторов оценивали с использованием конверсии C<sub>4</sub>-фракций при различных реакционных температурах и давлении. Количество металлов в катализаторе, температура и давление газа показали значительное влияние на активность и селективность катализатора. Экспериментальные результаты показывают, что 1,5% Ru-Co/ММС- система обладает лучшей селективностью к C<sub>8</sub>-олефинам.

**Ключевые слова:** монтмориллонит, бутан-бутиленовая фракция, моторное топливо, рутений, кобальт.

ӨОЖ 541.128

**В.Т. Утельбаев<sup>1</sup>, Р. Токтасын<sup>1\*</sup>, Мишель О. де Соуза<sup>2</sup>, М. Мырзаханов<sup>1</sup>**

Химиялық инженерия кафедрасы, Қазақстан-Британ Техникалық Университеті,  
Төле би 59, Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup>Химия институты, Федеральный Университет штат Риу-Гранди-ду-Сул, Порту- Алегри, Бразилия

### Ru - Co ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН ҚАБАТТАНҒАН ҚҰРЫЛЫМДЫ САЗ БАЛШЫҚТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА БУТАН-БУТИЛЕН ФРАКЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

**Аннотация.** Металл отырғызылған (Ru және Co) хроммен қабаттық құрылымданған монтмориллонит дымқыл сіндіру әдісімен дайындалды. Алынған биметалды катализаторлар N<sub>2</sub> адсорбция-десорбция изотермы, Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) және сканерленген электронды микроскопия (СЭМ) әдістерімен сипатталды. Катализаторлардың белсенділігі C<sub>4</sub> фракциясының әртүрлі реакциялық температура мен қысым кезіндегі конверсиясы арқылы бағаланды. Енгізілген металдардың мөлшері, температура және газ қысымының өзгерісі катализатордың активтілігі мен талғамдылығына айтарлықтай әсер ететіндігі анықталды. Тәжірибелік нәтижелер 1,5% Ru-Co/ММС жүйесі C<sub>8</sub> олефиндерге жақсы талғамды екенін көрсетті.

**Тірек сөздер:** монтмориллонит, бутан-бутилен фракциясы, мотор отыны, рутений, кобальт.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 12 – 17

UDC 547.972

A.N. Nurtazina<sup>1</sup>, Z.B. Halmenova<sup>2</sup>, A.K. Umbetova<sup>3</sup>, G.Sh. Buresheva<sup>4</sup>, H.A. Aisa<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Professor, Vice director Xinjiang Key Laboratory of Plant Resources and Natural Compound Chemistry, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, Urumqi China, China

<sup>5</sup> Faculty of Chemistry and Chemical Technology, al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty  
e-mail: [alusha\\_93@mail.ru](mailto:alusha_93@mail.ru)

## LIPOPHILIC COMPONENTS OF SATUREJA AMANI

**Annotation.** *Satureja* is an annual herbaceous plant of *Lamiaceae* Lindle family. *Satureja* has been known since ancient times. In Greece and in the Roman Empire people used it in medicine and as a spice.

*Lamiaceae* Lindle family consists of 200 sorts and 3500 species and occupies the 13th place by the variety of species and the 3rd place by distribution on the Earth. The wide distribution and availability of biologically active agents creates great opportunities for using the types of this family in world medical practice [1-3].

Previously we have investigated amino-, acid-fatty and vitamin of three types of *Satureja* plant: *S. amani*, *S. montana* and *S. illirya* [4].

The aim of this study is the determination of lipophilic constituents of *Satureja* plants growing in Kazakhstan.

The object of our research is the aerial part of genus *Satureja* plant. This plant was prepared during blossoming at the Institute of a Phytointroduction and Botany of the Ministry of science and education of the Republic of Kazakhstan.

The volatile oil constituents were extracted from aerial part of a *Satureja amani* plant by water steam distillation. They were analyzed by GC-MS method. Eighty three compounds were separated. The major volatile oils of *S. amani* are Hexacosane (16.52%), Tricosane (13.12%), Heneicosane, 11-decyl- (7.94%), gamma-Sitosterol (5.69%), Dotriacontane, 2-methyl- (3.58%), Hentriacontane (2.90%) Triacontane (E)- (1.73%), Octacosane (1.32%).

**Key words:** *Satureja amani* the *Lamiaceae*; Volatile oils; GC-MS.

### Materials and Methods

Plant material: *S. amani* was collected in Almaty botanical garden, in July 2014. The oils were isolated by water-distillation for 4 hrs and then dried over anhydrous sodium sulphate.

GC-MS analysis: the aerial part of *S. amani* was analyzed by Electron Impact Ionization (EI) on Perkin-Elmer Autosystem XL-TurboMass (Gas Chromatograph coupled to Mass Spectrometer) fused silica capillary column (30m x 2.5mm; 0.25 µm film thickness), coated with PE-5 ms was utilized. The gas carrier was helium (99.999%). The column temperature was programmed from 60°C (held for 5min), at 2°C/min to 180°C, at 3.5°C/min to 290°C.

The latter temperature was maintained for 40min (the parameters of obtaining were the following: full scan; scan range 40-350 amu). The injector temperature was 310°C. Injection: with a 0.1 µl; detector ion source (EI-70eV). Samples were injected by splitting with the split ratio 1:60.

Identification of the compounds: Identification of compounds was done by comparing the NIST and Wiley library data of the peaks and mass spectra of the peaks with those reported in literature. Percentage composition was computed from GC peak areas on PE-5 ms column without applying correction factors [5-6].

### Results and discussion

Volatile oils from the aerial parts of *S. amani* were analyzed by GC-MS. Eighty three compounds were separated. Their relative contents were determined by area normalization. Obtained data are presented

in Table 1. It reports the composition of the volatiles of the aerial parts of *S. amani*. Eighty three components have been identified in the volatiles of *S. amani*. The major constituents are Hexacosane (16.52%), Tricosane (13.12%), Heneicosane, 11-decyl- (7.94%), gamma.-Sitosterol (5.69%), Dotriacontane, 2-methyl- (3.58%), Hentriacontane (2.90%) Triacontane (E)- (1.73%), Octacosane (1.32%). According to the report, Hexacosane (16.52%), Tricosane (13.12%), Heneicosane, 11-decyl- (7.94%) show antioxidant effects and antiseptic is present in many extracted oils of various plant species, act as an antihypernociception and anti-inflammatory [7]. The major volatile constituent Benzene, 1,3,5-tris(2,2-dimethylpropyl)-2-iodo-4-methyl- (0.67%) showed antimicrobial and antibacterial activities [8, 9]. Delta.-Terpineol, acetate (0.11%) and essential oils containing this terpenoid compound are widely used as a fragrance in cosmetics, as a scent in household products, and as a flavoring additive in food and alcoholic beverages [10]. The hexane extract of *Satureja amani* which contains mainly hexacosane and heneicosane and extract has exhibited the potent antibacterial activity over a broad spectrum against 25 phytopathogenic bacterial strains [11]. The chemical composition: nonadecane, heneicosane, heptadecane, hexadecanoic acid, octadecanoic acid, and it shows antimicrobial activity against 13 bacteria and 8 fungal strains and it also has cytotoxic effect against two tumoral human cell lines HeLa and MCF-7 [12]. The pheromone heneicosane (C<sub>21</sub>) has been proved to be effective in attracting the female *Aedes Egypt* to lay eggs in the treated water and the growth of the larva is controlled by insect growth regulator diflubenzuron [13]. The benzene extract contains terpenoids (beta-sitosterol, alpha-amyrin, lupeol, hexacosanoic acid, ceryl alcohol and hexacosane) and bioactivities against selected pathogenic bacteria such as *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus flavus* and *Penicillium chrysogenum* [14]. The isolated compound hexacosane was more active against *E. coli* and hexacosanoic acid had greater activity against *A. flavus* [15]. Previous report stated that the compounds such as Octadecane and Heptadecane were found in both algae and plant species showing potent antioxidant, anticancer and antimicrobial activity [16-17]. In present study, Octadecane and heptadecane were identified in ethanol, hexane, chloroform and dichloromethane extract of *Satureja amani*. The methanol and acetone extract of *Satureja amani* identified the hexadecane, heptadecane, eicosane, octadecane, phenol and pentadecane by GC-MS and these compounds show antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Salmonella typhimurium* [18]. The ethyl acetate extract shows potent antimicrobial activity against gram positive, gram negative, yeast and fungi and GC-MS analysis of ethyl extract reveals that heptadecane, octadecane, hexadecanoic acid, tetracosane [19]. Propanamide, 3-bromo-N-(4-bromo-2-chlorophenyl)- has good anti-inflammatory activity in rats [20].

Table 1 – The volatile constituents of aerial parts of *S. amani*.

PeakNo.	Constituents	t <sub>R</sub> (min)	Molecular Formula	MW	Content (%)
1	4,7-Methano-1H-indene, octahydro-	6.020	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.10
2	1-(4-Hydroxymethylphenyl)ethanone	6.876	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134	0.10
3	Pentasiloxane, dodecamethyl-	10.922	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	370	0.07
4	delta.-Terpineol, acetate	12.570	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.11
5	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	14.614	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	370	0.08
6	Neophytadiene	18.093	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	278	1.04
7	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	18.200	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	0.19
8	Neophytadiene	18.596	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	278	0.33
9	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	18.949	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296	0.67
10	2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-	19.720	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> BrNO	154	0.13
11	Hexadecanoic acid, methylester	19.795	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.14
12	n-Hexadecanoic acid	20.490	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	0.17

13	PalmiticAcid, TMS derivative	22.139	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	328	0.70
14	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	22.963	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.31
15	10-Octadecenoic acid, methylester	23.081	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	1.53
16	8-Oxabicyclo[5.1.0]octane	23.327	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112	0.19
17	2,3,4,4a,8,8a-Hexahydro-pyrano[3,2-b]pyran	23.830	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	140	0.37
18	2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-	24.494	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> BrNO	154	0.15
19	Hexanedioic acid, bis(2-methylpropyl) ester	24.718	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	258	0.16
20	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, TMS derivative	25.093	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si	352	0.14
21	n-Hexanoic acid, dimethyl(chloromethyl)silyl ester	25.200	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ClO <sub>2</sub> Si	236	0.46
22	2-Butenedioic acid (E)-, bis(2-ethylhexyl) ester	25.371	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	340	0.18
23	Stearicacid, TMS derivative	25.628	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> Si	356	0.15
24	2-Methyltetracosane	26.527	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352	0.19
25	4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide	27.426	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	324	0.31
26	Hexadecane	28.154	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	0.28
27	(S)(+)-Z-13-Methyl-11-pentadecen-1-ol acetate	28.625	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	0.27
28	Hentriacontane	29.738	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	436	0.92
29	3-Cyclohexylthiolane,S,S-dioxide	29.813	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S	202	0.14
30	Octadecylpropylether	30.252	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> O	312	0.26
31	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	30.487	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	0.70
32	1,3-Dithiane, 2-butyl-2-[2-(1,3-dithian-2-yl)phenyl]-	30.851	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> S <sub>4</sub>	370	0.14
33	Tetratetracontane	31.247	C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	619	0.40
34	Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-	31.740	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	240	0.11
35	Tetracosane	32.168	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338	0.61
36	Hexacosylpropylether	32.360	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub> O	424	0.13
37	Heptacosane	32.714	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	380	3.40
38	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	32.949	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>9</sub>	667	0.18
39	1-Chloroicosane	33.602	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub> Cl	316	0.13
40	Hexacosane, 13-dodecyl-	33.752	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>	535	0.70
41	Octacosane	34.116	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	394	1.01
42	Heptadecanal	34.640	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	254	0.17
43	Hexacosane	34.983	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366	1.93
44	Octacosyltrifluoroacetate	35.175	C <sub>30</sub> H <sub>57</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	506	0.41
45	Tricosane	35.518	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	324	13.12
46	Octadecanoicacid, ethenylester	35.925	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	0.11
47	Butyldotriacontylether	36.128	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> O	522	0.27
48	Heptacosane	36.321	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	380	0.45
49	Nonacosane, 3-methyl-	36.471	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	422	1.21
50	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	36.727	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>9</sub>	667	0.21
51	Triacontane	36.802	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	422	1.73
52	Isolongifolan-8-ol	37.337	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.23

53	Hentriacontane	37.616	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	436	2.90
54	1H-1,2,3,4-Tetrazole-1-propanamide,N-(5-chloro-2-methoxyphenyl)-	37.830	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	281.5	0.84
55	Hexacosane	38.119	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366	16.52
56	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	38.440	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>9</sub>	667	0.93
57	2,4-Pentanedione, 3,3-di-2-butenyl-	38.643	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	208	0.85
58	Octadecane	38.868	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	0.72
59	Octacosane	39.018	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	394	1.32
60	Heneicosane	39.328	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	1.81
61	Succinic acid, 2,4,6-trichlorophenyl 2-methoxyphenyl ester	39.874	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	403	0.45
62	Dotriacontane, 2-methyl-	40.088	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	464	3.58
63	Octadecane	40.227	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	0.71
64	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	40.409	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>8</sub>	577	0.50
65	Heneicosane, 11-decyl-	40.559	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	436	7.94
66	gamma.-Sitosterol	40.966	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	4.11
67	gamma.-Sitosterol	41.052	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	5.69
68	gamma.-Sitosterol	41.373	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	2.22
69	Tritriacontane, 3-methyl-	41.533	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	478	2.10
70	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	41.790	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>6</sub>	458	1.73
71	Eicosane	41.897	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	1.33
72	Eicosane	42.860	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	1.34
73	Propanamide, 3-bromo-N-(4-bromo-2-chlorophenyl)-	43.353	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> ClNO	341,5	0.32
74	Eicosane	43.460	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	0.65
75	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	43.856	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>9</sub>	667	0.86
76	Cyclopropanecarboxamide, 2-cyclopropyl-2-methyl-N-(1-cyclopropylethyl)-	44.530	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO	207	0.71
77	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	44.830	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>8</sub>	577	0.19
78	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	45.333	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>9</sub>	667	0.26
79	Benzene, 1,3,5-tris(2,2-dimethylpropyl)-2-iodo-4-methyl-	45.750	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> INO <sub>2</sub>	473	0.67
80	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	46.446	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>9</sub>	667	0.63
81	N-Methyl-1-adamantaneacetamide	47.516	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO	207	0.17
82	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-	49.250	C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>8</sub>	577	0.18
83	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	49.732	C <sub>14</sub> H <sub>42</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>6</sub>	458	0.59

## Conclusion

The volatile oils constituents were extracted from the aerial part of a *Satureja* plant by water steam distillation. They were analyzed by GC-MS method. Eighty three compounds were separated. Their relative contents were determined by area normalization in which 83 volatiles were identified. Active principles of the Kazakh traditional plant medicine, that are responsible for the activity, were determined. The major volatile constituents are Hexacosane (16.52%), Tricosane (13.12%) and

Heneicosane, 11-decyl- (7.94%). They have anti-hypernociception, anti-inflammatory, antimicrobial, antibacterial and analgesic activities respectively.

**Acknowledgement.** This research was supported by the Chinese Academy of Sciences Visiting Fellowship for Researchers from Developing Countries (Grant No. 2013FFGB0003).

#### REFERENCES

- [1] Flora Kazakhstan. *Satureja Lamiaceae Lindl* families, Alma-Ata, T.7, 1964, 472p.
- [2] G.N. Parshyna. Medicinal species *Lamiaceae Lindl* families. – Almaty, 2007 – 166 p.
- [3] <http://spices-and-seasonings.ru/pryanosti/chaber#ixzz3vKLJ8HZk>
- [4] A. N. Nurtazina, A.K. Umbetova, Z.B. Halmenova. Comparative analysis of vitamins, amino- and fatty acids of some species of *Satureja* plants genus. // Chemistry of natural compounds. 519.15 – 2016 – №4 – 590 p.
- [5] M.I. Goryaev, N.A. Evdakova. The reference book on gas of solution chromatography of organic acids. Alma-Ata, 1997. 550 p.
- [6] Adams R. Determination of amino acids profiles biological samples by gas chromatography // J. Chromatography. 1974. Vol. 95. № 2. P.188-212.
- [7] Miguel M.G. Antioxidant and anti-inflammatory activities of essential oils: a short review // Molecules. – 2010. – Vol.15. – P. 9252-9287.
- [8] Kesselmeier J., Staudt M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology // Journal of Atmospheric Chemistry. – 1999. – 33(1). – P. 23–88.
- [9] Mahboubi M., Kazempour N. Chemical composition and antimicrobial activity of *Satureja hortensis* and *Trachyspermum copticum* essential oil // Iran. J. Microbiol. – 2011. – 3(4). – P. 194-200.
- [10] Leung A.Y. Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs and Cosmetics // John Wiley & Sons, 1980, New York.
- [11] Kotan R, Cakir A, et al “Antibacterial activities of essential oils and extracts of Turkish *Achillea*, *Satureja* and *Thymus* species against plant pathogenic bacteria” J Sci Food Agric, 2010, 90(1): 145-160 p.
- [12] Hsouna AB, Trigui M, et al “Chemical composition, cytotoxicity effect and antimicrobial activity of *Ceratoniasiliqua* essential oil with preservative effects against *Listeria* inoculated in minced beef meat” Int J Food Microbiol, 2011, 148(1): 66-72 p.
- [13] Bhutia YD, Gautam A, et al “Acute and sub-acute toxicity of an insect pheromone, *N*-heneicosane and combination with insect growth regulator, diflubenzuron, for establishing no observed adverse effect level (NOAEL)” Indian J Exp Biol 2010, 48(7): 744-751 p.
- [14] Formisano C, Rigano D, et al “Essential oil composition and antibacterial activity of *Anthemismixta* and *A. tomentosa* (Asteraceae)” Nat Prod Commun, 2012, 7(10): 1379- 1382 p.
- [15] Singh B, Singh S “Antimicrobial activity of terpenoids from *Trichodesma amplexicaule* Roth” Phytother Res, 2003, 17(7): 814-816 p.
- [16] Lee YS, Kang MH, et al “Effect of constituents of *Amomum xanthioides* on gastritis in rats and on growth of gastric cancer cell” Arch. Pharm. Res, 2007, 30: 436-443 p.
- [17] Mishra PM, Shree A “Antibacterial activity and GCMS analysis of the extract of leaves of *Finlaysonia obovata* (A Mnagrove Plant)” Asi J. Pl. Sci, 2007, 6: 168-172.
- [18] Vinay Kumar, A.K. Bhatnagar, et al “Antibacterial activity of crude extract of *Spirulina platensis* and its structural elucidation of bioactive compound” Journal of Medicinal Plants Research, 2011, 5(32): 7043-7048 p.
- [19] Hanan M. Khairy, et al “Active substances from some blue green algal species used as antimicrobial agent” African Journal of Biotechnology, 2010, 9(19): 2789-2800 p.
- [20] Costantino L, Parenti C, et al “Anti-inflammatory activity of newly synthesized 2,6-bis- (1,1-dimethylethyl)phenol derivatives” Pharmacol Res, 1993, 27(4): 349-358 p.

ӘОЖ: 547.972

Г.Ш. Бурашева<sup>1</sup>, Х.А. Айша<sup>2</sup>, А.К. Умбетова<sup>3</sup>, З.Б. Халменова<sup>4</sup>, А.Н. Нуртазина<sup>5</sup>

<sup>1,3,4,5</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,

химия және химиялық технология факультеті, Алматы қ., Қазақстан

<sup>2</sup>Синьцзянь өсімдіктер ресурсы және табиғи қосылыстар химиясы лабораториясы директорының орынбасары, Үрімші қ., Қытай

#### SATUREJA AMANI ӨСІМДІГІНІҢ ЛИПОФИЛЬДІ ҚҰРАМДАРЫ

**Аннотация.** *Satureja-Lamiaceae Lindl* отбасының біржылдық шөптесін өсімдігі. *Satureja* өсімдігі ерте заманнан бері белгілі. Грекияда және Римдік империяда бұл өсімдікті медицинада және дәмдеуіштер ретінде қолданған.

*Lamiaceae Lindl* отбасысы 200 түрден және 3500 ұқсас түрлері бойынша 13-ші орын, ал Жерге таралуы бойынша 3-ші орын алады. Кең таралуы және биологиялық агенттердің болуы осы типтегі өсімдік отбасы-



сын әлемдік медициналық тәжірибеде пайдалануға тамаша мүмкіндік береді [1-3].

Біз *Satureja* өсімдігінің үш түрінен: *S. amani*, *S. montana* және *S. illirycsa* амин, май қышқылдарын және витаминдерді зерттедік.

Бұл зерттеу жұмысының мақсаты: Қазақстанда өсетін липофильдік құрамды құрайтын *Satureja* өсімдігін анықтау.

Зерттеу жұмысының объектісі ретінде *Satureja* өсімдігі тектес *S. amani* түрінің жерүсті бөлігі алынады. Бұл өсімдік түрі Қазақстан Республикасының Ғылым және білім министрлігінің фитоинтродукция және ботаника институтында гүлдеу кезеңінде жиналған.

*Satureja amani* өсімдігінің жерүсті бөлігінен сулы бу дистилляциясы арқылы липофильдік компоненттер бөлінді. Бұл компоненттер ГХ-МС әдісі бойынша талданды. Нәтижесінде 83 компонент анықталды. *S. amani* өсімдігінің құрамындағы ең басты эфир майлары болып Hexacosane (16.52%), Tricosane (13.12%), Heneicosane, 11-decyl- (7.94%), gamma.-Sitosterol (5.69%), Dotriacontane, 2-methyl-(3.58%), Hentriacontane (2.90%) Triacontane (E)- (1.73%), Octacosane (1.32%) табылады.

**Түйін сөздер:** *Satureja amani*, *Lamiaceae*, Эфир майлары, ГХ-МС.

УДК 547.972

А.Н. Нуртазина<sup>1</sup>, З.Б. Халменова<sup>2</sup>, А.К. Умбетова<sup>3</sup>, Г.Ш. Бурашева<sup>4</sup>, Х.А. Айша<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

факультет химии и химической технологии, г. Алматы, Казахстан;

<sup>5</sup> профессор, заместитель директора Синьцзянской лаборатории растительных ресурсов и химии природных соединений Синьцзянский Институт химии и физики, г. Урумчи, Китай  
e-mail: [alusha\\_93@mail.ru](mailto:alusha_93@mail.ru)

## ЛИПОФИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ SATUREJA AMANI

**Аннотация.** *Satureja* - однолетнее травянистое растение семьи *Lamiaceae* Lindl. *Satureja* – был известен с древних времен. В Греции и в Римской империи использовали его в медицине и в качестве специи.

Семейство *Lamiaceae* Lindl состоит из 200 видов и 3500 разновидностей и занимает 13-е место множеством разновидностей и 3-е место - распределением на Земле. Широкое распределение и наличие биологически действующих агентов создают прекрасные возможности для использования типов этой семьи в мировой медицинской практике [1-3].

Ранее нами были исследованы аминок-, жирные кислоты и витамины в трех видов растения *Satureja*: *S. amani*, *S. montana* и *S. illirycsa* [4].

Целью данного исследования является определение липофильно составляющего растения *Satureja*, растущего в Казахстане.

Объектом нашего исследования является надземная часть растения рода *Satureja* и ее вид *S. amani*. Данный вид растений был заготовлен в период цветения в институте фитоинтродукции и ботаники при Министерстве науки и образования Республики Казахстан.

Липофильные компоненты были извлечены из надземной части растений *Satureja amani* водно-паровой дистилляцией. Они были проанализированы методом ГХ-МС. В результате определено восемьдесят три компонента. Основными эфирными маслами в растении *S. amani* являются Hexacosane (16.52%), Tricosane (13.12%), Heneicosane, 11-decyl- (7.94%), gamma.-Sitosterol (5.69%), Dotriacontane, 2-methyl-(3.58%), Hentriacontane (2.90%) Triacontane (E)- (1.73%), Octacosane (1.32%).

**Ключевые слова:** *Satureja amani*, *Lamiaceae*; эфирные масла; ГХ-МС.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 18 – 20

UDK662.642+661.418:093.8

**Zh.B. Rakhimberlinova, A.T. Takibayeva,  
G.A. Mustafina, S.K. Kabieva, A.A. Dudkina**

Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan  
e-mail: [altynarai81@mail.ru](mailto:altynarai81@mail.ru)

## SYNTHESIS OF DERIVATIVES OF COAL HYDROXYLATED

**Annotation.** The paper presents the study of the reaction of chlorinated coal (CC) with sodium hydroxide and potassium acetate in glacial acetic acid. It is established that as a result of alkaline hydrolysis dihydroxy CCs are obtained and monohydroxychlorinated coals are reformed in an acid medium. Reactivity of different aliphatic chlorine is different as chlorine atom separated from one  $\sigma$ -bond of the aromatic ring, enters the active nucleophilic substitution reaction than another part of the alkyl radical. Substitution of a hydroxy group chlorine is a typical example of a nucleophilic substitution reaction. On the mechanism this reaction belongs to the typical processes of nucleophilic substitution  $SN_2$ , flowing through the synchronous rupture of the same bond and formation of the new.

**Keywords:** organic mass of coal, chlorinated carbon, alkaline and acid hydrolysis.

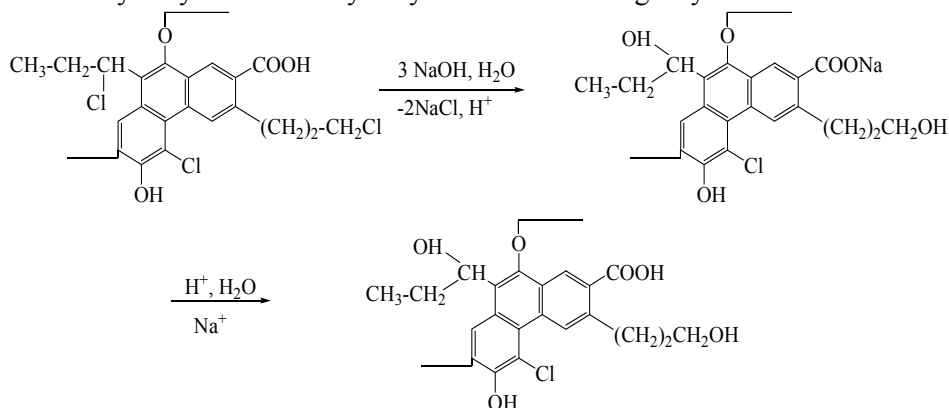
Currently, the general concept of the chemical structure of the organic mass of coal (OMC) is formulated, in which the concept of a carbon skeleton is represented as a set of non-uniform size fused aromatic moieties linked by a variety of side radicals. The presence of coal in the structure of mobile hydrogen atoms determines the possibility of their chemical modification [1-3].

A promising method of modification of coal is to obtain chlorinated coal products [4-5] distinguished by good solubility in organic solvents, highly reactive in nucleophilic substitution reactions.

Reaction of chlorinated carbons hydrolysis was studied to assess the reactivity of coals with different derivatives and aromatic substituted aliphatic and chlorine for the synthesis of new derivatives of the chlorinated carbons CC (1) enriched alcohol groups. We studied the hydrolysis reaction XY under alkaline and acid hydrolysis. In these conditions, it is possible the flow of several parallel-consecutive reactions that determine the functional composition of hydrolysis products.

Alkaline hydrolysis was performed with CC 4% aqueous sodium hydroxide solution, the reaction is carried out in an argon medium to prevent side reactions. As a result of the basic hydrolysis of XY dihydroxylated sodium chlorinated coal was obtained, and then reacting with mineral acids dihydroxylated chlorinated coal HCC was taken (2).

The presence of two aliphatic chlorine atoms in the structure of the CC involves the reaction conditions in the CC hydrolysis alkaline hydrolysis in the following way:



The products of hydrolysis of chlorinated carbons were characterized by functional analysis. In these substances acidic groups (carboxyl, phenolic), chlorine, alcohol groups are identified, formed by the hydrolysis reaction of CC (Table 1).

Functional analysis hydroxyl group shows that the composition of HCC (2) contains alcohol groups 4.5 mgeq/g, which correspond to the contents of the two OH groups of substances.

Table 1 - Functional composition in the hydrolysis products

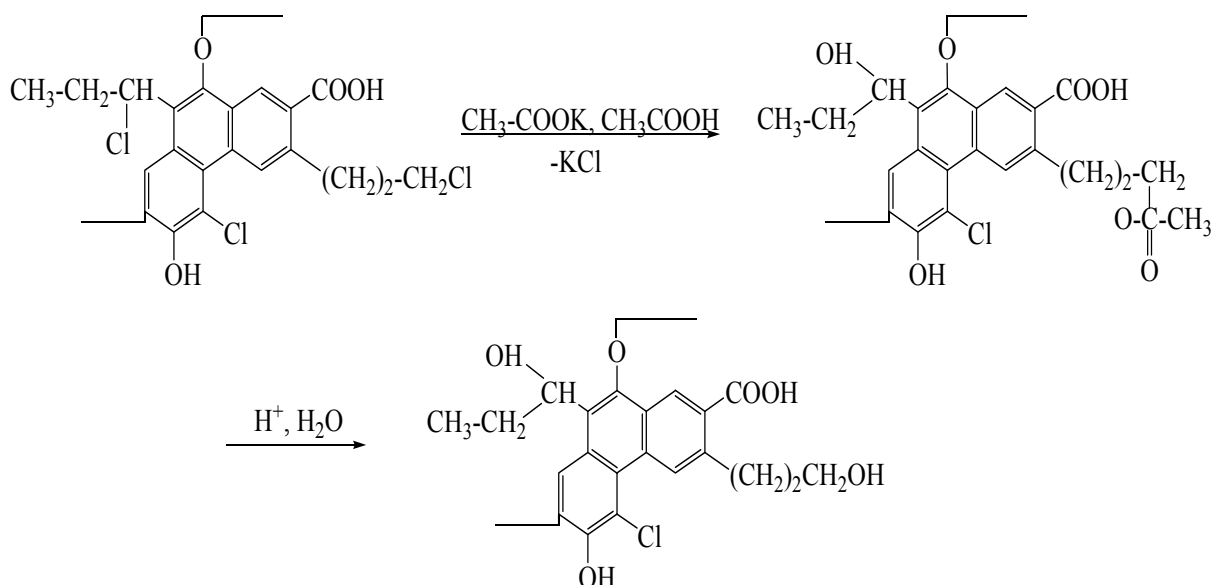
Number and the code compound	hydrolysing agent	output, %	Cl, %	Acid composition, mEq / g		
				$\Sigma$ COOH+OH	COOH	OH (alcohol.)
CC (1)	-	-	28,1	5,7	1,2	-
(di)HCC (2)	NaOH	88,0	8,9	5,8	2,5	4,5
(mono)HCC (3)	CH <sub>3</sub> COOH	68,1	12,6	5,0	2,1	2,2

Thus, basic hydrolysis of the chlorinated carbon dihydroxy proceeds with the formation of chlorinated carbons. In the conditions of the alkali hydrolysis reaction flows only with two atoms of aliphatic substituted chlorine, and aromatic chlorine is not involved in this process.

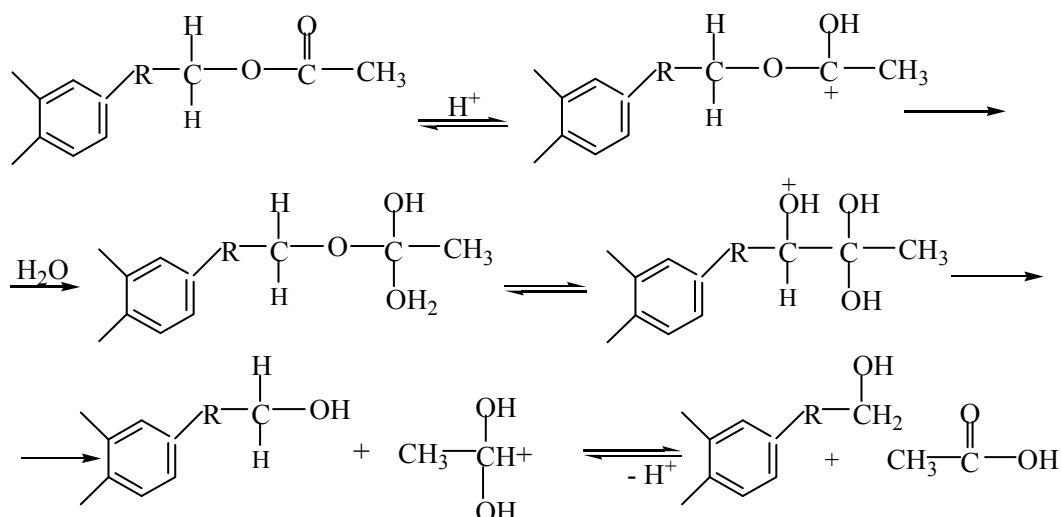
Acid hydrolysis was carried out in glacial acetic acid as the hydrolyzing agent potassium acetate is used.

During hydrolysis CC (1) mono hydroxylate chlorinated coal was received (3). Table 1 shows the results of the functional analysis of the products isolated from the reaction mixture.

From the obtained data it follows that functional structure is similar to the original substance, only mono hydroxylate chlorinated coal (3) has identified alcoholic -OH groups - 2.2 mgeq/g. This corresponds to one alcoholic OH - group of HCC(3). Reaction of acid hydrolysis of chlorine coal (1) is carried out according to the scheme:



Acid hydrolysis of the chlorinated coal CC (1) proceeds as follows; potassium acetate is reacted with chlorine to form alkyl-substituted ester. Further, in an acid medium under the influence of water at (pH <3) acid hydrolysis of the ester group occurs to form the alcohol group:



Thus, the CC hydrolysis reaction feature is that it forms different hydrolysis products depending on reaction, characterized by functional composition, the content of chlorine. Comparison of the results of hydrolysis CC functional studies showed that the content of the alcohol groups is longer in reaction products under alkaline catalysis (2) than in acid (3). Under acidic conditions the formation of the alcohol group in these conditions proceeds through the formation of a compound ester bond.

The structure of obtained hydroxide chlorine derivatives coal (2-3) proved by the IR spectroscopy, structure is confirmed by functional analysis (Table 1).

In the IR - spectra hydroxylated chlorinated carbons RXY (2-3) absorption bands in the region of  $797\text{ cm}^{-1}$  (stretching vibrations of C - Cl),  $3030\text{ cm}^{-1}$  (stretching vibrations of C - N),  $1610\text{ cm}^{-1}$  (stretching vibrations of benzenoid C = C). Expansion of plane vibrations of C - H at  $693\text{ cm}^{-1}$  are characteristic to polysubstituted arenes, for carboxyl groups the absorption bands of stretching vibrations of C = O are in the range of  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Stretching vibrations of O - H [6] are located in the  $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ .

#### REFERENCES

- [1] Patrakov Y.F., Fedyeva O.N. The structure and properties of the organic macromolecular substances fragments // solid fuel coal chemistry. - 2004. - № 5. - 24-31. (in Russ.).
  - [2] Gyulmaliev A.M., Gagarin S.G., Golovin G.S., Structure and properties of organic mass of combustible minerals // Solid Fuel Chemistry. - 2004. - № 6. - 10-31. (in Russ.).
  - [3] Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Theoretical Foundations of coal chemistry. - M.: Edition. Gov. Mining University, 2003. - 556. (in Russ.).
  - [4] Mustafina G.A., Ryabov I.N., Rahimberlinova Zh.B. The formation of organic chlorine compounds in electrochemical chlorination // Coll. scientific. works. - Almaty: Kazakh Chemical Journal, 2006. - №4. - 191-194. (in Russ.).
  - [5] Rahimberlinova Zh.B, Mustafina G.A., Akkulova Z.G., Ryabov I.N. Research nucleophilic substitution reaction of chlorinated carbons // Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan. - 2007. - №4. - 116-120. (in Russ.).
  - [6] Lishvan I.I., Kaputsky F.N., Yanuta Y.G., Abramets A.M., Navosha Y.Y., Strigutsky V.P. Spectral studies of humic acids // Solid Fuel Chemistry. - 2006. - № 4. - 3-11. (in Russ.).
- ӘОЖ: 662.642+661.418:093.8

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 21 – 24

N.N. Chopabayeva

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
[nazch@mail.ru](mailto:nazch@mail.ru)**SORPTION OF MOLYBDENUM IONS BY  
LIGNIN ION-EXCHANGERS**

**Annotation.** Sorption of molybdenum ions by lignin based ion-exchangers has been studied. Influence of metal ions concentration, pH and duration of extraction on sorption effectiveness has been established. It is shown that sorption ability of lignin ion-exchangers in diluted and strong solutions is much higher than sorption ability of initial lignin biopolymer. It is established that sorption maximum for  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  occurs in the pH range of 2 to 4. That is caused by increasing of protonation of the amino groups and polymerization of molybdenum ions with formation of octa- and paramolybdate anions. Further increasing the pH significantly decreased sorption degree of metal ions. It is due to deprotonation of the amino groups and depolymerization of polymolybdate anions  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (pH 4-6) to monomolybdate ions  $\text{MoO}_4^{2-}$  (pH>6). In strong acidic solution ( $\text{CH}_2\text{SO}_4=0,5-2\text{N}$ ) the sorption proceeds with participation of the protonated amino groups and the anionic complexes  $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$  which are in equilibrium with molybdenyl cations  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Increasing the acid concentration decreased anionic complexes concentration that leads to decreasing of sorption capacity. It is clearly demonstrated that novel lignin ion exchangers have high kinetic characteristics in comparison with well-known synthetic gel and macroporous anion-exchangers. These advantages open up the broad prospects for their application in environment protection and hydrometallurgy for removal of molybdenum ions from industrial solutions and waster waters.

**Key words:** anion-exchangers, lignin, sorption, molybdenum ions, extraction efficiency.

It is known [1-9] that the most effective methods for isolating molybdenum from solutions are sorption methods using ion exchangers of porous and network structure. They have found wide application in the industry for the production of highly pure metal salts. However, the insufficient efficiency and high cost of synthetic ion exchangers, used in molybdenum technology (AN, AB, EDE-10P, XAD-4, D-309, etc.) [1,2,4-9], require the development and creation of fundamentally new sorption - active materials on the basis of affordable and cheap raw materials. This is especially relevant now, since the republic does not have its own production of ion exchangers.

In this connection, the sorption properties of ion exchangers based on hydrolytic lignin (HL) - a large-tonnage waste of the hydrolysis industry with respect to molybdenum ions - have been investigated in this work. The use of cheap local raw materials for the synthesis of sorbents is dictated by the possibility of recycling waste production and the creation of progressive sorption technologies for the extraction of molybdenum from the ore raw materials of Kazakhstan.

Ionites are obtained by chemical modification of HL by epoxy-diane resin ED-20 and amines [10, 11]. Their composition and physicochemical properties are presented in the works [10, 11]. Sorption of molybdenum ions was carried out from  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  solutions under static conditions at a ratio of ionite:solution = 1: 600. The concentration of metal ions was determined by the polarographic method. Polarograms were recorded on the PU-1 polygraph in a thermostated cell at  $25\pm 0,5^\circ\text{C}$  against a background of 0.1n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $E_{1/2}=-0,08\text{B}$ ). A saturated calomel electrode was used as the reference electrode. The oxygen was removed from the solutions by purging with argon for 5 minutes.

It is known [1, 2] that the sorption equilibrium of molybdate ions on ion exchangers depends on three main factors: the ionic state of the metal in the solution and the pH of the medium; physical structure (nonporous, macroporous, porous, macroporous) and chemical structure (the nature of the matrix and functional groups) of ionites; statics and kinetics of ion-exchange equilibrium, determined by the structure of ion exchangers and the pH of the salt system.

The equilibrium absorption isotherms of molybdenum ions graphically depicting the static structure of the sorption process are shown in Fig. 1. It can be seen that as the concentration of molybdenum ions in solution increases, the sorption capacity (SC) of the original lignin and ion exchangers based on it, modified with polyethyleneimine (PEI), polyethylene polyamine (PEPA) and 2-vinylpyridine (2-VP), increase and reach 100, 259, 230 and 192 mg/g at the equilibrium content of ions in solution of 2.80; 2.40; 2.50 and 2.60 g/l, respectively. The ions are extracted at 8, 21, 19 and 16%. Such low values of the recovery degree (R) are evidently due to saturation of ion exchangers with an increase in the concentration of metal ions in the solution.

From dilute solutions, molybdate ions are absorbed more efficiently by chemically modified samples than by a natural sorbent. The degrees of extraction of metal ions by ion exchangers reach 82.5 % (PEI), 62.5% (PEPA, 2-VP), and the original lignin - no more than 20%. In the entire investigated region of equilibrium concentrations of metal ions, the initial polymer-lignin by sorption capacity is significantly inferior to the aminated samples. The latter, in comparable conditions, are extracted better by AB-17, which capacity, depending on the type and amount of pore former, varies from 70 to 150 mg/g [1].

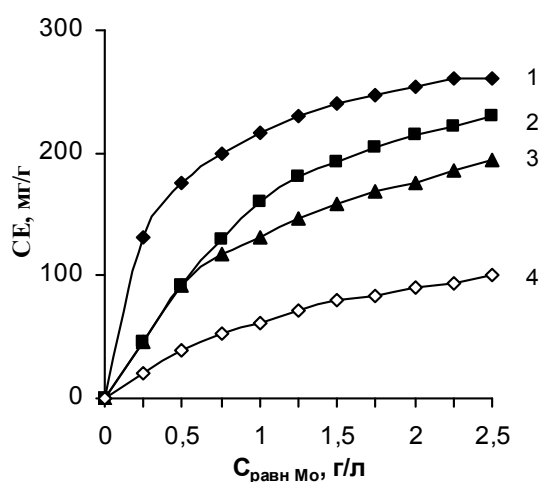
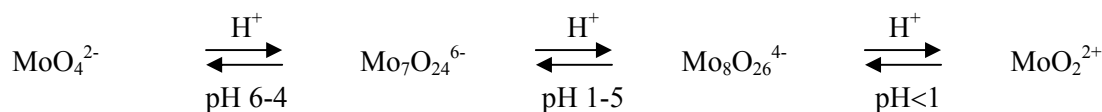


Figure 1 - Sorption isotherms of molybdate ions by HL (4) and anion exchangers on its basis with the groups PEI (1), PEPA (2) and 2-VP (3)

The sorption capacity of anion exchangers is significantly influenced by the pH of the medium, since, in this case, the ionic state of the functional groups of ionites and molybdate ions in solution changes, which can be schematically represented as follows [1]:



In alkaline solutions (pH>6) molybdenum ions are in the form of monomeric anions  $\text{MoO}_4^{2-}$ , in slightly acidic (pH 2-6) - polyanions of various composition, in strongly acidic - cations molybdenyl  $\text{MoO}_2^{2+}$  and complex anions depending on the type of mineral acid [1].

Ionites show the greatest sorption ability at pH 2.3 (PEI), 2-4 (PEPA, 2-VP), which is associated with an increase in the degree of protonation of amino groups and the presence of molybdenum in the form of highly polymerized octa-, paramolybdate-anions, which, due to a lower specific charge and a larger content of metal atoms in the associate, increase the SC of ion exchangers, which reach 480 (PEI), 402 (PEPA), 490 (2VP) with a recovery rate of 97, 82 and 99%, respectively (Figure 2a). The decrease in the extractive ability of ion exchangers with a further decrease in the acidity of the medium is due to the gradual deprotonation of nitrogen atoms and the depolymerization of molybdenum polyanions to  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (pH 4-6) and  $\text{MoO}_4^{2-}$  (pH>6). At pH 6.86 SC of all ion exchangers are reduced in 1.5-2.5 times and reach 192 (PEI), 154 (PEPA), 130 mg/g (2-VP) with a recovery of 37, 30, 25%, respectively.

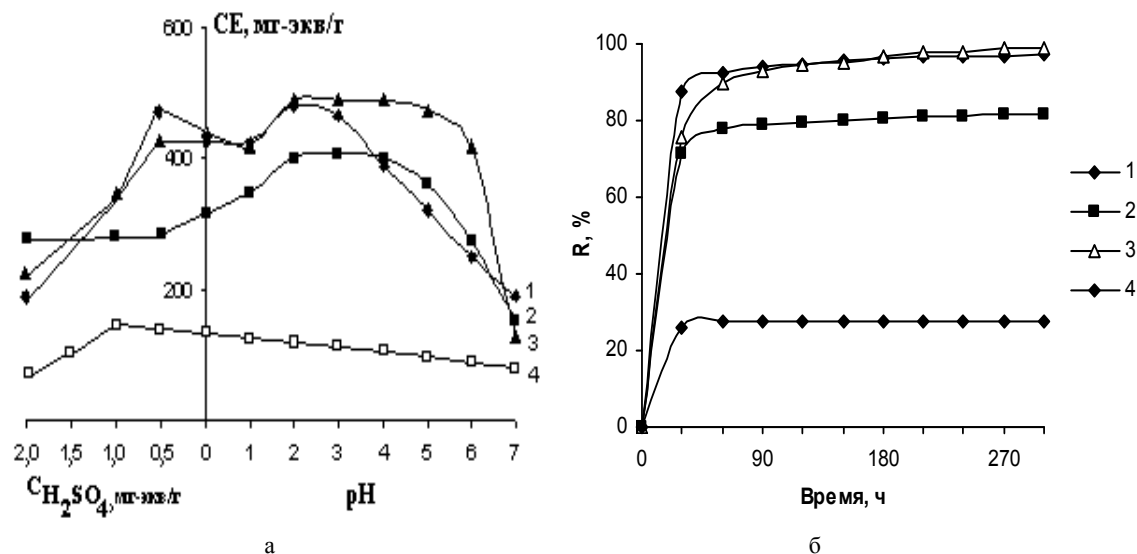


Figure 2 - Influence of pH of the medium (a) and duration of extraction (b) of molybdenum ions on the capacity of HL (4) and ion exchangers based on it, modified PEI (1), PEPA (2), 2-VP (3)

The decrease in the SC of anion exchangers in acidic ( $pH \leq 1$ ) and the strongly acidic areas ( $CH_2SO_4 = 0,5-2n$ ) is associated with competitive acid sorption and the Mo transition into a cationic form that is not capable of sorbing on the protonated amino groups of the ion exchangers. Sorption in sulfuric acid solutions is apparently due to the absorption of anionic complexes of  $MoO_2(SO_4)_2^{2-}$ , which are in equilibrium with cations of molybdenyl, which concentration decreases with increasing acid content in the solution. The more sharp fall of the SC of ion exchanger with the PEPA groups compared with the PEI in the acidic area is evidently due to its greater basicity. It is known [12] that with increasing basicity of ion exchangers, their affinity to anions of acidic residues at their high content in solution increases, which leads to suppression of sorption of metal ions. Significant absorption of molybdenum ions by pyridinium ion exchanger under these conditions is obviously associated with the participation of aromatic groups in the sorption. The initial HL in the entire investigated area of the acidity of the medium shows less sorption activity than the modified samples.

The kinetic properties of ion exchangers with respect to molybdenum ions were investigated at the pH of their maximum absorption. The integral curves of the dependence of the total amount of sorbed metal ions on the time of contact of the polymer-solution system, shown in Fig. 2b, indicate that on all samples the main amount of ions is extracted within 15-30 min, and for 1 h - 92 (PEI) 77 (PEPA), 90% (2-VP), which is 90-95% of their equilibrium capacity. The half-absorption periods ( $\tau_{1/2}$ ), which are 7, 9, and 15 minutes, respectively, indicate that at the highest rate, highly polymerized octamolybdate ions are absorbed on the ion exchanger with PEI groups. Such an accelerated sorption kinetics is explained by the high permeability of ion exchangers and the availability of amino groups for Mo polyanions, the penetration of which into the ion exchanger phase proceeds without significant diffusion difficulties. In contrast to lignin ionites, the absorption of highly polymerized Mo anions by the gel anion exchanger EDE-10P, AN-1, AM at pH 2, due to their low ion permeability, proceeds extremely slowly. The equilibrium is established for 4-5 days. At the same time, their capacities are much lower than the capacity of lignin-based ion exchangers and are 233, 320 and 394 mg/g, respectively. On macroporous ion exchangers,  $\tau_p$  is reduced to 10-15 hours. At that, the main amount of ions is extracted within 2 hours [2].

Thus, the results of the studies show that fibrous ion exchangers based on hydrolytic lignin on the efficiency of sorption of molybdenum from model solutions exceed the initial biopolymer, as well as some synthetic ionites of the gel and macroporous structure. The increased sorption and kinetic properties of ion exchangers open wide prospects for their practical use in the technology of sorption extraction of molybdenum from industrial and sewage.

REFERENCES

- [1] Holmogorov A.G., Mohosoev M.V., Zonhova Je.L. (1985) The modified ion-exchangers in technology of molybdenum and tungsten [Modificirovannyye ionity v tehnologii molibdena i vol'frama]. Nauka, Novosibirsk. (In Russian).
- [2] Holmogorov A.G., Pashkov G.L., Stupko T.V., Panchenko O.N. (2002) Regularities of ion-exchange equilibriums of a molybdenum on ion-exchangers with long-chain crosslinking agents [Zakonomernosti ionoobmennyyh ravnovesij molibdena na ionitah s dlinocepochechnymi sshivajushhimi agentami]. Abstracts of International Scientific Conference devoted to 70 anniversary of M. V. Mohosoyev, Ulan-Udje, Russia. P. 180-181. (In Russian).
- [3] Moawed E.A., El-Hagrasy M.A., Embaby N.E.M. (2017) Substitution influence of halo polyurethane foam on the removal of bismuth, cobalt, iron and molybdenum ions from environmental samples, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 70: 382-390.
- [4] Ekmešćić B.M., Maksin D.D., Marković J.P., Vuković Z.M., Hercigonja R.V., Nastasović A.B., Onjia A.E. (2015) Recovery of molybdenum oxyanions using macroporous copolymer grafted with diethylenetriamine, Arabian Journal of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.010>
- [5] Xiao-ying Lu, Guang-sheng Huo, Chun-hua Liao. (2014) Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by ion exchange with D309 resin, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24: 3008-3013.
- [6] Zhongwei Zhao, Jialiang Zhang, Xingyu Chen, Xuheng Liu, Jiangtao Li, Weiguang Zhang. (2013) Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: Equilibrium adsorption for single and binary systems, Hydrometallurgy, 140: 120-127.
- [7] Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L. (2009) Molybdenum removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins, J Colloid and Interface Sci, 338: 402-409.
- [8] Ming Zh.W., Long Ch.J., Cai P.B., Xing Zh.Q., Zhang B. (2006) Synergetic adsorption of molybdenum from aqueous solution onto polymeric adsorbents, J. Hazardous Mater, 128: 123-129.
- [9] Ku Y., Lee K-Ch. (2000) Removal of molybdenum from aqueous solution by XAD-4 resin, J. Hazardous Mater, 80: 59-68.
- [10] Chopabayeva N.N., Mukanov K., Tasmagambet A. (2014) Synthesis and Application of Nano-, Meso- and Macroporous Sorbents Based on Lignin for Detoxication of Biological Fluids. Proceedings of the 7th Int. Conference «Times of Polymers (TOP) & Composites», Ischia, Italy, 22-26 June. P.34-37. DOI:10.1063/1.4876771.
- [11] Chopabayeva N.N., Mukanov K.N. (2015) Synthesis and Characterization of Novel Nano-, Micro- and Macroporous Lignin Sorbents for Purification of Biological Fluids, Journal of Chemical Engineering Research Updates, 2: 1-11. E-ISSN: 2409-983X/15
- [12] Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. (1980) Complexing ion-exchangers [Kompleksoobrazujushhie ionity (kompleksity)]. Himija, Moscow. (In Russian).  
ЭОЖ: 547.992



## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 25 - 28

УДК 547.992

Н.Н.Чопабаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

**СОРБЦИЯ ИОНОВ МОЛИБДЕНА  
ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА**

**Аннотация.** Исследованы закономерности сорбции ионов молибдена ионитами на основе лигнина в зависимости от кислотности среды, концентрации ионов металла в растворе и продолжительности извлечения. Показано, что в разбавленных и концентрированных растворах иониты на основе лигнина по сорбционной способности превосходят исходный биополимер – лигнин. Установлено, что максимальная сорбция наблюдается в области pH 2–4, что связано с увеличением степени протонирования аминогрупп и полимеризацией ионов молибдена с образованием окта-, парамолибдат-анионов. Снижение сорбции в слабокислых и нейтральных растворах обусловлено депротонированием атомов азота и деполимеризацией полианионов молибдена  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (pH 4-6) до мономолибдат-ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  (pH>6). В сильнокислых растворах ( $\text{CH}_2\text{SO}_4=0,5\text{-}2\text{н}$ ) сорбция протекает с участием протонированных аминогрупп ионов и находящихся в равновесии с катионами молибденила  $\text{MoO}_2^{2+}$  анионных комплексов  $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ . Снижение концентрации последних с ростом содержания кислоты в растворе приводит к конкурентной сорбции анионов кислотных остатков и понижению сорбционной емкости по металлу. По кинетическим характеристикам лигниновые ионообменники значительно превосходят синтетические аналоги гелевой и макропористой структуры, что создает широкие перспективы их использования в гидрометаллургии и охране окружающей среды для сорбционного извлечения ионов молибдена из производственных растворов и сточных вод.

**Ключевые слова:** аниониты, лигнин, ионы молибдена, сорбция.

Известно [1-9], что наиболее эффективными методами выделения молибдена из растворов являются сорбционные методы с использованием ионитов пористой и сетчатой структуры. Они нашли широкое применение в промышленности для производства особо чистых солей металлов. Однако недостаточная эффективность и высокая стоимость синтетических ионообменников, применяемых в технологии молибдена (АН, АВ, ЭДЭ-10П, ХАД-4, D-309 и др.) [1,2,4-9], требуют разработки и создания принципиально новых сорбционно-активных материалов на основе доступного и дешевого сырья. Это особенно актуально в настоящее время, поскольку в республике отсутствует собственное производство ионитов.

В этой связи в данной работе исследованы сорбционные свойства ионитов на основе гидролизного лигнина (ГЛ) – многотоннажного отхода гидролизной промышленности по отношению к ионам молибдена. Использование дешевого местного сырья для синтеза сорбентов продиктовано возможностью утилизации отходов производств и создания прогрессивных сорбционных технологий извлечения молибдена из рудного сырья Казахстана.

Иониты получены химической модификацией ГЛ эпоксидно-диановой смолой ЭД-20 и аминами [10,11]. Их состав и физико-химические свойства представлены в работах [10,11]. Сорбцию ионов молибдена проводили из растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в статических условиях при соотношении ионит:раствор=1:600. Концентрацию ионов металла определяли полярографическим методом. Полярограммы регистрировали на полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при  $25\pm 0,5^\circ\text{C}$  на фоне  $0,1\text{н}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $E_{1/2} = -0,08\text{В}$ ). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Кислород удаляли из растворов продувкой аргоном в течение 5 мин.

Известно [1,2], что сорбционное равновесие молибдат-ионов на ионитах зависит от трех основных факторов: ионного состояния металла в растворе и pH среды; физической структуры (непористая, макросетчатая, пористая, макропористая) и химической структуры (природа матрицы и функциональных групп) ионитов; статики и кинетики ионообменного равновесия, определяющей структурой ионитов и pH солевой системы.

Равновесные изотермы поглощения ионов молибдена, графически отображающие статику сорбционного процесса, представлены на рисунке 1. Видно, что с ростом концентрации ионов молибдена в растворе сорбционная емкость (СЕ) исходного лигнина и ионитов на его основе, модифицированных полиэтиленимином (ПЭИ), полиэтиленполаминоом (ПЭПА) и 2-винилпиридином (2-ВП) возрастают и достигают 100, 259, 230 и 192 мг/г при равновесном содержании ионов в растворе 2,80; 2,40; 2,50 и 2,60 г/л соответственно. Ионы при этом извлекаются на 8, 21, 19 и 16%. Такие низкие значения степени извлечения (R), очевидно, обусловлены насыщением ионитов с ростом концентрации ионов металла в растворе.

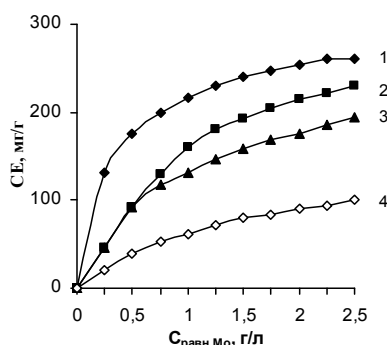
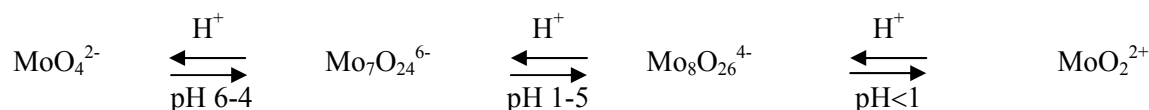


Рисунок 1 - Изотермы сорбции молибдат-ионов ГЛ (4) и анионитами на его основе с группами ПЭИ (1), ПЭПА (2) и 2ВП (3)

Из разбавленных растворов молибдат-ионы поглощаются более эффективно химически модифицированными образцами, чем природным сорбентом. Степени извлечения ионов металла ионитами достигают 82,5 (ПЭИ), 62,5% (ПЭПА, 2ВП), а исходным лигнином – не выше 20%. Во всей исследованной области равновесных концентраций ионов металла исходный полимер – лигнин по сорбционной способности значительно уступает аминированным образцам. Последние в сопоставимых условиях извлекают лучше АВ-17, емкость которого в зависимости от типа и количества порообразователя варьируется от 70 до 150 мг/г [1].

На сорбционную способность анионитов существенное влияние оказывает pH среды, так как при этом изменяется ионное состояние функциональных групп ионитов и молибдат-ионов в растворе, которое схематически можно представить следующим образом [1]:



В щелочных (pH>6) и нейтральных растворах ионы молибдена находятся в виде мономерных анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$ , в слабокислых (pH 2-6) – полианионов различного состава, в сильнокислых – катионов молибденила  $\text{MoO}_2^{2+}$  и комплексных анионов в зависимости от типа минеральной кислоты [1,12].

Иониты проявляют наибольшую сорбционную способность при pH 2,3 (ПЭИ), 2-4 (ПЭПА, 2-ВП), что связано с увеличением степени протонирования аминогрупп и нахождением молибдена в виде высокополимеризованных окта-, парамолибдат-анионов, которые вследствие меньшего удельного заряда и большего содержания атомов металла в ассоциате повышают СЕ ионитов, которые достигают 480 (ПЭИ), 402 (ПЭПА), 490 (2ВП) при степени извлечения 97, 82 и 99% соответственно (рисунок 2а). Снижение извлекающей способности ионитов при дальнейшем понижении кислотности среды обусловлено постепенным депротонированием атомов азота и деполимеризацией полианионов молибдена до  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (pH 4-6) и  $\text{MoO}_4^{2-}$  (pH>6). При pH 6,86 СЕ

всех ионитов снижаются в 1,5-2,5 раза и достигают 192 (ПЭИ), 154 (ПЭПА), 130 мг/г (2ВП) при степени извлечения 37, 30, 25% соответственно.

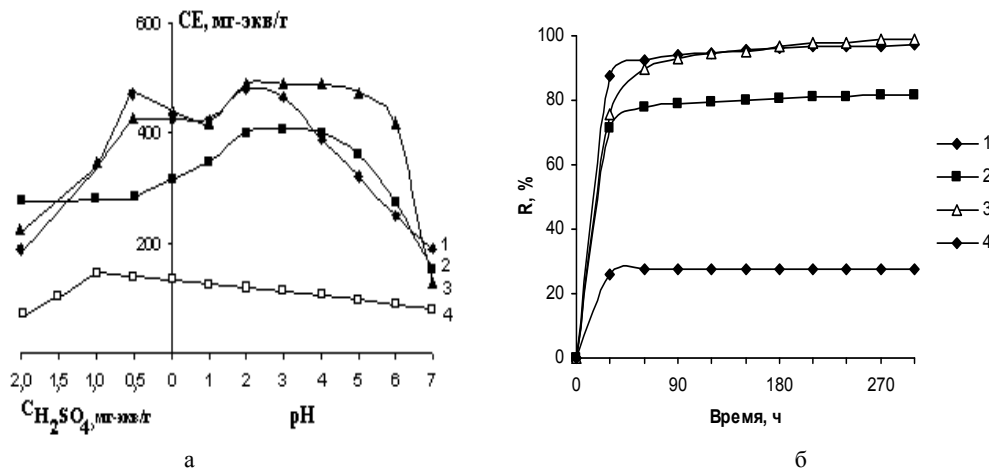


Рисунок 2 - Влияние pH среды (а) и продолжительности извлечения (б) ионов молибдена на емкость ГЛ (4) и ионитов на его основе, модифицированных ПЭИ (1), ПЭПА (2), 2ВП (3)

Понижение СЕ анионитов в кислой ( $pH \leq 1$ ) и сильнокислой области ( $C_{H_2SO_4} = 0,5-2$  н) связано с конкурентной сорбцией кислоты и переходом Мо в катионную форму, которая не способна сорбироваться на протонированных аминогруппах ионитов. Сорбция в сернокислых растворах, по-видимому, обусловлена поглощением находящихся в равновесии с катионами молибдена анионных комплексов  $MoO_2(SO_4)_2^{2-}$ , концентрация которых с увеличением содержания кислоты в растворе понижается. Более резкое падение СЕ ионита с группами ПЭПА по сравнению с ПЭИ в кислой области, очевидно, обусловлено его большей основностью. Известно [13], что с повышением основности ионитов их сродство к анионам кислотных остатков при их высоком содержании в растворе возрастает, что приводит к подавлению сорбции ионов металлов. Значительное поглощение ионов молибдена пиридиновым ионитом в этих условиях, очевидно, связано с участием в сорбции ароматических групп. Исходный ГЛ во всей исследованной области кислотности среды проявляет меньшую сорбционную активность по сравнению с модифицированными образцами.

Кинетические свойства ионитов по отношению к ионам молибдена исследовали при pH их максимального поглощения. Интегральные кривые зависимости общего количества сорбированных ионов металла от времени контакта системы полимер–раствор, представленные на рисунке 2б, свидетельствуют о том, что на всех образцах основное количество ионов извлекается в течение 15-30 мин, а за 1 ч – 92 (ПЭИ), 77 (ПЭПА), 90% (2-ВП), что составляет 90-95% от их равновесной емкости. Периоды полусорбции ( $\tau_{1/2}$ ), равные соответственно 7, 9, 15 мин, указывают на то, что с наиболее высокой скоростью высокополимеризованные октамолибдат-ионы поглощаются на ионите с группами ПЭИ. Такая ускоренная кинетика сорбции объясняется высокой проницаемостью ионитов и доступностью аминогрупп для полианионов Мо, проникновение которых в фазу ионитов протекает без значительных диффузионных затруднений. В отличие от лигниновых ионитов поглощение высокополимеризованных анионов Мо гелевыми анионитами ЭДЭ-10П, АН-1, АМ при pH 2 вследствие их низкой ионной проницаемости протекает чрезвычайно медленно. Равновесие устанавливается в течение 4-5 суток. При этом их емкости значительно ниже емкости ионитов на основе лигнина и равняются 233, 320 и 394 мг/г соответственно. На макропористых ионитах  $\tau_p$  сокращается до 10-15 ч. При этом основное количество ионов извлекается в течение 2ч [2].

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют, что волокнистые иониты на основе гидролизного лигнина по эффективности сорбции молибдена из модельных растворов превосходят исходный биополимер, а также некоторые синтетические иониты гелевой и макропористой структуры. Повышенные сорбционные и кинетические свойства ионитов открывают широкие перспективы их практического использования в технологии сорбционного извлечения молибдена из промышленных и сточных вод.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Холмогоров А.Г., Мохосоев М.В., Зонхоева Э.Л. Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама. Новосибирск: Наука, 1985. 184 с.
- [2] Холмогоров А.Г., Пашков Г.Л., Ступко Т.В., Панченко О.Н. Закономерности ионообменных равновесий молибдена на ионитах с длинноцепочечными сшивающими агентами // Тезисы докл. Всерос. научн. чтения с междунар. участием, посвящ. 70- летию со дня рождения М.В. Мохосоева. Улан-Удэ, 2002. С. 180 - 181.
- [3] Moawed E.A., El-Hagrasy M.A., Embaby N.E.M. Substitution influence of halo polyurethane foam on the removal of bismuth, cobalt, iron and molybdenum ions from environmental samples // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. Vol.70. P. 382-390.
- [4] Ekmešćić B.M., Maksin D.D., Marković J.P., Vuković Z.M., Hercigonja R.V., Nastasović A.B., Onjia A.E. Recovery of molybdenum oxyanions using macroporous copolymer grafted with diethylenetriamine. // Arabian Journal of Chemistry. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.010>
- [5] Xiao-ying Lu, Guang-sheng Huo, Chun-hua Liao. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by ion exchange with D309 resin // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. Vol. 24, Issue 9, P. 3008-3013.
- [6] Zhongwei Zhao, Jialiang Zhang, Xingyu Chen, Xuheng Liu, Jiangtao Li, Weiguang Zhang. Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: Equilibrium adsorption for single and binary systems. // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 140, P. 120-127.
- [7] Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L. Molybdenum removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins // J Colloid and Interface Sci. 2009. Vol. 338, №2. P. 402-409.
- [8] Ming Zh.W., Long Ch.J., Cai P.B., Xing Zh.Q., Zhang B. Synergetic adsorption of molybdenum from aqueous solution onto polymeric adsorbents // J. Hazardous Mater. 2006. Vol. 128, № 2-3. P. 123-129.
- [9] Ku Y., Lee K-Ch. Removal of molybdenum from aqueous solution by XAD-4 resin // J. Hazardous Mater. 2000. Vol. 80, № 1-3. P. 59-68.
- [10] Chopabayeva N.N., Mukanov K., Tasmagambet A. Synthesis and Application of Nano-, Meso- and Macroporous Sorbents Based on Lignin for Detoxication of Biological Fluids // Proceedings of the 7<sup>th</sup> Int. Conference «Times of Polymers (TOP) & Composites». Ischia, Italy, 22-26 June, 2014. P.34-37. DOI:10.1063/1.4876771.
- [11] Chopabayeva N.N., Mukanov K.N. Synthesis and Characterization of Novel Nano-, Micro- and Macroporous Lignin Sorbents for Purification of Biological Fluids // Journal of Chemical Engineering Research Updates. 2015. Vol. 2. №1. p. 1-11. E-ISSN: 2409-983X/15
- [12] Mitchell P.C.H. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Ed. 1990. Vol.16 A. Chap. 7. P. 675 - 682.
- [13] Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.

УДК 547.992

**Н.Н.Чопабаева**

Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

## МОЛИБДЕН ИОНДАРЫН ЛИГНИН НЕГІЗІНДЕГІ ИОНАЛМАСТЫРҒЫШТАРМЕН СОРБЦИЯЛАУ

**Аннотация.** Лигнин негізіндегі ион-алмастырғыштармен молибден иондарын ортаның қышқылдығына, ерітіндідегі метал иондарының концентрациясына және сіңіру ұзақтығына байланысты сорбциялау заңдылықтары зерттелді. Сұйылтылған және концентрленген ерітінділерде лигнин негізінде ион-алмастырғыштардың сорбциялық қабілеттілігі бастапқы биополимер – лигниннен әлдеқайда жоғары екендігі көрсетілді. Ең жоғары сорбция рН-тың 2-4 аралығында болатындығы амин топтарының протондау дәрежесінің өсуіне және молибден иондарының полимерленуінің нәтижесінде окта- және парамолибдат-аниондардың түзілуіне байланысы анықталды. Әлсіз қышқыл және бейтарап ортада сорбцияның төмендеуі ион-алмастырғыштардың азот атомдарының депротондауына және молибден полианиондарының  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  (рН 4-6) мономолибдат-иондарына дейін  $\text{MoO}_4^{2-}$  (рН>6) деполимерленуіне байланысты. Қатты қышқыл ерітінділерде ( $\text{CH}_2\text{SO}_4=0,5-2\text{n}$ ) сорбция ион-алмастырғыштардың протондалған амин топтарымен және молибден  $\text{MoO}_2^{2+}$  катиондарымен тепе-теңдікте болатын  $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$  комплексті аниондардың қатысуымен өтеді. Күкірт қышқылының көлемі ерітіндіде өскен сайын молибденнің комплекстік аниондарының концентрациясы төмендеп қышқыл қалдықтардың аниондарының концентрациясы өсіп метал иондары бойынша сорбциялық сымдылығының төмендеуіне әкеледі. Лигнин негізіндегі ион-алмастырғыштардың кинетикалық қасиеттері синтетикалық гелдік және макрокеуекті иониттерден едәуір жоғары. Өсімдік шикізат негізіндегі ион-алмастырғыштардың жақсартылған қасиеттері оларды молибден иондарын өндірістік ерітінділермен сарқынды сулардан бөліп алу үшін гидрометаллургияда және қоршаған ортаны қорғауда пайдалануға кең мүмкіндік береді.

**Тірек сөздер:** анион алмастырғыштар, лигнин, молибден иондары, сорбциялау.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 29 – 37

**A.K. Ospanova<sup>1</sup>, A.I. Vezentsev<sup>2</sup>, M.V. Popov<sup>3</sup>, A.M. Maksatova<sup>1</sup>,  
A. Zhumat<sup>1\*</sup>, B.E. Savdenbekova<sup>1</sup>, Zh. Abisheva<sup>1</sup>, O. Karl<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Belgorod national research university, Belgorod, Russia;

<sup>3</sup>Novosibirsk state university, Novosibirsk, Russian

\*E-mail: [asylhan.zhumat@mail.ru](mailto:asylhan.zhumat@mail.ru)

## OBTAINING OF POROUS PLATFORM ON THE BASIS OF DIATOMITE WITH CATALYTIC AND SORPTION PROPERTIES

**Annotation.** In this article is given results of physical - chemical bases of obtaining polyadsorbent on the basis of diatomite. Modification of diatomite was carried out previously by ion implantation of hydrogen to internal structure of mineral by heating with phosphoric acid. As a result of modifying sorbents from a natural surface, other than initial mineral, and the combining useful properties of initial material and synthetic sorbents turn out. As the main material for adsorbent cheap material – diatomite which properties and structure has been previously investigated by various physical and chemical methods has been used. On the basis of experimental data it has been established that the optimum porous structure turns out when calcinating 200 and 500 °C. The polyadsorbent prepared thus can be used for cleaning and extraction of ions of many toxic and precious metals. Previously we have investigated conditions of extraction of ions of cadmium, zinc, copper and lead on the basis of the received polyadsorbent and results have shown that metals are extracted practically for 95-97%

To develop of optimum conditions of obtaining a porous platform on the basis of diatomite, the structure of the modified samples, sorption characteristics of the carrier for extraction of toxic metals and catalytic properties of some metals applied on a porous platform .

**Key words:** metal, structure, platform, catalytic properties, modification, diatomite, sorption, porous.

УДК 544:542.8

**А.К. Оспанова<sup>1</sup>, А.И. Везенцев<sup>2</sup>, М.В. Попов<sup>3</sup>, А.М. Максатова<sup>1</sup>,  
А. Жумат<sup>1</sup>, Б.Е. Савденбекова<sup>1</sup>, Ж. Абишева<sup>1</sup>, О. Карл<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Россия;

<sup>3</sup>Новосибирского государственного технического университета, г. Новосибирск, Россия

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ ПЛАТФОРМЫ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ И СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Аннотация.** В статье приведены результаты физико-химических основ получения полиадсорбента на основе диатомита. Модификация диатомита проводилась предварительно внедрением ионов водорода во внутреннюю структуру минерала путем нагревания с фосфорной кислотой. В результате модифицирования получают сорбенты с отличной от исходного минерала природной поверхности и сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов. В качестве основного материала для адсорбента был использован дешевый материал – диатомит, свойства и состав которого были предварительно исследованы нами различными физико-химическими методами. На основании экспериментальных

данных было установлено, что оптимальная пористая структура получается при прокаливании 200 и 500°C. Подготовленный таким образом полиадсорбент можно использовать для очистки и извлечения ионов многих токсичных и драгоценных металлов. Предварительно нами были исследованы условия извлечения ионов кадмия, цинка, меди и свинца на основе полученного полиадсорбента и результаты показали, что металлы извлекаются практически на 95-97%.

Разработаны оптимальные условия получения пористой платформы на основе диатомита, изучен состав модифицированных образцов, сорбционные характеристики носителя для извлечения токсичных металлов и каталитические свойства нанесенных на пористую платформу некоторых металлов.

**Ключевые слова:** металлы, платформа, диатомит, каталитические свойства, модификация, сорбционность, пористость.

**Введение.** Одним из перспективных направлений в области синтеза сорбентов и катализаторов является получение полусинтетических сорбентов – композиционных материалов, приготовленные из природного минерального сырья путем их хемосорбционного модифицирования органическими и неорганическими соединениями, осаждением на них простых или сложных оксидов, или другой обработкой [1-3]. Особенно интенсивно развивается новая область применения наноматериалов на основе углеродных и неорганических наноструктур [4].

Анализ современного состояния проблемы очистки сточных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов приводит к заключению о перспективности применения природных минералов, в том числе и модифицированных, для использования в системах очистки. Перспективным направлением также является использование отходов производства в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Не менее важным аспектом является потенциальная возможность получения многопористых платформ на основе природных и синтетических веществ с заранее предполагаемыми прикладными свойствами. Новым направлением является возможность утилизации радиоактивных и токсичных травильных растворов и селективное извлечение металлов из отходов производства с помощью модифицированных композитных материалов. Разработка этих направлений будет способствовать минимизации воздействия производственных сточных вод и опасных отходов на окружающую среду.

Применение природных минералов для очистки сточных вод приемлемо с экологической и экономической точек зрения, но зачастую такие материалы не обладают нужными сорбционными и десорбционными свойствами и их необходимо химически модифицировать. В результате модифицирования получают сорбенты, с отличной от исходного минерала удельной поверхностью, и сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов [5-7]. Ценными композитными материалами на основе пористых платформ, содержащих каталитически активные металлы и их оксиды, являются экологически и экономически выгодными катализаторами нового поколения.

О необходимости проведения исследований в этой области можно приводить достаточное количество аргументов, все эти факторы указывают на актуальность и необходимость проведения работ по созданию композитных материалов на основе природных минералов. Для Казахстана одним из перспективных природных материалов является диатомит, свойства которого изучено довольно широко многими отечественными и зарубежными научными школами [8-12]. Такой интерес к диатомиту вызвано его специфическими свойствами и дешевизной. В связи с этим, в данной работе приведены результаты получения пористой платформы на основе диатомита с характерными сорбционными и каталитическими свойствами.

**Эксперимент.** В качестве основного материала для получения пористой платформы был использован природный материал в виде горной породы – диатомит, свойства и состав которого были исследованы различными физико-химическими методами [13-15]. Для активации Казахстанского диатомита (Мугалжар) использовали HCl, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и NaOH реагенты, а для приготовления модельных растворов использовали соли FeCl<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, 3CdSO<sub>4</sub>\*8H<sub>2</sub>O и ZnSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O.

Термическая и кислотная обработка была проведена с целью удаления аморфной фазы из структуры диатомита. Для выявления эффективности природного и модифицированного диатомита проведены экспериментальные исследования структуры полученных образцов

методами аналитической сканирующей электронной микроскопии (растровый ионно-электронный микроскоп Quanta 3D 200i Dual system с энергодисперсионным анализатором EDAX (Голландия), растровый сканирующий электронный микроскоп Hitachi SU1510 (Япония)), рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного методов анализа порошковых материалов (рентгеновская рабочая станция ARL 9900 series x-ray workstation с Co анодом (США) в диапазоне двойных углов  $2\theta$   $4\div 56^\circ$  и  $8\div 80^\circ$ ). Для расшифровки рентгеновской дифрактограммы использовали американскую рентгенометрическую картотеку по испытанию материалов (ASTM), а также программный продукт Crystallographica Search-Match, version 2.0.3.1 (Oxford Cryosystems).

Исследование минералогического состава проводили в ЦКП НИУ БелГУ “Диагностика структуры и наноматериалов”. Обработка данных, расчет концентраций фазового и последовательного анализа элементов, осуществлялась с помощью программных комплексов: UniQuant 5.56, Siroquantversion 3.0, ICDDDDVIEW 2010, ICDDPDF-2 Release 2010, Difwin, Crystallographica Search Match. Химический состав исследуемых образцов диатомита определяли как методами классической аналитической химии, так и методами рентгенофлуоресцентного анализа (рентгеновская рабочая станция ARL 9900 series x-ray workstation с Co анодом, излучением  $K_{\alpha 1}$ ,  $U=60$  кВ) и энергодисперсионного анализа (анализатор EDAX, совмещенный с ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D).

Рентгенофлуоресцентный, и рентгенофазовый анализ проводился с использованием рентгеновской рабочей станции ARL 9900 series x-ray workstation. Съёмку дифрактограмм вели с использованием высокочастотного преобразователя, максимальная мощность – 3кВт, напряжение на трубке – 20-60кВ, ток трубки – 2-60 мА, материал анода трубки – Co, размер фокуса – 0,4 x 12мм. Радиус гониометра – 185мм; диапазон углов сканирования в режиме связанных осей  $\Theta_s/\Theta_d$  от -30 до +1620(2 $\Theta$ ); оси  $\Theta_s$  от -1,50 до +810, оси  $\Theta_d$  от -950 до +1200; шаг сканирования для оси  $\Theta_s$  или  $\Theta_d$  0.0001 - 60; в режиме связанных осей 0.0002 - 120(2 $\Theta$ ). Скорость сканирования в режиме связанных осей  $\Theta_s/\Theta_d$  0,020~1000 (2 $\Theta$ ), независимо каждой оси 0,010~500; скорость позиционирования 5000/мин (2 $\Theta$ ).

Таблица 1 – Результаты определения оксидного и элементного состава

Состав					
Оксиды	Оксидный		Химический элемент	Элементный	
	Содержание, масс. %			Содержание, масс. %	
	Исходный диатомит	Кислотно модифицированный диатомит		Исходный диатомит	Кислотно модифицированный диатомит
SiO <sub>2</sub>	71,16	80,81	Si	33,26	37,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,38	10,82	Al	5,49	5,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,98	1,58	Fe	1,38	1,11
MgO	1,75	1,31	Mg	1,05	0,79
Na <sub>2</sub> O	1,12	0,18	Na	0,822	0,14
K <sub>2</sub> O	0,93	0,93	K	0,766	0,77
Cl <sub>2</sub> O	0,52	0	Cl	0,512	0
TiO <sub>2</sub>	0,51	0,58	Ti	0,303	0,35
CaO	0,34	0,11	Ca	0,245	0,08
SO <sub>3</sub>	0,05	0,079	Sx	0,019	0,028
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,029	0,027	V	0,016	0,015
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,059	Px	0,009	0,027
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,011	0	Cr	0,008	0
MoO <sub>3</sub>	0	0,015	Mo	0	0,010
п.п.п.	11,2	3,5	п.п.п.	11,2	3,5
Сумма	100	100	Сумма	100	100

**Результаты и обсуждение.** На основании экспериментальных данных ранее было установлено, что оптимальная пористая структура диатомита получается при его прокаливании в интервале 100 и 500 °С. С учетом этого, 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. Просушенный и мелко измельченный полученный осадок при комнатной температуре затем нагревали с носителем основных характеристик, т.е. ОН групп от 4 до 5 часов, отделяли осадок на фильтре Шотта №4, промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и сушили при 100-120 °С, а затем при 100 °С и 500 °С в муфельной печи.

На основании рентгенофлуорисцентного анализа, проведенного с использованием рентгеновской рабочей станции ARL 9900 series x-ray workstation с Co анодом и  $K_{\alpha 1}$  излучением,  $U = 60$  кВ установлен химический: оксидный и элементный (табл. 1) составы изучаемых образцов диатомита.

Установлено, что при модифицировании диатомита, включающей кислотную и термическую обработку при температуре 500 °С, увеличивается содержание кремния  $SiO_2$  (с 71,16 до 80,81 масс. %), Si (с 33,26 до 37,78 масс. %), однако уменьшается содержание  $MgO$  (с 1,75 до 1,31), Mg (с 1,05 до 0,79 масс. %),  $Na_2O$  (с 1,12 до 0,18 масс. %), Na (с 0,822 до 0,14 масс. %), CaO (с 0,34 до 0,11 масс. %), Ca (с 0,245 до 0,08 масс. %). В образце модифицированного диатомита отсутствует  $Cr_2O_3$ , Cr,  $Cl_2O$ , Cl, однако присутствует  $MoO_3$  (в количестве 0,015 масс. %), Mo (в количестве 0,010 масс. %).

Основной задачей исследований было получение пористой платформы на основе диатомита. С этой целью были модифицированы образцы диатомита различными кислотами и результаты удельной поверхности образцов после прокаливании представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики природного и модифицированных образцов диатомита

Реагент	Удельная поверхность, $m^2/g$	Удельный объем пор, $cm^3/g$	Средний размер пор, нм
Природный диатомит	32,689	0,018	1,713
Диатомит + HCl	101,059	0,043	1,713
Диатомит + $H_2SO_4$	106,774	0,046	1,713
Диатомит + $H_3PO_4$	131,156	0,056	1,713

В результате процесса кислотной активации природного диатомита соляной и серной кислотами удельная поверхность диатомита увеличивается практически в 3 раза от 32,69 до 101,053 и 106,774  $m^2/g$ , а также значительно увеличивается удельный объем пор при постоянстве их средних размеров. Модификация фосфорной кислотой увеличивает удельную поверхность более чем в 4 раза и удельный объем пор до 0,056. Полученные результаты позволяют использовать модифицированные образцы как разновидность пористых платформ для определенных прикладных задач.

Одним из самых эффективных методов защиты окружающей среды может быть адсорбция. При адсорбции не происходит вторичного загрязнения очищаемой среды, т.е. отсутствует дополнительное внесение вредных компонентов. Поэтому получение эффективных сорбентов с избирательным действием является в настоящее время актуальной задачей водоочистки. Продолжением дальнейших исследований было использование модифицированных образцов диатомита как пористых платформ для извлечения ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

Экспериментально величину адсорбции (A) загрязняющих веществ и степень извлечения ( $\alpha$ ) вычисляли по уравнениям:

$$A = (C_{исх} - C) \cdot V_{p-p} / m_{сорб}$$

$$\alpha (\%) = (C_{исх} - C) \cdot 100 / C_{исх}$$

где,  $C_{исх}$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрация иона металла в растворе;  $V_{p-p}$  – объем раствора;  $m_{сорб}$  – массасорбента, A – адсорбционная емкость, мг/г;  $\alpha$  – степень извлечения, %.



Исследование сорбции проводили в статических условиях на модельных растворах солей тяжелых металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ). Навеску 1 грамм модифицированного диатомита смешали с определенной концентрацией иона металла (0,001 М) и перемешивали 10, 20, 30, 40, 50 и 60 минут. Затем отделяли раствор от осадка, который несколько раз тщательно промывали дистиллированной водой. Анализировали содержание иона металла в растворе и строили график зависимости выхода металла от времени перемешивания.

Затем осадок смешивали с раствором соляной кислоты концентрации 0,1М и перемешивали 20-40 минут. Раствор отделяли от осадка, промывали и определяли концентрацию иона металла в растворе. Полученные результаты сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Степень поглощения от ионов тяжелых металлов в зависимости от времени перемешивания

Извлечения ионы металла	$Cu^{2+}$		$Cd^{2+}$		$Fe^{3+}$		$Zn^{2+}$	
	$\alpha$ , %	$A$ , мг/г	$\alpha$ , %	$A$ , мг/г	$\alpha$ , %	$A$ , мг/г	$\alpha$ , %	$A$ , мг/г
Время, мин.								
15	93,4	0,0570	93,0	0,4401	93,9	0,1101	90,0	0,0716
30	98,5	0,0610	98,0	0,5310	98,1	0,2930	92,6	0,0811
60	99,7	0,0616	99,3	0,5640	99,6	0,3036	95,3	0,0836
120	99,1	0,0620	98,9	0,5700	98,9	0,3090	96,2	0,0876
180	99,0	0,0620	99,3	0,5700	99,3	0,3090	96,2	0,0876
300	99,7	0,0620	99,9	0,5700	99,5	0,3090	98,2	0,0876

Адсорбционная емкость полученного адсорбента была определена на основании извлечения ионов меди, цинка, кадмия и железа из модельных растворов ( $FeCl_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), результаты которых представлены в таблице 4. Степень извлечения металлов практически достигает 95-98 масс. % в течение 20-30 минут.

Экономическая эффективность сорбционной очистки определяется оптимальными условиями регенерации ионита и переработки десорбатов с целью возвращения в производства ценных компонентов. В связи с этим были проведены исследования по десорбции ионов меди, кадмия, цинка и железа, таблица 4.

Таблица 4 – Коллоидно-химические характеристики адсорбентов и результаты адсорбции и десорбции ионов некоторых металлов природным диатомитом и модифицированными образцами

Реагент	Удельная поверхность, $m^2/g$	Удельный объем пор, $cm^3/g$	Извлечение ионов металлов							
			$Cu^{2+}$ , %		$Cd^{2+}$ , %		$Zn^{2+}$ , %		$Fe^{3+}$ , %	
			адсорб-ция	десорб-ция	адсорб-ция	десорб-ция	адсорб-ция	десорб-ция	адсорб-ция	десорб-ция
ПД	32,689	0,014	66,3	35	72,1	25-30	59,7	20-27	71,3	25-34
МД <sub>1</sub>	101,05	0,043	91,9	85	97,1	90	93,8	89	95,5	87
МД <sub>2</sub>	106,77	0,046	93,4	82	97,1	92	93,4	91	95,5	89
МД <sub>3</sub>	131,15	0,056	98,5	90	98,3	94	94,3	94	98,1	95

ПД – природный диатомит; МД<sub>1</sub> – природный диатомит + 10 % HCl + 25 % NH<sub>4</sub>OH;  
МД<sub>2</sub> – природный диатомит + 20 % HCl + 25 % NH<sub>4</sub>OH; МД<sub>3</sub> – природный диатомит + 30 % HCl + 25 % NH<sub>4</sub>OH.

Адсорбированные ионы металлов подвергаются десорбции 1М раствором соляной кислоты, причем степень десорбции также достигает 95-98 масс.%. Очищенный таким образом адсорбент затем обрабатывали 10 % раствором NaOH щелочей в течении 2-3 часов и повторно использовали для дальнейшей очистки и извлечения ионов металлов. Это указывает на то, что модифицированный таким образом диатомит можно использовать многократно, а металлы в дальнейшем концентрировать и извлекать физико-химическими методами, что обеспечит утилизацию отходов. Совокупность полученных данных указывают на потенциальную экологическую и экономическую целесообразность применения таких пористых платформ многократного использования.

Модифицированные пористые образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, рисунок 1.

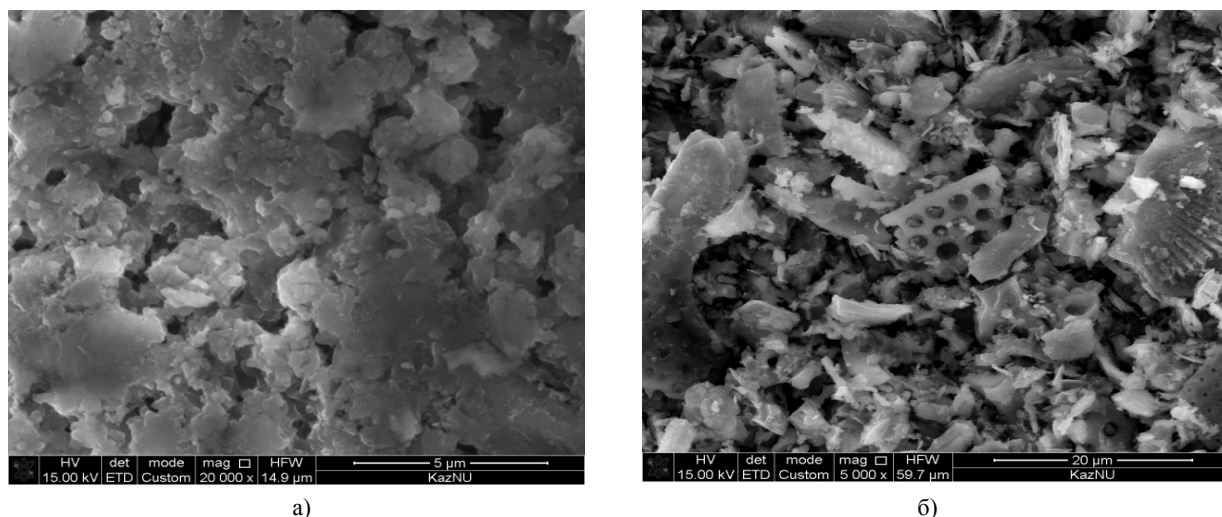


Рисунок 1 – Микрофотография диатомита модифицированного NaOH (а) и NH<sub>4</sub>OH (б)

Для образца диатомита характерна очень высокая открытая пористость, которая по данным количественного анализа микрофотографии достигает ~ 58 %. Поровое пространство в исследуемом образце в основном представлено более крупными межзернистыми микропорами с размерами 10-20 мкм и более мелкими внутризернистыми микропорами биогенного происхождения с размерами < 1 мкм. Обычно это поры в скелетах диатомовых водорослей. Исследования при больших увеличениях (рис.16, б) показывает, что скелет диатомовых водорослей сложен тонкими опаловыми глобулами со средним размером 30-40 нм и формирует тонкопористую наноструктуру, которая с успехом может использоваться при изготовлении фильтров высокой очистки для различных природных и технических жидкостей, а также как высококачественный сорбент.

Одним из наиболее перспективных методов получения водорода является каталитический пиролиз легких углеводородов. Наиболее эффективными для этого процесса являются никелевые катализаторы.

В данной работе был рассмотрен метод нанесения активного компонента на пористый носитель – диатомит.

Полученные катализаторы и носители были исследованы с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота для изучения структурных характеристик и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с целью изучения состава и сканирующей электронной микроскопии для изучения морфологии поверхности.

В ходе работы было получено четыре образца методом нанесения активного компонента на пористый носитель [16].

Катализатор МН1 состава 20NiO/80SiO<sub>2</sub> (масс. %) (10 % HCl) готовили следующим образом.

Изначально заранее модифицированный диатомит с 10 % HCl просушивали в химическом реакторе в течение 1 часа при температуре 100 °С. Затем готовили пропиточный раствор из соли Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и дистиллированной воды и в этот раствор вносили подготовленный носитель. Процесс пропитывания с последующим выпариванием осуществляли на электромешалке с магнитным якорьком при температуре 100°С в течение 1,5 часа. Полученный осадок отделяли от раствора, сушили сначала при комнатной температуре, измельчали до однородного размера и прокаливали катализатор в токе аргона при температуре 500°С в течение 1 часа.

Катализатор МН2 состава 20NiO/80SiO<sub>2</sub> (масс. %) (30 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) с однократной пропиткой готовится аналогичным способом. Катализаторы с двукратной и трехкратной пропитками МН3 и МН4 изготавливаются по той же методике с тем же составом, увеличивается лишь количество этапов.

Для определения качественного состава катализатора был использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью спектрометра Thermo Scientific EDS с детекто-

ром Silicon Drift Ultra Dry 30, установленного на сканирующий электронный микроскоп Hitachi 3400N. Обработка спектров EDS проводилась с помощью программного пакета Thermo Scientific NSS.

На рисунке 2 представлен снимок поверхности катализатора со сканирующего электронного микроскопа и его состав, полученный методом энергодисперсионной спектроскопии.

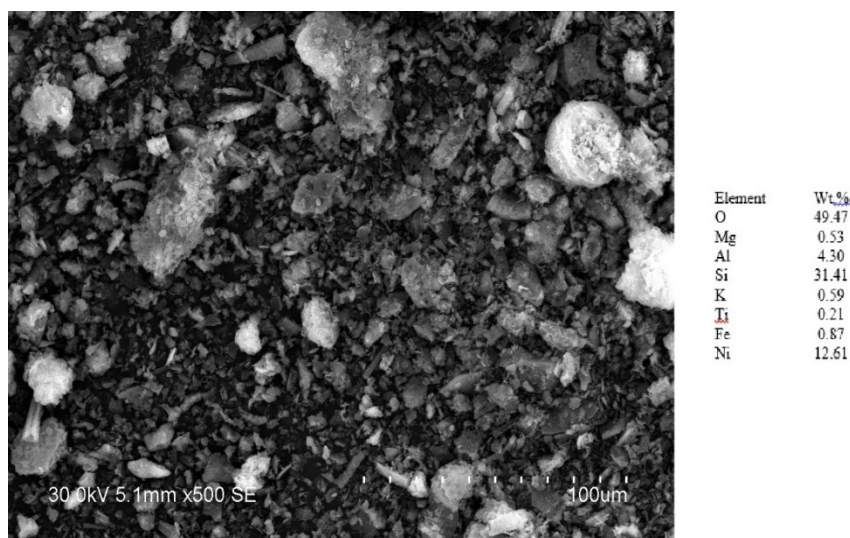


Рисунок 2 – СЭМ изображение катализатора 20NiO/80SiO<sub>2</sub> (масс. %) (10 % HCl) и его состав

Анализ снимка СЭМ показывает, что основную часть катализатора составляет кислород и кремний, а также никель, что подтверждает ожидаемый состав образцов. Заметно, что наблюдается неоднородность по составу. Кроме того, в образце содержатся примеси в виде алюминия. Допускается, что его соединения содержатся в природном носителе – диатомите. Также по составу катализатора видно, что при приготовлении методом нанесения однократной пропитки не хватает, чтобы достичь желаемой массовой концентрации.

Полученные катализаторы и носитель исследовались с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота. Измерение поверхностных характеристик пористых материалов происходило на приборе Quantachrome NOVA 1000e.

Полученные характеристики сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Структурные характеристики катализатора и носителей

Образец	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, нм
Диатомит	32,69	0,018	1,713
Диатомит + HCl	101,06	0,043	1,713
MH2	79,61	0,126	6,327

Классификация пор, принятая Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции [17].

Полученный на основе модифицированного носителя, катализатор MH2 имеет средний размер пор, что может сказаться на активности катализатора. Каталитическую активность полученных образцов исследовали при пиролизе пропана.

Термокаталитический пиролиз пропана проводили в проточной каталитической установке BTRS\_In («Autoclave Engineers», США) в реакторе, близком к реактору идеального смешения. В

процессе каталитического пиролиза пропана исследовался образец МН2. Катализатор массой 0,100 г помещался на специальную подложку внутри реактора. Удельный расход газа в эксперименте составлял 30 л/ч·гКт. Давление 1 атм. Пропан подавался в реактор снизу-вверх, с расходом 50 мл/мин. Газообразные продукты анализировались при помощи газового хроматографа «Хромос ГХ-1000».

На рисунке 3 изображена зависимость концентрации газообразных продуктов пиролиза пропана во времени.

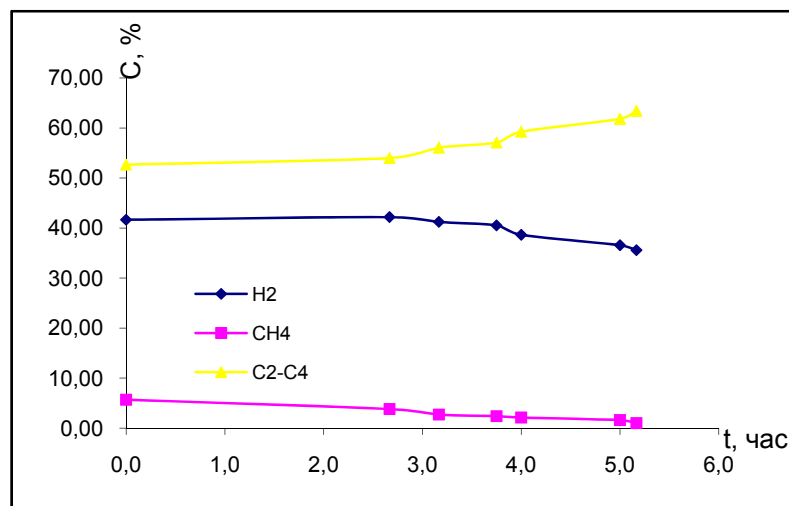


Рисунок 3 – Зависимость концентрации газообразных продуктов пиролиза пропана во времени

Совокупность полученных результатов показали, что никелевый катализатор на модифицированном диатомите показал хорошую активность и выделение водорода достигает практически 40 %, при этом, несмотря на наличие мезопор в катализаторе, он может проработать несколько десятков часов.

**Выводы.** Разработаны оптимальные условия получения пористой платформы на основе отечественного диатомита с хорошими адсорбционными свойствами. Адсорбционная и десорбционная емкость полученного адсорбента была определена на основании извлечения ионов меди, цинка, кадмия и железа из модельных растворов. Степень извлечения металлов практически достигает 95-98 масс. % в течение 20-30 минут.

Использование модифицированных образцов диатомита в качестве носителя для каталитических систем показали их потенциальную перспективу для получения катализаторов многократного использования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wu J, Yang YS, Lin J. (2005) Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite, Hazard Mater, 127:196–203. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2005.07.016](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.016)
- [2] Khraisheh MAM, Al-DegsYahya S, Mcminn WAM. (2003) Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite, Chem. Eng, 99:177–184. DOI: [10.1016/j.cej.2003.11.029](https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.029)
- [4] El – Shazly M, Burkitbayev MM, Mohamedbakt M, Mansurov Z, Tokmolden S, Gray W. (2009) Growth of carbon nanotubes on diatomite, Vacuum, 43: 464-468. DOI: [10.1016/j.vacuum.2009.09.012](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.09.012)
- [5] Pantoja ML, Jones H, Garelick H, Mohamedbakt HG, Burkitbayev M. The removal of arsenate from water using iron-modified diatomite (D-Fe): isotherm and column experiments, Environ. Sci. Pollut. Res., 12:495-506. DOI: [10.1007/s11356-013-1891-7](https://doi.org/10.1007/s11356-013-1891-7)
- [6] Mohamedbakt H, Burkitbayev MM. Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk / Kazakhstan, The open Mineralogy Journal, 14:12-16. DOI: [10.2174/18744567000903010012](https://doi.org/10.2174/18744567000903010012)
- [7] Khraisheh MAM, Al-Ghouti MA, Allen SJ, Ahmad MN. (2005) Effect of OH and Silanol Groups in the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Diatomite, Water Research, 39: 922–932. DOI: [10.1016/j.watres.2004.12.008](https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.008)
- [8] Goren R, Baykara T and Marsoglu M. (2002) Effects of Purification and Heat Treatment on Pore Structure and Composition of Diatomite, Br. Ceramic Trans., 101:177–180. DOI: [10.1179/096797802225003361](https://doi.org/10.1179/096797802225003361)

- [9] Khraisheh MAM, Al-Degs Yahya S and McMinn WAM. (2004) Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite, *Chemical Engineering Journal*, 99(2):177–184. DOI: 10.1016/j.cej.2003.11.029
- [10] Goren R, Baykara T and Marsoglu M. (2002) Effects of Purification and Heat Treatment on Pore Structure and Composition of Diatomite, *Br. Ceramic Trans*, 101:177–180. DOI: 10.1179/096797802225003361
- [12] Al-Ghouti M, Khraisheh MAM, Ahmad MNM and Allen S. (2005) Thermodynamic Behavior and the Effect of Temperature on the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Modified Diatomite: A kinetic study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287:6–13. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.002
- [13] Wu J, Yang YS and Lin J. (2005) Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite, *J. Hazard Mater.*, 127:196–203. DOI:10.1016/j.jhazmat.2005.07.016
- [14] Xiong W and Peng J. (2008) Development and Characterization of Ferrihydrite-Modified Diatomite as a Phosphorus Adsorbent, *Water Res.* 42:69–77. DOI: 10.1016/j.watres.2008.09.030
- [15] Hsien KJ, Tsai WT and Su TY. (2009) Preparation of Diatomite-TiO Composite for Photodegradation of Bisphenol-A in Water, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 51:63–69. DOI: 10.1007/s10971-009-1921-6
- [16] Yakovlev VA, Khromova SA, Ermakov DYU, Lebedev MYU, Kirillov VA, Parmon VN (2008) The catalyst, the method of its preparation (variants), and the process of hydroxygenation of oxygen-organic products of rapid pyrolysis of biomass [Katalizator, sposob yego prigotovleniya (varianty) i protsess gidrooksigenatsii kislorodorganicheskikh produktov bystrogo piroliza biomassy]. Patent of the Russian Federation [Patent Rossiyskoy Federatsii]. (In Russian)
- [17] Vyacheslavov AS, Efremova M. (2008) Determination of surface area and porosity of materials by gas sorption. Methodological development [Opredeleniye ploshchadi poverkhnosti i poristosti materialov metodom sorbtsii gazov. Metodicheskaya razrabotka]. (In Russian)

**А.Қ. Оспанова<sup>1</sup>, А.И. Везенцев<sup>2</sup>, М.В. Попов<sup>3</sup>, А.М. Максатова<sup>1</sup>,  
А. Жумат<sup>1</sup>, Б.Е. Савденбекова<sup>1</sup>, Ж. Абишева<sup>1</sup>, Ө. Карл<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Белгород мемлекеттік ұлттық зерттеу университеті, Белгород, Ресей

<sup>3</sup>Новосибирск мемлекеттік техникалық университеті, Новосибирск, Ресей

#### **ДИАТОМИТ НЕГІЗІНДЕ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ СОРБЦИОНДЫ ҚАСИЕТКЕ ИЕ КЕУЕКТІ ҚҰРЫЛЫМДАР АЛУ**

**Аннотация.** Бұл мақалада диатомит негізінде полиадсорбент алудың физика-химиялық негіздерінің нәтижесі көрсетілген. Диатомит модификациясы тұз қышқылымен қыздыру арқылы сутек ионын минералдың ішкі құрылысына алдын-ала енгізу арқылы жүргізілді. Модифицирлеу нәтижесінде бастапқы минералмен салыстырғанда меншікті беті үлкен және бастапқы минерал мен синтетикалық сорбенттің пайдалы қасиеттерін үйлестірген сорбент алынады. Адсорбент үшін негізгі материал ретінде әртүрлі физика-химиялық әдістер арқылы қасиеттері және құрамы зерттелген диатомит қолданылды. Зерттеу нәтижелері бойынша кеуектілік құрамының оңтайлы шарттары 200 және 500°C температурадағы күйдіру кезінде анықталды. Осындай дайындалған полиадсорбентті улағыш және асыл металдардың иондарын алу мен тазалауға қолдануға болады. Алдын – ала кадмий, мырыш, мыс және қорғасынның иондарын алу шарттары зерттеліп, нәтижесінде металдардың 95-97% алынатыны анықталды. Модифицирленген диатомиттің кеуекті құрылымдарын алудың оптималды жағдайлары құрастырылған, модифицирленген үлгілердің құрамы, токсинді металдарды бөліп алудың сорбционды сипаттамалары және де кейбір металдардың кеуекті құрылымдарға орнатылған каталитикалық қасиеттері зерттелген.

**Тірек сөздер:** металл, платформа, диатомит, каталитикалық қасиет, модификация, сорбциондық, кеуектілігі.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 38 – 43

UDC 620.3

S. Azat<sup>1,2,3</sup>, Zh.Ye. Sartova<sup>2</sup>, Z.A. Mansurov<sup>1,2</sup>, R.L.D. Whitby<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

[janara\\_s@mail.ru](mailto:janara_s@mail.ru)

## UTILIZATION OF RICE HUSK ASH AS AN ALTERNATIVE SOURCE FOR THE PRODUCTION SILICA NANOPARTICLES

**Annotation..** In the world annually produced nearly hundred million tons of the rice which is a cheap, renewable and with the fixed chemical composition raw materials of certain region and a grade of plant. The world is full of mineral inventories of these raw materials, however, any mineral forms is necessary to obtain (by the career or another method, which destroys the natural landscape), delivered to concentrating factory and cleaned from impurities.

From one ton of rice husk receive up to 160 kg of the white ashes of rice husk (RHA), which consist for 85% of silicon dioxide. The silicon dioxide received from rice husk is high-disperse, with very high specific surface and nanodimensional; its absorptive and insulating properties useful for many industrial applications. Except social and economic benefits of application of rice husk, there are also the ecological benefits of the using raw material for the production of silicon dioxide. The application of rice husk ash in the synthesis of silica nanoparticles helps with maintenance of ecological integrity and inventories of natural resources.

In the present research work has been shown the experimental work on receiving amorphous silica nanoparticles from rice husk ash with utilizing step-by-step processing of initial mineral raw materials of the field Taldykorgan, Almaty region.

**Keywords:** rice husk, rice husk ash, SiO<sub>2</sub> nanoparticles.

УДК 620.3

С. Азат<sup>1,2,3</sup>, Ж.Е. Сартова<sup>2</sup>, З.А.Мансуров<sup>1,2</sup>, R.L.D. Whitby<sup>3</sup>

<sup>1</sup>РГП «Институт проблем горения», Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>РГП КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>АОО «Назарбаев Университет», Астана, Казахстан

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ИСТОЧНИКА В ПРОИЗВОДСТВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

**Аннотация.** В мире ежегодно образуется почти сто миллионов тонн рисовой шелухи (РШ), который является дешёвым, возобновляемым и с постоянным химическим составом сырьём определенного региона и сорта растения. Минеральных запасов данного сырья в мире много, однако, любые минеральные формы надо добыть (карьерным или иным методом, который разрушает природный ландшафт), доставить на обогатительную фабрику и очистить от примесей.

Из одной тонны рисовой шелухи получают до 160 кг белой золы рисовой шелухи (БЗРШ), которая состоит на 85 % из диоксида кремния. Диоксид кремния, полученный из рисовой шелухи, является высокодисперсным, с очень высокой удельной поверхностью и наноразмерным; его абсорбционные и изоляцион-

ные свойства полезны для многих промышленных применений. Кроме социально-экономических выгод применения рисовой шелухи, есть также экологические выгоды применения исходного сырья в производстве диоксида кремния. Применение золы рисовой шелухи в синтезе наночастиц диоксида кремния помогает в поддержании экологической целостности и запасов природных ресурсов.

В данной исследовательской работе была приведена экспериментальная работа по получению наночастиц аморфного диоксида кремния из золы рисовой шелухи с использованием шаговой обработки исходного минерального сырья месторождения Талдыкорган, Алматинская область.

**Ключевые слова:** рисовая шелуха, зола рисовой шелухи, наночастицы SiO<sub>2</sub>.

### **Введение**

В настоящее время материалы наноразмерного диоксида кремния получают с использованием нескольких методов, включающих в себя реакции в паровой фазе, методы золь-гель и термического разложения. Тем не менее, их высокая стоимость приготовления ограничивает их широкое применение. В противоположность к данному факту, рисовая шелуха является сельскохозяйственным побочным продуктом, в составе которого главными компонентами являются органические материалы и диоксид кремния с очень мелким размером частиц и с очень высокой степенью чистоты и величиной удельной поверхности [1].

Основываясь на сведения из Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций, можно отметить, что ежегодно фермеры собирают около 700 миллионов тонн риса в год (объем производства зерновых в мире в 2016 году составил 2577 млн. тонн), и это создает огромное количество отходов рисовой шелухи [2-3]. Рисовая шелуха имеет самое наибольшее содержание золы по сравнению с другими сельскохозяйственными биомассами в диапазоне 10-20% [4]. Значительная его часть сжигается с целью производства электроэнергии. Для каждой 1 МВт·час воспроизводимой электроэнергии требуется 1,5 - 2,0 тонн рисовой шелухи, что дает затраты на 6-9 тенге за 1 кВт·час. Годовой объем производства риса во всем мире позволяет производить около 116 миллионов тонн рисовой шелухи. Из этого следует отметить, что по приблизительным оценкам энергетическая ценность шелухи составляет 13,5 ГДж/т, что дает глобальный энергетический потенциал на 1,57 млрд. ГДж/год [5, 9]. Остальная часть может служить в качестве источника диоксида кремния для различных применений.

В связи с этим с начала 1980-х годов интенсивно исследовались выгодные способы получения диоксида кремния высокой чистоты из золы рисовой шелухи. В свою очередь благодаря высокому содержанию диоксида кремния (87-97% [4]), рисовая шелуха стала исходным источником для производства ряда кремниевых материалов, в том числе карбида кремния, нитрида кремния, тетрахлорида кремния, цеолита и чистого кремния [6, 10].

Полученные наночастицы диоксида кремния могут найти применение в различных высокотехнологических отраслях в соответствии с их многими привлекательными качествами, такими как, превосходные физические, химические и механические свойства [7]. В настоящее время наночастицы диоксида кремния интенсивно применяются как фотонные кристаллы [8, 11-12], химические датчики [13], биодатчики [14], нанонаполнители в композиционных материалах [15-17], основание для квантовых точек [18, 19] и катализаторы [20, 21] и т.д. Таким же образом, диоксид кремния является важным исходным материалом для создания полупроводников и играет важную роль в производстве пластмасс, резин и фотоэлектрических материалов [22-23].

В данной работе были исследованы основные характеристики золы рисовой шелухи с помощью различных технологий, таких как рентгеновская дифракция (XRD), сканирующая электронная микроскопия (SEM). На основании экспериментальных исследований были определены оптимальные условия по получению наноразмерных частиц двуокиси кремния с высокой площадью поверхности из золы рисовой шелухи месторождения Талдыкорган, Алматинская область.

Данная исследовательская работа имеет преимущество не только в производстве наночастиц диоксида кремния, но и в снижении проблем утилизации отходов и загрязнения окружающей среды.

### Экспериментальная часть

50 г исходной рисовой шелухи (Талдыкорган, Алматинская область) обработаны 500 мл 2 М HCl (Sigma Aldrich) при 90 °С в течении 2 часов. После этого шелуху многократно промывали дистиллированной водой до pH 7 и отфильтровывали. Вслед за этим, рисовую шелуху сушили при 105 °С (8 часов), а затем карбонизировали при 600 °С в течении 4 часов в муфельной печи для получения белой рисовой шелухи (БРШ). Из 50 г рисовой шелухи вышло около 8,71 г БРШ. В последствии БРШ смешивали с 100 мл 2 М NaOH (Sigma Aldrich) при непрерывном интенсивном перемешивании при 90 °С в течении 2 часов с целью превращения твердого диоксида кремния в водорастворимый силикат натрия. Раствор силиката натрия отфильтровывали для удаления нерастворимых остатков и осаждали в виде нерастворимой кремниевой кислоты с помощью концентрированной HCl (Sigma Aldrich) (30 минут, при непрерывном перемешивании). Конечный продукт промывали горячей водой для удаления побочных продуктов и сушили. Схема превращения рисовой шелухи в диоксид кремния представлена на рисунке 1.

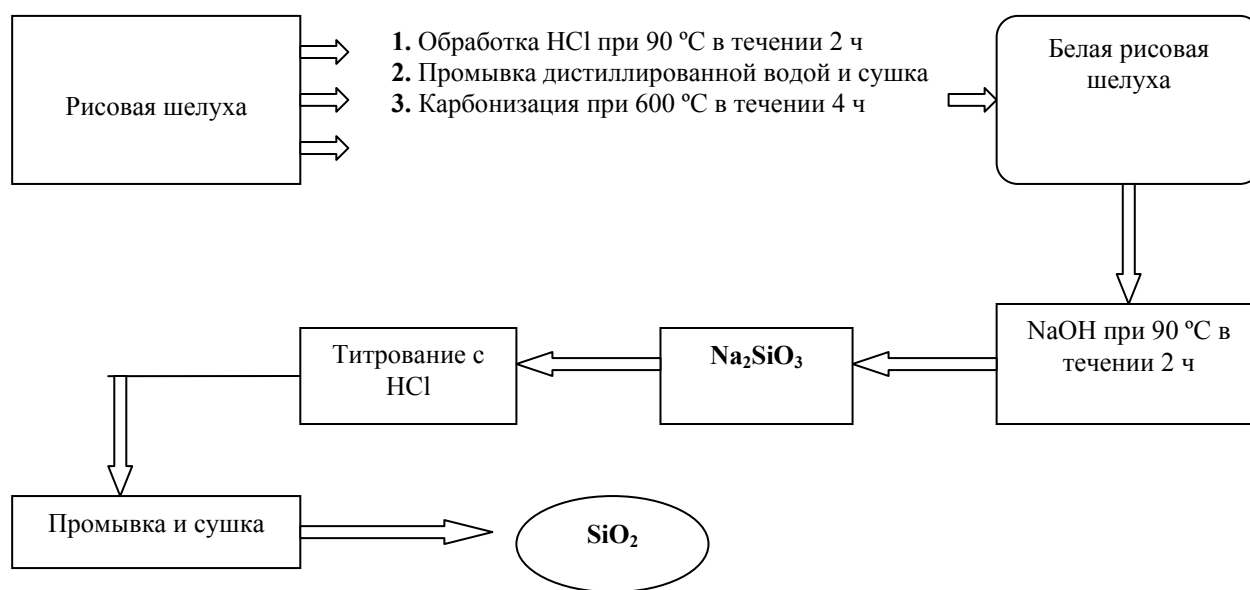
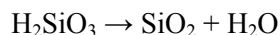
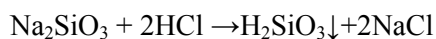
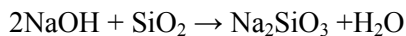


Рисунок 1 – Схема производства диоксида кремния из исходной рисовой шелухи

Механизм формирования частиц диоксида кремния из силиката натрия после обработки соляной кислотой описывается в следующих уравнениях:



Взаимодействие соляной кислоты с силикатом натрия способствует формированию силанольных ( $\text{R}_3\text{Si-OH}$ ) групп и их конденсации, что приводит к формированию расширенной трехмерной структуры Si-O-Si связей.

### Результаты и обсуждения

#### Анализ диоксида кремния полученного из золы рисовой шелухи

Рентгеновские дифрактограммы образцов диоксида кремния записывали с помощью порошкового дифрактометра производства Rigaku Corporation (Япония) при скорости сканирования 0,02 2 тета/мин с использованием Cu-K $\alpha$  излучения и никелевого фильтра, в угловом диапазоне от 10 до 90 из 2-тета (рисунок 2).



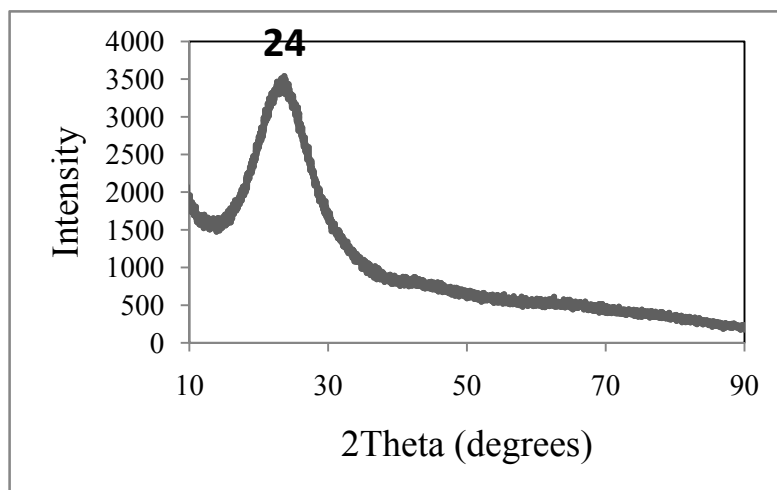


Рисунок 2 – Рентгеновский дифракционный спектр SiO<sub>2</sub> полученного из рисовой шелухи

Наблюдаемое широкое гало с максимумом интенсивности при  $24,02 \theta^{\circ}$ , соответствует межплоскостному расстоянию в 0,36 нм, что подтверждает аморфную структуру полученного диоксида кремния (рисунок 2). Кроме того, структуру полученного диоксида кремния исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Quanta 3D, FEI company, США) в городе Алматы (рисунок 3).

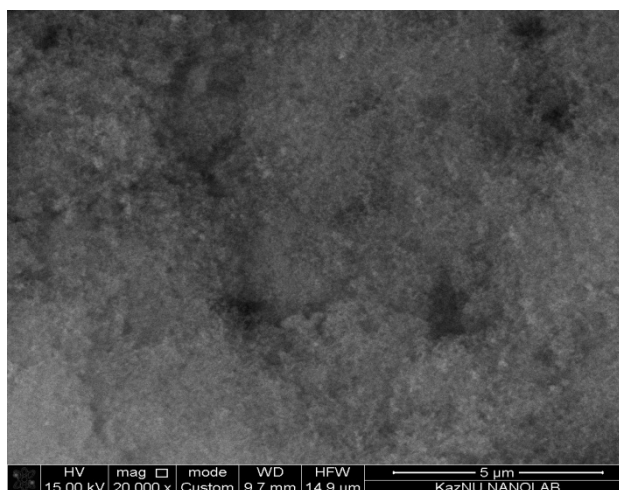


Рисунок 3 – СЭМ микрофотография SiO<sub>2</sub> полученного из ЗРШ

Как видно из приведенной микрофотографии, полученной с помощью сканирующего электронного микроскопа низкого разрешения, исследуемый образец диоксида кремния имеет наноразмерную шероховатость, что является характерной для морфологии наночастиц диоксида кремния, диспергированных в массе (рисунок 3).

### Заключение

В результате проведенных исследовательских работ была разработана и подтверждена методика преобразования исходной рисовой шелухи в наноразмерный диоксид кремния аморфной структуры. Структура полученного наноразмерного диоксида кремния была подтверждена с помощью полученных данных рентгенофазового дифрактометра (Rigaku Corporation, Япония) и сканирующего электронного микроскопа (Quanta 3D, FEI company, США). Широкие диффузные пики с максимальной интенсивностью при 24 тета на рентгенограммах указывают на аморфную структуру и наноразмерность полученного диоксида кремния.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tzong-Hong Liou. (2004) Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, *Materials Science and Engineering: A*, 364 (1-2): 313-323. DOI: 10.1016/j.msea.2003.08.045
- [2] <http://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/ru/>
- [3] Sreepada Hegde, Vijayalaxmi Hegde. (2013) Assessment of Global Rice Production and Export Opportunity for Economic Development in Ethiopia, *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 6: 257-260. India Online ISSN: 2319-7064
- [4] Kumar S., Sangwan P., Dhankhar R. Mor V., and Bidra S. (2013) Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review, *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*, 5: 126-129. Online ISSN 2321-1040
- [5] Zemnuhova L.A., Fedorishheva G.A., Egorov A.G., Sergienko V.I. (2005) Study of conditions obtaining, composition of impurities and properties amorphous silicon dioxide from waste of rice production [Issledovanie uslovij poluchenija, sostava primesej i svojstv amorfnogo dioksida kremnija iz othodov proizvodstva risa] 78 (2): 324-328. (In Russian)
- [6] S. Azat., A.V. Korobeinyk, N. Meirbekov., R.B. Kozakevych, R.L.D. Whitby., Z.A. Mansurov. (2016) Nano-SiO<sub>2</sub> from rice husk ash, synthesis and characterization. International Symposium "Physics and chemistry of carbon materials / nanoengineering" International Conference "Nanoenergetic materials and nanoenergy", Almaty, Kazakhstan. P. 28-31.
- [7] Kenneth J. Klabunde (2001) *Nanoscale materials in chemistry*. Wiley-Interscience, New York. ISBN: 0-471-22062-0
- [8] Z.A. Mansurov, J.M. Jandosov, A.R. Kerimkulova, Azat S., A.A. Zhubanova, I.E. Digel, I.S. Savistkaya, N.S. Akimbekov, A.S. Kistaubaeva. (2013) Nanostructured carbon materials for biomedical use, *Eurasian Chemico-technological Journal*, 15: 209-217.
- [9] Reddy D. V. (2006) Marine Durability Characteristics of Rice Husk Ash- Modified Reinforced Concrete. Fourth LACCEI International Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCET'2006), Mayaguez, Puerto Rico. P.2.
- [10] V.P. Della, I. Kuhn, D. Hotza. (2002) Rice husk ash as an alternate source for active silica production, *Materials Letters*, 57 (4): 818-821. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00879-0
- [11] Chiappini A., Armellini C., Chiasera A., Ferrari M., Jestin Y., Mattarelli M., Montagna M., Moser E., Conti G. N., Pelli S., Righini G. C., Goncalves M. C., Almeida R. M. (2007) Design of photonic structures by sol-gel-derived silica nanospheres, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (5-7): 674-678. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.034
- [12] Pallavidino L., Razo D. S., Geobaldo F., Balestreri A., Bajoni D., Galli M., Andreani L. C., Ricciardi C., Celasco E., Quaglio M., Giorgis F. (2006) Synthesis, characterization and modeling of silicon based opals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (9-20): 1425-1429. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.047
- [13] Wang C. T., Wu C. L., Chen I. C., Huang Y. H. (2005) Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107 (1): 402-410. DOI: 10.1016/j.snb.2004.10.034
- [14] Grant S. A., Weilbaecher C., Lichlyter D. (2007) Development of a protease biosensor utilizing silica nanobeads, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121 (2): 482-489. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.096
- [15] Wang H., Bai Y., Liu S., Wu J., Wong C. P. (2002) Combined effects of silica filler and its interface in epoxy resin, *Acta Materialia*, 50 (17): 4369-4377. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00275-6
- [16] Zhang H., Zhang Z., Friedrich K., Eger C. (2006) Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content, *Acta Materialia*, 54 (7): 1833-1842. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.12.009
- [17] Kwon S. C., Adachi T., Araki W., Yamaji A. (2006) Thermo-viscoelastic properties of silica particulate-reinforced epoxy composites: Considered in terms of the particle packing model, *Acta Materialia*, 54 (12): 3369-3374. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.03.026
- [18] Jiang L., Wang W., Wu D., Zhan J., Wang Q., Wu Z., Jin R. (2007) Preparation of silver quantum dots embedded water-soluble silica/PAAc hybrid nanoparticles and their bactericidal activity, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2-3): 230-234. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.03.023
- [19] Lai C. Y., Wu C. W., Radu D. R., Trewyn B. G., Lin V. S. Y. (2007) Reversible binding and fluorescence energy transfer between surfacederivatized CdS nanoparticles and multi-functionalized fluorescent mesoporous silica nanospheres, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170: 1827-1835. DOI: 10.1016/S0167-2991(07)81066-4
- [20] Neri G., Rizzo G., Crisafulli C., Luca L. D., Donato A., Musolino M. G., Pietropaolo R. (2005) Isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide to campholenic aldehyde over Lewis acids supported on silica and titania nanoparticles, *Applied Catalysis A: General*, 295 (2): 116-125. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.07.027
- [21] James L. Gole, Clemens Burda, Z.L. Wang, Mark White. (2005) Unusual properties and reactivity at the nanoscale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66: 546-550. DOI: 10.1016/j.jpcs.2004.06.047
- [22] N. Yalcin, V. Sevinc. (2000) Studies on silica obtained from rice husk, *Ceramics International*, 27: 219-224. DOI: 10.1016/S0272-8842(00)00068-7
- [23] Takeshi Okutani. (2009) Utilization of Silica in Rice Hulls as Raw Materials for Silicon Semiconductors, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 19 (2): 51-59. DOI: 10.11311/jscta1974.23.117

С. Азат<sup>1,2,3</sup>, Ж.Е. Сартова<sup>2</sup>, З.А.Мансуров<sup>1,2</sup>, R.L.D. Whitby<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Жану проблемалары институты, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>3</sup>Назарбаев Университеті, Астана қ., Қазақстан

### КҮРІШ ҚАУЫЗЫНЫҢ КҮЛІН КРЕМНИЙ ДИОКСИДІ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ ӨНДІРІСІНІҢ АЛЬТЕРНАТИВТІ КӨЗІ РЕТІНДЕ ҚОЛДАНУ

**Аннотация.** Бүкіл әлемде жыл сайын шамамен 100 миллион тоннадан астам белгілі бір аймақтың және өсімдік сортының арзан, қалпына келетін және тұрақты химиялық құрамы бар шикізаты болып табылатын күріш қауызы (КҚ) қалыптасады. Әлемде берілген шикізаттың минералды қоры көп, алайда, кез-келген минералды формаларды өндіріп (табиғи ландшафтты күйрететін ашық кеніш немесе өзге әдіс арқылы), байыту фабрикасына жеткізіп және қоспалардан тазарту керек.

Бір тонна күріш қауызынан 85 % кремний диоксидінен тұратын 160 кг дейін күріш қауызының ақ күлін (КҚАК) алуға болады. Күріш қауызынан алынған кремний диоксиді жоғарғы дисперсті, өте жоғары меншікті беттік қабатпен және наноөлшемді болып келеді; оның абсорбционды және оқшаулағыш қасиеттері көптеген өнеркәсіптік қолданыстар үшін тиімді болып табылады. Күріш қауызын қолданудың социалды-экономикалық тиімділігінен бөлек, сонымен қатар, негізгі шикізатты кремний диоксидінің өндірісінде қолданудың экологиялық тиімділігі жоғары. Күріш қауызының күлін кремний диоксидінің нанобөлшектерін синтездеуде қолдану экологиялық тұтастықты және табиғи ресурстардың қорын сақтауда көмегі зор.

Берілген зерттеу жұмысында туған жері Талдықорған, Алматы облысы болып табылатын негізгі минералды шикізаттың қадамдық өңдеуін қолдана отырып күріш қауызының күлінен аморфты кремний диоксидінің нанобөлшектерін өндіру бойынша тәжірибелік жұмыс келтірілген.

**Тірек сөздер:** күріш қауызы, күріш қауызының күлі, SiO<sub>2</sub> нанобөлшектері.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 44 – 50

**T.S. Temirgaliyeva, M. Nazhipkyzy, A. Nurgain,  
A. Rahmetullina, B. Dinistanova, Z.A. Mansurov**

Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty  
tolganay.o1@mail.ru

## **SYNTHESIS OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES BY CVD AND THEIR FUNCTIONALIZATION**

**Annotation.** Despite the unique characteristics of the carbon nanomaterial, one of the problems associated with its use is the propensity to agglomerate and chemical inertness with respect to the matrices of various substances. In this regard, the decision of these problems is the chemical functionalization of CNTs surface.

This article presents the results of the functionalization of multiwalled carbon nanotubes by treatment with nitric acid solutions of  $\text{HNO}_3$ , a mixture of nitric and sulfuric acid  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  solution and inorganic acids  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  with sonication. To attach functional groups to CNTs their surface treatment was performed 5%, 10%, 17%, 30%, 50% aqueous solution of nitric acid. Further, in the second surface modification method carried out with a mixture of MWNT concentrated acids  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  in proportions of 1:1 and 1:3. In the third method of surface functionalization of CNTs was performed by treating the samples with a mixture of concentrated acids  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  in proportions of 1:1 and 1:3, with sonication at room temperature. Qualitative assessment of the presence of functional groups on the surface of the CNTs was investigated by IR spectroscopy. Functionalized 30% nitric acid aqueous solution were added to the MWNT plaster solution at various concentrations of 0.05%, 0.13%. After the prepared samples were examined operations performed on the strength characteristics of a hydraulic press.

**Keywords:** multiwalled carbon nanotubes, CVD, functionalization.

**Т.С. Темиргалиева, М. Нажипкызы, А. Нұрғайын,  
А. Рахметуллина, Б. Динистанова, З.А. Мансуров**

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

## **СИНТЕЗ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ CVD И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ**

**Аннотация.** Несмотря на всю уникальность характеристик углеродного наноматериала, одними из проблем, связанными с его применением являются склонность к агломерированию и химическая инертность по отношению к матрицам различных веществ. В связи с этим, решением указанных задач является химическая функционализация поверхности УНТ.

В данной статье представлены результаты функционализации многостенных углеродных нанотрубок обработкой растворами азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , смесью азотной и серной кислоты  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  и раствором неорганических кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  с ультразвуковой обработкой. Для присоединения к поверхности УНТ функциональных групп проводили их обработку 5 %, 10 %, 17 %, 30 %, 50 % водным раствором азотной кислоты. Далее во втором методе проводили модификацию поверхности МУНТ смесью концентрированных кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношениях 1:1 и 1:3. В третьем методе функционализацию поверхности УНТ проводили обработкой образцов смесью концентрированных кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношениях 1:1 и 1:3, с ультразвуковой обработкой при комнатной температуре. Качественную оценку наличия функциональных групп на поверхности УНТ исследовали методом ИК-спектроскопии. Функционализированные 30% водным раствором азотной кислоты МУНТ были добавлены в гипсовый раствор в разных концентрациях 0,05 %, 0,13 %. После проведенных операций приготовленные образцы были исследованы на прочностные характеристики на гидравлическом прессе.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, CVD, функционализация.

Углеродные нанотрубки (УНТ) с момента открытия Ииджимой в 1991 году стали объектом многочисленных исследований благодаря своим уникальным свойствам. Уникальное сочетание в себе свойств молекул и твердого тела отличает углеродные нанотрубки (УНТ) структурным совершенством и разнообразием технологических возможностей.

Можно выделить основные направления получения УНТ, а именно, термическое распыление графита и разложение или пиролиз газофазных углеродных носителей на поверхности каталитических частиц - типа CVD-метода (chemical vapor deposition) [1].

Однако трудно синтезировать углеродные нанотрубки с поверхностными характеристиками, необходимыми для каждого конкретного применения (например, обладающие высоким сродством к полимерным матрицам в нанокompозитах или хорошей биосовместимостью в сенсорных датчиках). Поэтому модификация боковых и концевых участков УНТ часто является необходимой манипуляцией при создании материалов с улучшенными поверхностными и объемными свойствами. Существует два основных подхода к изменению поверхности УНТ для придания необходимых свойств: 1) ковалентное присоединение функциональных групп; 2) нековалентное удерживание химических соединений поверхностью УНТ за счет сил Ван-дер-Ваальса, электростатического или  $\pi$ -электронного взаимодействия.

Результаты прививки кислородосодержащих групп (карбокисильных, гидрокисильных и карбонильных) на поверхность УНТ представлены в работе [2].

Авторами аналогичного исследования установлено, что обработка УНТ в кислотной смеси способствует очищению углеродного наноматериала от частиц металлического катализатора и аморфного углерода, оставшихся от процесса их синтеза [3].

Возможность присоединения функциональных групп к углеродным наноматериалам при их взаимодействия с соединениями различной природы связана с высокой реакционной способностью нанотрубок. Мерой реакционной способности УНТ служит степень кривизны боковой поверхности трубки: чем меньше диаметр трубки, соответственно, больше кривизна её поверхности, тем выше её реакционная способность. Традиционно поверхность УНТ подвергают модификации кислородосодержащими группами для обеспечения взаимодействия между поверхностью трубки и матрицей материала, а также придания гидрофильных свойств и получения стабильных и долговечных водных суспензий. При взаимодействии УНТ и УНВ, как и других углеродных материалов, с кислородосодержащими кислотами и другими реагентами происходит присоединение функциональных групп к поверхности.

Перспективность модифицированных УНТ обусловлена возможностью их эффективного применения в качестве упрочняющих наполнителей различных композитов, элементов электронных и энергосберегающих устройств, а также создания биосовместимых материалов в медицине.

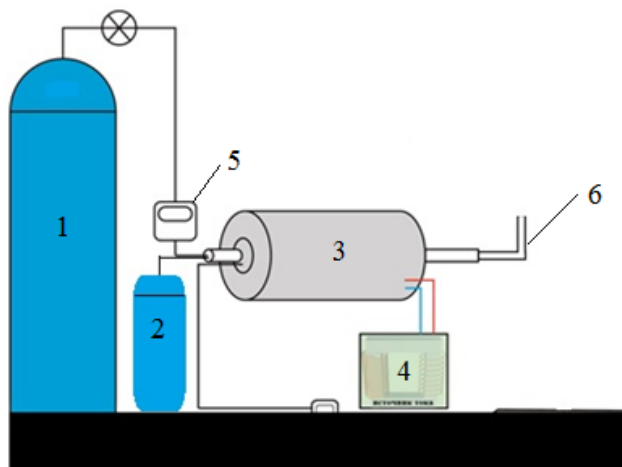
В данной работе проводили модификацию поверхности углеродных нанотрубок полученных методом CVD на поверхности гидрофобного песка кислород содержащими группами. А также было исследовано, влияние модифицированных углеродных нанотрубок на механические свойства гипсового материала.

### Экспериментальная часть

Для получения многостенных углеродных нанотрубок методом CVD в качестве носителя для катализатора использовали гидрофобный песок и пористую углеродную подложку. В качестве катализатора для роста углеродных нанотрубок применялся соли переходных металлов Ni и Co, носителем углерода служила пропан-бутановая смесь. На рис.1 приведено схематическое изображение экспериментальной установки.

В наших работах модификацию УНТ проводили обработкой растворами азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , смесью азотной и серной кислоты  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  и раствором неорганических кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  с ультразвуковой обработкой.

Для присоединения к поверхности УНТ функциональных групп проводили их обработку азотной кислотой. Для чего брали нами же синтезированные 0,05 г МУНТ с чистотой 90 %, помещали в круглодонную колбу и заливали 5 %, 10 %, 17 %, 30 %, 50 % водным раствором азотной кислоты. Смесь нагревали до температуры 70 °С при постоянном перемешивании. Длительность процесса составляло 30 минут.



1 – баллон аргона, 2 – баллон пропан-бутана, 3 – печь, 4 – транзистор, 5 – термопара, 6 – выход газа

Рисунок 1 – Схематическое изображение экспериментальной установки для синтеза МУНТ

После охлаждения функционализированные УНТ отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды и фильтровали. Отмытые УНТ сушили в сушильном шкафу при температуре  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 минут. Полученные образцы взвешивали, масса образцов увеличилась в 2, 3, 4 раза.

Далее во втором методе проводили модификацию поверхности МУНТ смесью концентрированных кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношениях 1:1 и 1:3. Смесью нагревали до температуры  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  при постоянном перемешивании. Отфильтрованные УНТ промывали дистиллированной водой до момента нейтральной реакции промывных вод и сушили в сушильном шкафу при температуре  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . По полученным данным масса полученных образцов увеличилась около 10 раз.

В третьем методе функционализацию поверхности УНТ проводили обработкой образцов смесью концентрированных кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  при соотношениях 1:1 и 1:3, с ультразвуковой обработкой при комнатной температуре. Время ультразвуковой обработки составило 20 мин.

Функционализированные 30% водным раствором азотной кислоты МУНТ были добавлены в гипсовый раствор в разных концентрациях 0,05 %, 0,13 %. Для сравнения был взят чистый гипс и гипсовый образец с добавлением 0,05 % чистых МУНТ. Приготовленные образцы были оставлены для набора прочности в естественных воздушно-влажных условиях на 24 часа.

После проведенных операций приготовленные образцы были исследованы на прочностные характеристики на гидравлическом прессе.

## Результаты и обсуждения

На рис.2 приведен снимок углеродного образца полученный сканирующим электронным микроскопом. Из рисунка видно образование углеродных нанотрубок на поверхности гидрофобного песка. Углеродные нанотрубки переплетены между собой, а также на снимке наблюдается частицы катализатора который служит зародышем для роста углеродных нанотрубок.

Качественную оценку наличия функциональных групп на поверхности УНТ исследовали методом ИК-спектроскопии. Метод инфракрасной спектроскопии широко используется для идентификации поверхностных групп различных наноматериалов. На ИК-спектрах фиксируются пики, по положению и глубине (площади) которых можно идентифицировать тип химических связей и функциональные группы. Метод ИК-Фурье-спектроскопии используется как методика качественной оценки структуры углеродных наноматериалов. Получить качественные ИК-спектры для этих образцов является непростой задачей, поскольку они имеют черный цвет, т.е. поглощают излучение во всей видимой области длин волн. Пики, которые имеются на спектрах, как правило, обусловлены взаимодействием различных типов функциональных групп.

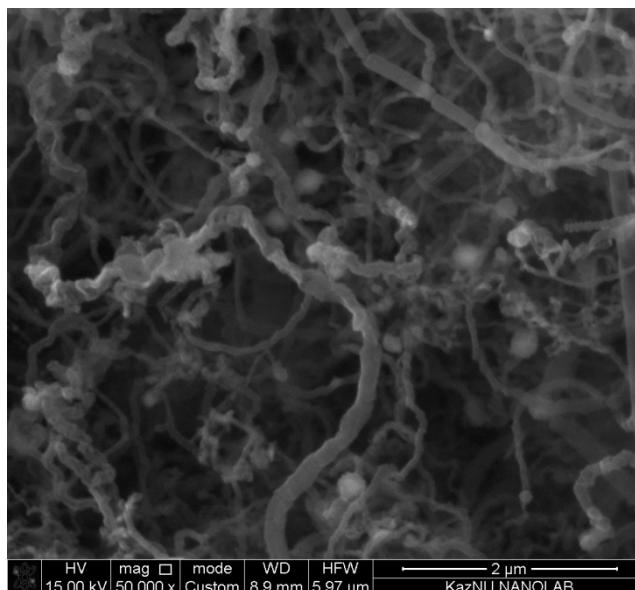


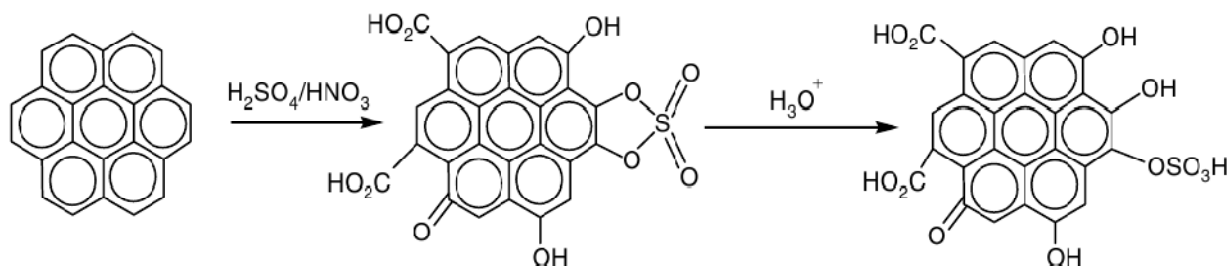
Рисунок 2 – Снимок СЭМ

ИК-спектры образцов функционализированных УНТ 5%, 50% растворами азотной кислоты при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  показывают образование карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп. В ИК-спектрах образцов наблюдаются характеристические полосы поглощения в диапазоне частот  $623,05$ ;  $608,16\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям  $\equiv\text{C-H}$  группы. Антисимметричные валентные колебания  $\text{C-OH}$  способствовали появлению пика на  $1150\text{ см}^{-1}$ , полоса на  $1384\text{ см}^{-1}$  соответствует  $-\text{COO}^-$  колебаниям. Поглощение на  $2917\text{ см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями  $-\text{C-H}$  характерными для метильной группы  $\text{CH}_3$ . На ИК-спектре МУНТ отмечается появление полосы поглощения на  $1629\text{-}1637\text{ см}^{-1}$  соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы ( $-\text{C=O}$ ), а также полосы на  $3400\text{ см}^{-1}$ , отвечающей колебаниям гидроксильной группы ( $-\text{OH}$ ).

При анализе ИК-спектра МУНТ также отмечали возникновение незначительного пика поглощения на  $1629\text{ см}^{-1}$  характерного колебаниям карбонильной группы и полосы на  $3392\text{ см}^{-1}$ , присущей гидроксильной группе. В ИК-спектрах образцов также наблюдаются характеристические полосы поглощения  $\text{C-OH}$  ( $1120,00\text{ см}^{-1}$ ), и  $\text{N-H}$  ( $2064\text{ см}^{-1}$ ).

В результате окисления с увеличением концентрации азотной кислоты интенсивность полос при  $3468\text{ см}^{-1}$  соответствующий колебаниям связи  $\text{O-H}$  в гидроксиде площадь пика значительно увеличивается, появляется максимум поглощения при  $1629\text{-}1637\text{ см}^{-1}$ , присутствие которого обычно связывают с наличием связи углерода с кислородом в группе  $>\text{C=O}$ , и наблюдается рост полос на  $1384\text{ см}^{-1}$  соответствующий  $-\text{COO}^-$  колебаниям.

Для интенсификации жидкофазной функционализации применяют различные физико-химические методы. В том числе эффективно использование смеси азотной и серной кислоты. Схему функционализации можно показать по следующему уравнению, рис.3.

Рисунок 3 – Схема формирования на поверхности УНМ функциональных групп при окислении смесью  $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$

На рис.4 приведен ИК-спектр функционализированных МУНТ смесью  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  нагреванием при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . В ИК-спектрах образцов наблюдаются характеристические полосы поглощения. Из полученных рисунков можно увидеть образование следующих групп: О-Н ( $3450\text{ см}^{-1}$ ), С-Н- $\text{CH}_2$ - ( $2917,08\text{ см}^{-1}$ ), СН- ( $2848,52\text{ см}^{-1}$ ), -С-С- в ароматическом кольце ( $1974,68\text{ см}^{-1}$ ),  $>\text{C}=\text{O}$  ( $1628,68\text{ см}^{-1}$ ), N-C=O ( $1549,50\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{COO}^-$  ( $1384,22\text{ см}^{-1}$ ), С-О-С ( $1090,31\text{ см}^{-1}$ ), ОН ( $3460\text{ см}^{-1}$ ),  $\equiv\text{C}-\text{H}$  ( $616,21$ ;  $541,97$ ;  $469,93\text{ см}^{-1}$ ) поверхности МУНТ. При обработке смесью кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) наблюдается интенсификация полученных пиков по сравнению с обработкой чистой азотной кислотой.

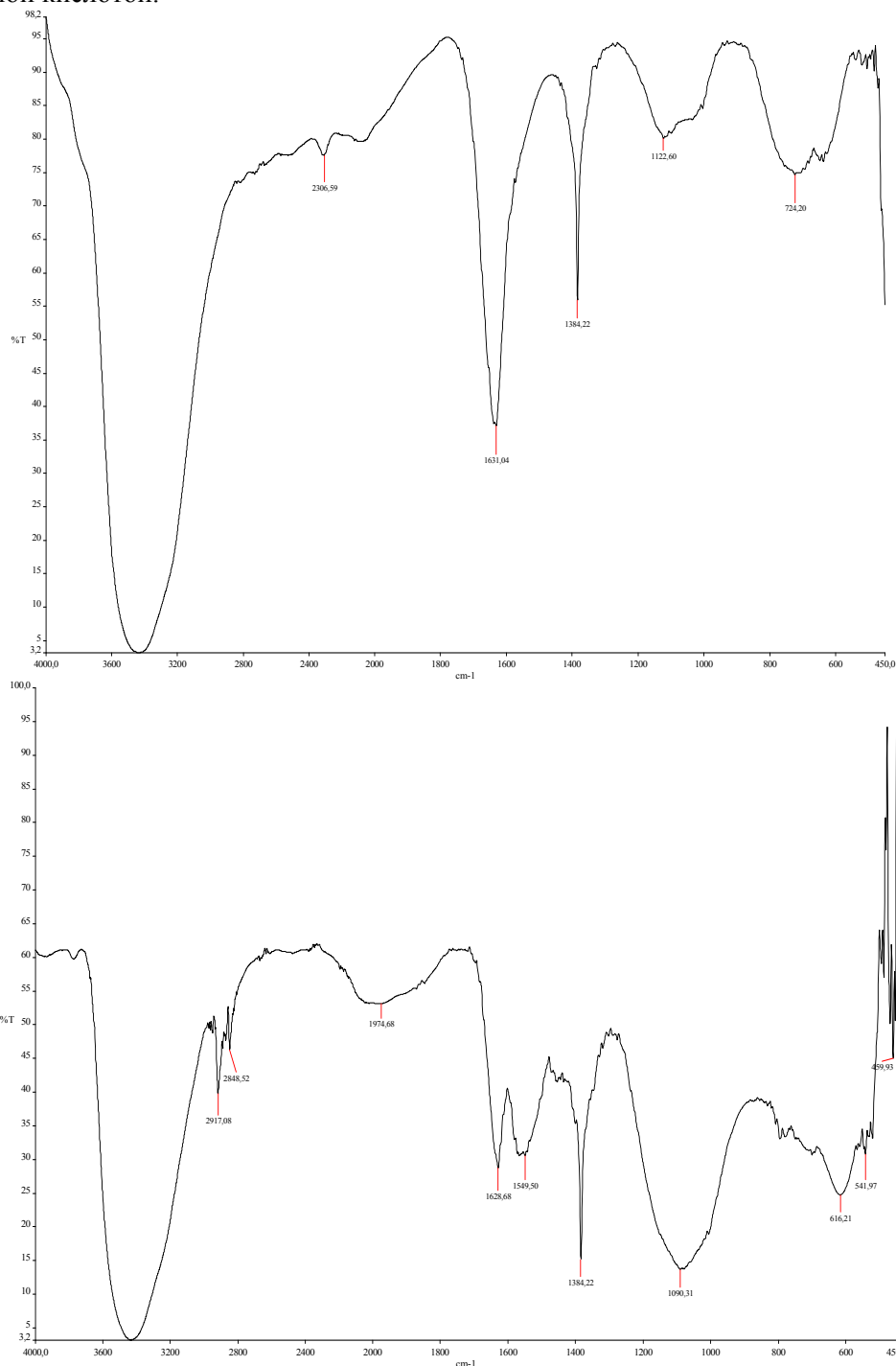


Рисунок 4 – ИК-спектр МУНТ после модификации с  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$ : а – при соотношении 1:1, б – при соотношении 1:3



Концентрация функциональных групп после окисления различными растворами кислот изменяется, на что указывает изменение свойств материала. Но ИК-спектры в данном случае могут послужить лишь для качественной, но не для количественной оценки поверхностных функциональных групп.

На основе полученных данных была построена диаграмма гипсового образца, рис.8.

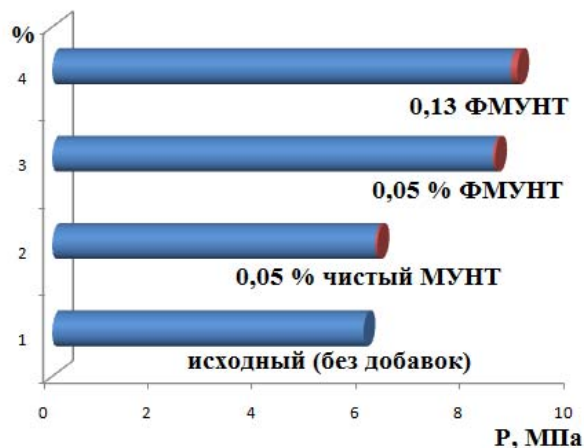


Рисунок 8 – Прочностные свойства гипсового образца

Отсюда следует, что добавление МУНТ при соотношении 0,05 % по сравнению исходного образца показывает незначительное увеличение прочностных свойств гипсового образца. Из рисунка видно, что добавление функционализированных МУНТ при добавлении 0,05 %, 0,13 % увеличивает прочностные свойства образца.

### Заключение

Таким образом, многостенные углеродные нанотрубки были синтезированы методом CVD. С помощью ИК-спектроскопии можно идентифицировать содержащиеся на поверхности МУНТ органические функциональные группы. Установлено, что основную долю привитых функциональных групп при функционализации в смеси серной и азотной кислот составляют карбоксильные, карбонильные и гидроксильные группы. Наилучшая функционализация наблюдается при обработке МУНТ смесью неорганических кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Добавление функционализированных МУНТ при добавлении 0,05 %, 0,13 % способствует увеличению прочностных свойств образца.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б. Синтез углеродных нанотрубок в плазмоструйном реакторе в присутствии катализаторов // Успехи прикладной физики. –2014. – Т.2.№3. – С.217-223.
- [2] Захарычев Е.А., Рябов С.А., Семчиков Ю.Д., Разов Е.Н., Москвичев А.А. Исследование влияния степени функционализации на некоторые свойства многослойных углеродных нанотрубок // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – № 1. –С. 100-104.
- [3] Lee Y.S. Syntheses and properties of fluorinated carbon materials // Journal of Fluorine Chemistry. – 2007. – Vol. 128. P. 392-403.
- [4] Musso S. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites // Composites Science and Technology. – 2009. – Vol. 69. P. 1985–1990.

### REFERENCES

- [1] Amirov R.H., Isakayev E.H., Shavelkina M.B., Shatalov T.B. Synthesis of carbon nanotubes in a plasma jet reactor in the presence of catalysts // Advances of Applied Physics. –2014. – Т.2.№3. – P. 217-223.
- [2] Zakharychev E.A., Ryabov S.A., Semchikov Y.D., Razov E.N., Moskvichev A.A. Research of influence on the degree of functionalization of some properties of multiwalled carbon nanotubes // Bulletin of the Nizhny Novgorod University named after Lobachevskii.– 2013. – № 1. – P. 100-104.
- [3] Lee Y.S. Syntheses and properties of fluorinated carbon materials // Journal of Fluorine Chemistry. – 2007. – Vol. 128. P. 392-403.

[4] Musso S. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites / S. Musso, J. M. Tulliani, G. Ferro, A. Tagliaferro // Composites Science and Technology. – 2009. – Vol. 69. P. 1985–1990.

**Т.С. Темиргалиева, М. Нажипқызы, А. Нұрғайын,  
А. Рахметуллина, Б. Динистанов, З.А. Мансуров**

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ.

### **КӨПҚАБАТТЫ КӨМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКШЕЛЕРДІ CVD ӘДІСІМЕН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯЛАУ**

**Аннотация.** Көміртекті наноматериалдардың барлық ерекше қасиеттеріне қарамастан, оны қолданудағы бір мәселе оның агломерацияға бейімділігі және әр түрлі заттардың матрицасына инерттілігі. Осыған байланысты, аталған мәселерді шешу үшін КНТ бетін химиялық функционализациялау жүргізіледі.

Бұл мақалада көп қабатты көміртекті нанотүтікшелерді азот қышқылының  $\text{HNO}_3$  ерітінділері-мен, азот және күкірт қышқылының  $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$  қоспасымен және оны ультрадыбыспен өңдеген кездегі функционализациялау нәтижелері келтірілген. КНТ-нің бетіне функционалды топтарды қосу үшін оларды 5 %, 10 %, 17 %, 30 %, 50 % азот қышқылының сулы ерітіндісімен өңделді. Екінші әдісте, КНТ-нің бетінің модификациясын  $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$  концентрленген қышқылдарының 1:1 және 1:3 қоспасымен жүргізді, бөлме температурасында ультрадыбыспен өңдеу әсерінде жүргізілді. КНТ бетіндегі функционалды топтардың сапалық бағалауын ИК-спектроскопия әдісімен жүргізді. 30% азот қышқылының сулы ерітіндісімен функционализацияланған КНТ гипс ерітіндісіне 0,05 %, 0,13 % концентрациясында қосылды. Жүргізілген операциялардан кейін дайындалған үлгілер гидравликалық преста зерттелінді.

**Кілт сөздер:** көпқабатты көміртекті нанотүтікше, CVD, функционализациялау.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 51 – 56

A.N. Zhakupova, A.K. Sviderskiy,  
Y. Yevseyeva, A.K. Seitkhanova, M.Z. Muldakhmetov

Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan  
e-mail: [ainura\\_khn@mail.ru](mailto:ainura_khn@mail.ru), [katsostyd@rambler.ru](mailto:katsostyd@rambler.ru)

## MAGNETOELECTRICITY WEAR RESISTANT REFRACTORY FOR LINING THERMAL UNITS

**Annotation.** Refractory materials for lining thermal units are studied. Created magnesia-silicate refractory to the implementation of the interim repairs of the lining of the sintering zone of the rotary kilns of the cement industry. The basic components of the refractory magnesia-silicate was sintered dunitite with content, wt.%: MgO 48,8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,2; SiO<sub>2</sub> 39,9; sintered periclase powder containing, wt.%: MgO 92,2; CaO 2,6; SiO<sub>2</sub> 3,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,9; chrome-aluminum-iron concentrate containing, wt.%: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19,6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO 19,1; MgO 14,2; SiO<sub>2</sub> 6,8; CaO 2,2. Synthesis of magnesian chrome-alumina ferrous spineleted occurs in the firing process. Clinker-resistance and durability magnesia-silicate refractories determined by the results of industrial tests in the lining of the sintering zone of rotary cement kiln. Offered refractory is more resistant under operating conditions, provides a reasonable service lining taking into account the interim maintenance and has high durability.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis, cement industry, lining of the sintering zone, durability

УДК 621.3.036.53

А.Н. Жакупова, А.К. Свидерский,  
Е.Ю. Евсеева, А.К. Сейтханова, М.З. Мулдахметов

Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан

## ИЗНОСОУСТОЙЧИВЫЙ МАГНЕЗИАЛЬНОСИЛИКАТНЫЙ ОГНЕУПОР ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

**Аннотация.** В статье изучены огнеупорные материалы, предназначенные для футеровки тепловых агрегатов. Создан магнезиально-силикатный огнеупор для осуществления промежуточных ремонтов футеровки зоны спекания вращающихся печей цементной промышленности. Исходными компонентами магнезиальносиликатного огнеупора явились спеченный дунит с содержанием, мас. %: MgO 48,8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,2; SiO<sub>2</sub> 39,9; спеченный периклазовый порошок с содержанием, мас. %: MgO 92,2; CaO 2,6; SiO<sub>2</sub> 3,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,9; хром алюможелезистый концентрат с содержанием, мас. %: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19,6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO 19,1; MgO 14,2; SiO<sub>2</sub> 6,8; CaO 2,2. Синтез магнезиально хром-алюможелезистого шпинелида происходит в процессе обжига. Клинкеро-устойчивость и износостойчивость магнезиальносиликатных огнеупоров определены по результатам промышленных испытаний в футеровке зоны спекания вращающейся цементной печи. Предложенный огнеупорный материал является более устойчивым в условиях эксплуатации, обеспечивает рациональную службу футеровки с учетом промежуточных ремонтов и обладает высокой износостойкостью.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, цементная промышленность, футеровка зоны спекания, износостойчивость.

**Введение.** При производстве металлов, химических и нефтехимических продуктов и других материалов широко применяют различные тепловые агрегаты, которые работают при высоких температурах, используя огнеупорные, жаростойкие и теплоизоляционные материалы [1,2]. Строгое соблюдение технологической инструкции по кладке футеровок, тщательное изготовление

кладки, учет особенностей службы футеровок различных тепловых агрегатов является определяющим фактором их высокой износоустойчивости. Особо важное значение эти факторы приобретают для футеровок, работающих под металлом в сталеплавильных печах и сталеразливочных ковшах.

Изучение процессов горения в физической химии занимает особое место. Возможность быстрого достижения высокотемпературного состояния вещества, сопровождающееся разнообразными физико-химическими, фазовыми и структурными превращениями в волне горения, сделали горение не только объектом, но и одним из самых изящных методов физико-химических исследований. Для синтеза тугоплавких неорганических соединений впервые академиком РАН А.Г. Мержановым был применен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3-7]. За последующие годы круг продуктов СВС расширился настолько, что их количество сейчас не поддается точному подсчету. Известно только то, что счет идет на сотни. Поэтому в современном понимании СВС – это процесс горения любой химической природы, приводящий к образованию очень ценных в практическом отношении твердых материалов. Среда, способная реагировать в режиме СВС, может быть твердой, жидкой, газообразной или смешанной. Самое главное, чтобы остывший продукт горения представлял собой твердое вещество с полезными эксплуатационными свойствами.

Скорость и температура реакции СВС зависит от следующих физико-химических параметров:

- термодинамические параметры (теплота образования конечных продуктов синтеза, теплоемкости продуктов реакции, начальная температура процесса, состав исходной смеси);
- физические параметры (теплопроводность исходной смеси, плотность образца, внешнее давление газа, форма и размер частиц порошков, полидисперсность порошков, дефектность структуры частиц компонентов, наличие внешних воздействий);
- технологические параметры (равномерность перемешивания компонентов смеси, степень активации порошков);
- химические параметры (степень увлажненности порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и растворенных газов).

В реальных технологиях СВС, оперируя этими параметрами, можно достигнуть желаемого результата, получив конечный продукт с прогнозируемыми свойствами за оптимальный период времени.

Рассмотрим преимущества метода СВС [3-5]:

1) низкое энергопотребление. Энергия здесь не потребляется извне, а наоборот выделяется внутри.

2) для метода СВС характерно простое и малогабаритное оборудование. Для реализации процесса СВС нет необходимости в длительном высокотемпературном внешнем нагреве, в громоздких печах с системами нагрева, теплозащиты и терморегуляции.

3) методу СВС присуща высокая производительность. В результате саморазогрева при горении достигаются очень высокие температуры, значительно превышающие температуры нагрева в процессах порошковой металлургии, поэтому скорость реакции синтеза значительно выше. Длительность синтеза занимает в реакторе СВС времена от нескольких секунд до нескольких минут, в то время как при печном синтезе эти времена составляют от нескольких десятков минут до нескольких часов.

4) метод СВС отличается высокой чистотой продуктов и экологической безопасностью. Это также связано с очень высокими температурами синтеза по сравнению с печным синтезом. При таких высоких температурах вредные примеси разлагаются и испаряются из продукта, обеспечивая его повышенную чистоту и экологическую безопасность процесса СВС.

5) метод СВС дает широкую гамму материалов: порошки, пористые материалы, беспористые компактные, литые, композиционные, наплавки и покрытия.

6) продукты СВС находят практическое применение во многих отраслях промышленности – в машиностроении (абразивы, твердые сплавы, инструментальные материалы); металлургии (огнеупоры, ферросплавы); электротехнике и электронике, медицине и др.

Недостатком СВС является требование высокой экзотермичности реакции взаимодействия исходных реагентов, чтобы реакция синтеза продуктов прошла в виде явления горения. Однако

достоинства процесса СВС значительно перевешивают его недостатки, и этот новый перспективный процесс привлекает большое внимание, как ученых, так и производителей [4-6]. Таким образом, выполненные за последние десятилетия исследования и технологические разработки учеными в области СВС заложили основы перспективных научно-технических предпосылок для детального изучения и разработки новых составов огнеупорных материалов, сочетающих в себе высокие эксплуатационные свойства и высокую экологическую чистоту конечных продуктов.

В цементной промышленности для футеровки зоны спекания широко применяются периклазошпинельные и периклазошпинелидные огнеупоры, которые являются устойчивыми к цементному клинкеру [8-10]. Однако при эксплуатации износ футеровки по длине зоны неравномерен, что обуславливает необходимость проведения промежуточного ремонта на отдельных участках футеровки. Промежуточный ремонт осуществляется обычно по истечении 40-60% общего срока кампании печи. При этом заменяется от 20 до 50% от начального объема футеровки. Ресурс службы новых участков, выполненных из высокостойких периклазошпинельных и периклазошпинелидных огнеупоров, используется наполовину, так как в дальнейшем вся футеровка выламывается, включая не до конца изношенную. В связи с этим применять для промежуточных ремонтов дорогостоящие высокостойкие огнеупоры крайне неэффективно.

Магнезиальносиликатный огнеупор, изготовленный из шихты, содержащей спеченный периклазовый порошок (15-20%), хромшпинелид (10-20%), обожженный дунит, имеет термостойкость в режиме 1300°C и используется в насадках регенераторов мартеновских печей, однако химическая устойчивость не позволяет применять его в футеровках вращающихся цементных печей [9-11]. Эти огнеупоры так же содержат в своем составе оксид магния MgO, но он входит в состав минерала форстерита  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , который и служит огнеупорной основой для них. Сырьем для производства форстеритовых огнеупоров служат оливины, сергентины, дуниты, тальк и др. магнезиально-силикатные породы. Кроме форстерита эти породы (минералы) содержат различные примеси (CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.) [12-14]. Поэтому при составлении шихты в нее вводят периклазовый порошок в необходимых количествах. В общем случае, чем выше содержание MgO в шихте, тем выше качество изделий. В зависимости от качества исходного сырья количество вводимого в шихту периклаза изменяется от 10-15 до 40-50 %. Если используется магнезит в виде периклаза, сырец подвергают спеканию при температуре 1600-1700°C. Такие изделия обладают достаточно высокой огнеупорностью – 1850-1900°C, выдерживают 1-2 водяные теплосмены и хорошо противостоят воздействию железистых шламов [15-18].

Магнезиальносиликатный огнеупор, состоящий из форстерита (39-58%), магнезиальнохром-алюможелезистого шпинелида (30-40%), периклаза (10-15%) и клиноэнстатита (2-6%), обладает повышенной устойчивостью к медеплавильным шлакам и высокой термостойкостью, но его применение в футеровке зоны спекания вращающихся печей ограничено из-за низкой клинкероустойчивости.

Определено, что разрушение огнеупора при взаимодействии с реагентами цементного клинкера происходит по мелкокристаллической межзеренной составляющей, которая в данном огнеупоре представлена реакционноспособными по отношению к клинкерным минералам магнезиальнохром-алюможелезистым шпинелидом и клиноэнстатитом при пониженном содержании периклаза. Это предопределяет низкую стойкость известного огнеупора в данных условиях эксплуатации, в связи с чем будет сокращена длительность кампании печи из-за опережающего износа отремонтированных участков [16-19].

Целью данной работы является создание магнезиальносиликатного огнеупора, предназначенного для промежуточных ремонтов зоны спекания вращающихся цементных печей, обеспечивающего равностойкость участков оставшейся футеровки с отремонтированными участками и рациональную службу футеровки тепловых агрегатов.

**Методы исследования.** Методы исследования по синтезу магнезиальносиликатных огнеупорных композиций описаны в [2,9]. Исходные компоненты магнезиальносиликатного огнеупора, включающего спеченный дунит с содержанием, мас. %: MgO 48,8;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10,2;  $\text{SiO}_2$  39,9; спеченный периклазовый порошок с содержанием, мас. %: MgO 92,2; CaO 2,6;  $\text{SiO}_2$  3,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,9; хромалюможелезистый концентрат с содержанием, мас. %:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  36,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + FeO 19,1; MgO 14,2;  $\text{SiO}_2$  6,8; CaO 2,2, смешивали в соотношениях, указанных в таблице. Полученную смесь

увлажняли раствором лигносульфоната (плотность 1,22 г/см<sup>3</sup>) в количестве 5-6 мас.%. Из полученной шихты под давлением 100 Н/мм<sup>2</sup> прессовали изделия и сушили до остаточной влажности менее 1%.

**Результаты исследования.** Важнейшей и завершающей стадией производства огнеупорных изделий, при которой происходит формирование качественных характеристик и эксплуатационных свойств, является обжиг [18-20]. В процессе обжига происходит синтез магнезиально-хромалюможелезистого шпинелида. Клинкероустойчивость и износоустойчивость магнезиально-силикатных огнеупоров определяли по результатам промышленных испытаний в футеровке зоны спекания вращающейся цементной печи диаметром 5 и длиной 185 м. Футеровка толщиной 230 мм была выполнена из периклазохромитовых огнеупоров. Состав портландцементного клинкера, мас. %: СаО 66,30; SiO<sub>2</sub> 22,45; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,70; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,40; R<sub>2</sub>O 0,75; MgO 0,80; SO<sub>3</sub> 0,70. После 117 суток эксплуатации печь была остановлена для промежуточного ремонта. После осмотра футеровки установлено, что остаточная толщина периклазохромитовых огнеупоров составляла в среднем 134-175 мм, однако имелся участок протяженностью 12 м с остаточной толщиной 40-70 мм. Указанный участок был полностью заменен магнезиальносиликатными огнеупорами, при этом 1/2 участка по оси печи зафутеровали огнеупорами предложенного состава (составы 1-3), а другую половину - известным магнезиальносиликатным огнеупором (таблица, состав 4).

Таблица - Составы шихт для изготовления магнезиальносиликатных огнеупоров

Компоненты	Содержание, мас. %			
	Примеры выполнения			
	Предлагаемый			Известный
	1	2	3	4
Спеченный дунит, фракции 3-0 мм	60	60	55	50
Хромалюможелезистый концентрат, фракции 4-0,5 мм	18	15	12	18
Спеченный периклазовый порошок, фракции менее 0,063 мм	22	25	30	-
Периклазошпинелидный клинкер, фракции менее 0,063 мм	-	-	-	28
Кварцит, фракции менее 0,063 мм	-	-	-	4

После 248 суток эксплуатации печь была остановлена вследствие появления прогаров в участках футеровки, соответствующей составу 4. Остаточная толщина футеровки по окончании кампании печи составила для: периклазохромитовых огнеупоров 75-83 мм; предлагаемых огнеупоров составы 1, 2, 3 соответственно - 100-106; 92-98 и 80-86 мм; известного огнеупора - 22-43 мм (рыхлая структура, аварийное состояние). Проведенные технологические мероприятия привели к снижению химической агрессивности шлака по отношению к футеровке и, как следствие, к достижению максимальной стойкости. Отсюда следует, что предлагаемые магнезиальносиликатные огнеупоры более устойчивы в футеровке зоны спекания, чем известный огнеупор (эталон сравнения) (состав 4).

**Выводы.** Сопоставление остаточных толщин участков, отремонтированных огнеупорными изделиями составов 1-3 показывает, что данные участки характеризуются равностойкостью, а предлагаемый магнезиальносиликатный огнеупор обеспечивает рациональную службу футеровки с учетом промежуточных ремонтов. Согласно анализа экспериментальных данных, магнезиально-силикатные огнеупоры предложенного состава могут быть рекомендованы для промежуточных ремонтов футеровок зон спекания вращающихся цементных печей, что позволит снизить стоимость ремонтов без сокращения срока эксплуатации футеровки.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сатбаев Б.Н., Нухулы А., Свидерский А.К., Нуркенов О.А. Огнеупорные СВС-материалы и их применение в металлургии, Павлодар: ЭКО, 2008, 275 с.
- [2] Нухулы А., Сатбаев Б.Н., Нуркенов О.А., Свидерский А.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез новых огнеупорных материалов, Павлодар: ПГПИ, 2007, 207с.
- [3] Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: о прошлом, настоящем и будущем, Цветная металлургия, 2006, № 5, С. 4-8.

- [4] Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. О горении вещества с твердыми реакционным слоем, Доклады АН СССР, 1967, Т. 173, № 6, С.1382–1385.
- [5] Бойко В.И., Демьянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Шаманин И.В., Исаченко Д.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез поглощающих материалов для ядерных энергетических установок, Известия Томского политехнического университета, 2005, Т. 308, № 4, С.78–81.
- [6] Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, М.: Изд-во «БИНОМ», 1999, 176 с.
- [7] Рябов А.И., Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Питак Н.В. Состояние и основные задачи по созданию современных огнеупоров для металлургической промышленности. // Металлург. и горнорудн. промышленность. 1998. №2. С.69-71.
- [8] Сутула И.Г. Смешанные магниезильные вяжущие из низкообжигового брусита и материалы на их основе: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Барнаул, 2008, 98 с.
- [9] Свидерский А.К., Садвокасова М.К. Отқа төзімді материалдардың өздігінен таралатын жоғары температуралық синтезінің фазалық тепе-теңдігін зерттеу үшін шихтаны дайындау // Вестник Инновационного Евразийского университета, 2009, № 1, С. 184-188.
- [10] Свидерский А.К., Эшчанова З.Р. Физико-химические исследования СВС систем шамот - алюминий, муллитокорунд-алюминий, Вестник Инновационного Евразийского университета, 2009, № 1, С. 188-192.
- [11] Бондаренко И.А., Турыгин А.К., Артамошин А.Л., Венгура А.В., Феклистов А.В., Данилов Д.В. Повышение стойкости футеровки тепловых агрегатов при использовании о магниезильно-известкового флюса в условиях ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», Литье и металлургия. 2013, №2(70), С.78-80.
- [12] Магнезиальные огнеупоры: Справ. изд. / Л.Б. Хоросавин, В.А. Перепелицын, В.А. Коконев, М.: Интернет Инжиниринг, 2001.
- [13] Купеерман Ю.Е., Вислогузова Е.А., Шевцов А.Л. и др. Магнезиально-силикатные огнеупоры на основе дунитового агломерата, Огнеупоры, 1983, № 3, с.50-53.
- [14] Выдрина С.А., Андросенко В.Г., Вислогузова Э.А. и др. Производство безобжиговых форстеритовых стаканов и их служба при разливке стали с применением шибберных затворов, Огнеупоры, 1981, № 12, С.5-6.
- [15] Джавахишвили Н.Г. Процессы получения и службы форстеритовых огнеупоров на основе Кавказского магнезиально-силикатного сырья: автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук, Тбилиси: 1971, 23с.
- [16] Андрианов Н.Т., Стрельникова С.С., Дягилец С.М., Федорова С.Ю. Влияние исходных компонентов на синтез форстерита, полученного зольгель методом, Стекло и керамика, 2002, № 6, С.16-19.
- [17] Андронов И.Н., Алейников С.Г., Богданов И.П. и др. Экспериментальные методы оценки скорости ползучести и долговечности металлоконструкций при сложном напряженном состоянии, Материаловедение, 2003, №8, С.17-20.
- [18] Цингер В.Д., Пиндрин Б.Е. Технология форстеритового «огнеупора», Огнеупоры, 1985, №5, С.208-209.
- [19] Цингер В.Д., Пиндрин Б.Е. Технология форстеритового «огнеупора», Огнеупоры, 1985, №5, С.209-210.
- [20] Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов, М.: Металлургия, 1986.

## REFERENCES

- [1] Satbayev B.N., Nukhuly A., Sviderskiy A.K., Nurkenov O.A. Fire-resistant SVS-materials and their application in metallurgy. Pavlodar: EKO, 2008. 275p. (in Russ.).
- [2] Nukhuly A., Satbayev B.N., Nurkenov O.A., Sviderskiy A.K. The self-extending high-temperature synthesis of new fire-resistant materials. Pavlodar: PGPI, 2007, 207p. (in Russ.).
- [3] Merzhanov A.G. The self-extending high-temperature synthesis: about last, real and future, *Nonferrous metallurgy*, 2006. No. 5. P.4-8 (in Russ.).
- [4] Merzhanov A.G., Khaykin B.I. *Reports of Academy of Sciences of the USSR*, 1967, Т. 173. No.6. P.1382-1385. (in Russ.).
- [5] Quickly V.I., Demyanyuk D.G., Dolmatov O.Yu., Shamanin I.V., Isachenko D.S. *News of the Tomsk polytechnical university*, 2005. Т.308. No.4, P.78-81. (in Russ.).
- [6] Levashov E.A., Rogachyov A.S., Yukhvid V.I., Borovinsky I.P. Fiziko chemical and technological bases самораспространяющегося high-temperature synthesis. М.: BINOM publishing house, 1999.176 p. (in Russ.).
- [7] Ryabov A.I., Primachenko V.V., Martynenko V.V., Pitak N.V. *Metallurgical and ore mining industry*. 1998. No. 2. P.69-71. (in Russ.).
- [8] Sutula I.G. Smeshannyye magnesian knitting from a low-calcination brusit and materials on their basis is round-shouldered: the abstract of the thesis for a degree of Candidate of Technical Sciences, Barnaul, 2008. 98 p. (in Russ.).
- [9] Sviderskiy A.K., Sadvokasova M.K. *Bulletin of Innovative Euroasian university*, 2009. No.1. P.184-188.
- [10] Sviderskiy A.K., Eshchanova Z.R. *Bulletin of Innovative Euroasian university*, 2009. No. 1. P.188-192. (in Russ.).
- [11] Bondarenko I.A., Turygin A.K., Artamoshin A.L., Vengura A.V., Feklistov A.V., Danilov D.V. *Casting and metallurgy*. 2013, No. 2(70), P.78-80. (in Russ.).
- [12] Magnesian refractory materials: Справ. prod. / L.B. Khoroshavin, V.A. Perepelitsyn, V.A. Kokonov, М.: Internet Engineering, 2001. (in Russ.).
- [13] Kupeerman Yu. E., Visloguzova E.A., Shevtsov A.L., etc. *Refractory materials*, 1983. No. 3. P.50-53. (in Russ.).
- [14] Vydrina S.A., Androsenko V.G., Visloguzov E.A., etc. *Refractory materials*, 1981. No. 12. P.5-6. (in Russ.).
- [15] Dzhavakhishvili N.G. Processes of obtaining and service the forsteritovykh of refractory materials on the basis of the Caucasian magnezialno-silicate raw materials: abstract yew. for a degree of Candidate of Technical Sciences, Tbilisi: 1971, 23 p. (in Russ.).

- [16] Andrianov N.T., Strelnikova S.S., Dyagilets S.M., Fedorov Page Yu. *Glass and ceramics*, **2002**, No. 6. P.16-19. (in Russ.).
- [17] Andronov I.N., Aleynikov S.G., Bogdanov I.P., etc. *Materials science*, **2003**, No.8. P.17-20. (in Russ.).
- [18] Tsinger V.D., Pindrin B.E. *Refractory materials*, **1985**, No.5. P.208-209. (in Russ.).
- [19] Tsinger V.D., Pindrin B.E. *Refractory materials*, **1985**, No.5. P.209-210. (in Russ.).
- [20] Popel S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. *Theory of metallurgical processes*. M.: Metallurgy, 1986. (in Russ.).

**А.Н. Жақыпова, А.К. Свицерский, Е.Ю. Евсеева А.Қ. Сейтханова, М.З. Мулдахметов**

Инновациялық Еуразия университеті, Павлодар қ.

### **ЖЫЛУ АГРЕГАТТАРЫН ФУТЕРЛЕУГЕ ТИІМДІ ОТҚА ТӨЗІМДІ МАГНЕЗИАЛСИЛИКАТЫ**

**Аннотация.** Мақалада жылу агрегаттарын қаптауға арналған отқатөзімді заттарды зерттеу қарастырылған. Цемент өндірісіндегі айналмалы пештердің қабысу аймақтарын аралықты жөндеулерде қолданылатын магнезиалды-огнеупордың бастапқы құрамбөліктері болып келесі күйдірілген дуниттер қарастырылды, мас. %: MgO 48,8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,2; SiO<sub>2</sub> 39,9; күйдірілген периклазды ұнтақ, құрамы мас. %: MgO 92,2; CaO 2,6; SiO<sub>2</sub> 3,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,9; хром алюмотемірлі концентрат, құрамы мас. %: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19,6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO 19,1; MgO 14,2; SiO<sub>2</sub> 6,8; CaO 2,2. Магнезиалды хромалюмотемірлі шпинелидің синтезі қатты күйдіру жағдайында жүргізілді. Магнезиалды хромалюмотемірлі шпинелидің клинкерлік тұрақтылығы мен қолданыстық беріктілігі айналмалы цементтік пештердің қапталмалы аймағында өндірістік тексеру нәтиже-сінде анықталды. Ұсынылған отқатөзімді материал қолданыста өте тұрақты, футеровкалардың жөндеу аралық қолданыс ұзақтығы мен жоғары тұрақтылығын қамтамасыз етеді.

**Тірек сөздер:** өзара таралатын жоғары температуралы синтез, цементті өндіріс, пісірілу аймағының қаптамасы, отқатөзімділік.



## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 57 – 62

**M.M. Bayazitova<sup>1</sup>, G.I. Baigazyeva<sup>1</sup>, T.V. Meledina<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Almaty technological university, Almaty, <sup>2</sup>National Research University of Information Technologies,  
Mechanics and Optics of Saint Petersburg, Saint Petersburg, Russian Federation  
E-mail: [m.bayazitova.atu@gmail.com](mailto:m.bayazitova.atu@gmail.com), [bgulgaishailias@mail.ru](mailto:bgulgaishailias@mail.ru)

**CHANGING OF THE NITROGENOUS SUBSTANCES  
OF TRITICALE GRAIN,  
ZONED IN REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**Annotation.** This article studied the properties of malting triticale grain varieties Balausa and Taza, grown in the territory of the Republic of Kazakhstan, and the prospects for their use in the fermentation industry. The changing in the content of nitrogen compounds in the process of malting triticale grain, differing levels of proteins in the grain. It is shown that the germination of triticale grain with a lower protein content, conveys more of nitrogenous substances in roots and shoots, and thus there is a considerable loss of nitrogenous substances in the endosperm and the germ. However, lengthening the timing of germination of grain reduces weight loss due to breathing, thereby increasing the concentration of nitrogen compounds in the grain.

**Keywords:** triticale, fermentation industry, malt, beer, nitrogenous substances.

УДК 663. 437

**М.М. Баязитова<sup>1</sup>, Г.И. Байгазиева<sup>1</sup>, Т.В. Меледина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Алматинский технологический университет, Алматы;  
<sup>2</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий  
механики и оптики, Санкт-Петербург, Российская Федерация

**ИЗМЕНЕНИЕ АЗОТИСТЫХ ВЕЩЕСТВ  
В ПРОЦЕССЕ СОЛОДОРАЩЕНИЯ ЗЕРНА ТРИТИКАЛЕ,  
РАЙОНИРОВАННЫХ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН**

**Аннотация.** В данной статье изучены солодовенные свойства зерна тритикале сортов Балауса и Таза, выращенных на территории Республики Казахстан и перспективы их использования в бродильной промышленности. Исследовано изменение содержания азотистых веществ в процессе солодоращения зерен тритикале, отличающихся уровнем белковых веществ в зерне. Показано, что при проращивании зерно тритикале с более низким содержанием белка передает больше азотистых веществ в корни и ростки, и таким образом наблюдается более значительная потеря азотистых веществ в эндосперме и зародыше. Однако удлинение сроков проращивания приводит к уменьшению массы зерна за счет потерь на дыхание, что способствует увеличению концентрации азотистых веществ в зерне.

**Ключевые слова:** тритикале, бродильная промышленность, солод, пиво, азотистые вещества.

**Введение.** На сегодня пивоваренная отрасль занимает важное место в перерабатывающей промышленности Республики Казахстан и является одним из инвестиционно привлекательных секторов экономики [1].

Но данная отрасль до сих пор не обеспечена в достаточном количестве собственным качественным сырьем, в частности, пивоваренным ячменем. Переработка на пиво непивоваренных ячменей с высоким содержанием белка (выше 12%) и низким содержанием крахмала и экстрактивностью с экономической точки зрения невыгодна, а с точки зрения качества нежелательна [2].

Важнейшими направлениями в решении этой задачи следует признать совершенствование и разработку новых ресурсосберегающих технологий солода и пива с использованием нетрадиционных видов сырья [3].

Как известно, в настоящее время в большей степени перерабатывают ячмень, пшеницу, рожь, а также получаемый из данных зерновых культур солод. Кроме того, наряду с традиционными видами злаков применяют такие зерновые, как тритикале, амарант, сорго, гречиху, овес и т.д., которые до недавнего времени шли преимущественно на кормовые цели.

Среди перечисленных альтернативных культур следует отметить тритикале как наиболее перспективный вид зернового сырья [4].

Тритикале (лат. *Triticosecale*, от лат. «*triticum*» - пшеница и лат. «*secale*» - рожь) - новый ботанический вид, созданный человеком экспериментальным путем.

Тритикале обладает повышенной морозостойкостью (больше, чем у озимой пшеницы), устойчивостью против грибковых и вирусных болезней, пониженной требовательностью к плодородию почвы.

Тритикале превосходит ячмень по общему количеству экстракта, ферментативной активности и белковому растворению. Эти показатели предполагают использование ее в качестве сырья для производства пивоваренного солода [5].

В Казахстане эту культуру, как и во многих странах мира, в основном, выращивают на корм скоту, на фураж и только в некоторых случаях используют в качестве пищевого продукта. В последние годы в Республике Казахстан получены новые сорта тритикале, отличающиеся высокими технологическими свойствами, которые включены в Государственный реестр, наиболее известные среди них: Балауса, Таза и другие [6].

Сорт озимого тритикале «Таза» - предназначен для кормовых целей и для хлебопечения как в чистом виде, так и в смеси с пшеницей. Благодаря высокому содержанию крахмала, а главное - урожайности является отличным сырьем для химико-технологической промышленности (биоэтанол, метанол, биодизель, спирт и др. производные).

В результате многолетней работы в 1984 году на государственное сортоиспытание был передан сорт озимого тритикале «Балауса» кормового назначения, выведенный методом внутривидовой гибридизации октоплоидных и гексаплоидных форм с последующим отбором вторичных гексаплоидов, который пользуется большой популярностью у фермеров.

У зерна ячменя и тритикале, предназначенного для приготовления солода, желательна низкая концентрация белковых веществ в зерне. Высокий уровень белка снижает выход экстракта солода и затрудняет его переработку [7]. При солодоращении зерно с высоким содержанием белка самосогревается, эндосперм плохо разрыхляется, увеличиваются потери экстрактивных веществ. Содержание белка в зерне должно быть 9-12 %. Для приготовления темного пива может быть использован солод с содержанием белка до 12,5 %, так как в этом случае продукты распада белка участвуют в образовании цвета и аромата пива. Увеличение содержания белка на 1% приводит к снижению экстрактивности на 0,8% [8].

Солод получают контролируемым проращиванием зерна. После высушивания свежепросоженного солода корни и ростки удаляются. Известно, что корни и ростки проращиваемого зерна богаты гидролизуемыми белками, поэтому через корни и ростки могут происходить высокие потери белков [9]. Тритикале, в отличие от ячменя, не имеет цветочной оболочки, поэтому росток, который у ячменя находится внутри оболочки остается в сухом солоде, у тритикале удаляется после высушивания вместе с содержащимися в нем азотистыми веществами, что уменьшает содержание азотистых веществ в тритикалевом солоде более значительно, по сравнению с ячменем.

**Объекты и методы исследования.** Для исследования использовали два районированных на территории Республики Казахстан сорта тритикале, урожая 2015 года – Балауса, Таза. Оба сорта тритикале получены в Казахском НИИ земледелия и растениеводства.

Солодовенные свойства сортов тритикале были исследованы на основании следующих ГОСТов:

- ГОСТ 10842-89 «Зерно зерновых и бобовых культур и семена масличных культур. Метод определения массы 1000 зерен или 1000 семян» [10];
- ГОСТ 10846-91 «Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка» [11];
- ГОСТ 10845-76 «Зерно. Метод определения содержания крахмала» [12];
- ГОСТ 10968-88 «Зерно. Метод определения энергии прорастания и способности прорастания» [13];
- ГОСТ 13586.5-93 «Зерно. Метод определения влажности» [14].

Зерно обоих сортов проращивали в одинаковых условиях при убывающих температурах от 18 до 12 °С. Общее время солодоращения 145 ч. Для получения солода использована микросолодовня «Schmidt-SeegerRG» (ФРГ) исследовательской лаборатории ОАО «Пивоваренная компания «Балтика» (г.Санкт-Петербург), в комплект которой входят замочный, солодораствительный и сушильные шкафы. В процессе солодоращения ежедневно отбирали пробы зерна, сушили в сушильном шкафу, получая сухой солод. Затем измеряли содержание влаги, а также ежедневно отбирали параллели по 100 зерен, определяли их массу в нативном зерне, в зерне с удаленными корнями и ростками и в удаленных ростках и корнях, используя аналитические весы.

Потери на корни и ростки определяли по формуле [15]:  $M_{к+р} \% = M_3 * 100 / M_1$ , где  $M_1$  – масса 100 зерен с корнями (СВ – на сухое вещество) в момент солодоращения;  $M_2$  – масса 100 зерен без корней и ростков (СВ) в момент солодоращения;  $M_3$  – масса корней и ростков (СВ) в момент солодоращения;  $M_3 = M_1 - M_2$ . Потери на дыхание определяли по формуле  $M_d \% = M_0 - M_1 * 100 / M_0$ , где  $M_0$  – масса 100 зерен (СВ) до начала солодоращения. Ежедневно определяли содержание белковых веществ в нативном зерне, в зерне с удаленными корнями и ростками и в удаленных корнях и ростках, а также содержание свободного аминного азота нингидриновым методом (European Brewing Convention Analytic, method 4.10, 1998).

**Результаты и их обсуждение.** Сравнительная характеристика основных показателей зерен тритикале сорта Таза, Балауса представлена в таблице 1.

Таблица 1- Качественные показатели зерен тритикале

Показатель	Тритикале	
	Таза	Балауса
Абсолютная масса 1000 зерен, г	50-56	54-62
Содержание белка, % СВ	13-15	11-13
Содержание крахмала, % СВ	59-62	61-64
Способность прорастания, %	93-96	94-97
Энергия прорастания, %	93-96	94-97

Как видно из таблицы 1, сорт Таза имел более высокий уровень белковых веществ, разница в уровне белка исследуемых сортов составляла около 2 %. Сорт тритикале Балауса превосходит сорт Таза высоким содержанием крахмала на 3,4 %. Также сорт Балауса отличается повышенной массой 1000 зерен, превышающий этот показатель у сорта Таза на 8,7 %. Способность и энергия прорастания у сорта Балауса превышает сорт Таза на 2-3 %.

Оба сорта подвергли солодоращению в одинаковых условиях. Ежедневно в зерне измеряли содержание влаги и определяли массу 100 зерен в нативном зерне, в зерне с удаленными корнями и ростками и в удаленных ростках и корнях. Формулы для расчета потерь на корни и ростки, а также на дыхание приведены выше.

Потери от корней и ростков в процессе солодоращения зерен тритикале сорта Таза Балауса представлена в таблице 2.

Таблица 2- Потери от корней и ростков в процессе солодоращения, %

Время от начала солодоращения, ч	Таза		Балауса	
	потери на корни и ростки	потери на дыхание	потери на корни и ростки	потери на дыхание
0	-	-	-	-
24	-	-	-	-
48	3,7	1,1	4,5	2,1
72	10,8	2,9	12,7	3,8
96	16,3	3,8	18,4	4,7

В первые сутки проращивания корней и ростков практически не было, они стали заметны на вторые сутки. Однако с появлением ростков и корней проявилась разница: тритикале сорта Балауса прорастало чуть более энергично, соответственно потери массы на корни и ростки были выше, хотя солодилились при одинаковых условиях. Потери на корни и ростки при проращивании тритикале оказались более высокими по сравнению с ячменем [16].

Потери массы на дыхание у тритикале сорта Балауса также оказались выше, чем у сорта Таза. Потеря массы на дыхание тритикале во время проращивания сравнимы с потерями дыхания ячменя [16].

В таблице 3 показана динамика азотистых веществ в зерне с разным содержанием белка в процессе солодоращения.

Таблица 3 - Изменение уровня азотистых веществ (в пересчете на белок) в зерне тритикале в процессе солодоращения

Таза				Балауса			
Время от начала солодоращения, ч	Массовая доля белковых веществ в зерне, % СВ	Массовая доля белковых веществ в зерне без корневой и ростков, % СВ	Массовая доля белковых веществ в корнях и ростках, % СВ	Время от начала солодоращения, ч	Массовая доля белковых веществ в зерне, % СВ	Массовая доля белковых веществ в зерне без корневой и ростков, % СВ	Массовая доля белковых веществ в корнях и ростках, % СВ
0	11,1			0	13,3		
24	11,7			24	13,5		
48	11,5	12,1	5,3	48	10,8	12,6	9,1
72	10,6	11,2	5,6	72	10,1	12,1	9,7
96	11,5	10,8	6,7	96	12,8	11,7	12,1
130	13,2	12,9	10,6	130	-	-	-

Из таблицы 3 следует, что общее содержание азотистых веществ в зерне в процессе солодоращения изменяется. При получении солода зерно вначале замачивают, затем проращивают на воздухе, периодически орошая. В зерне обоих сортов вначале наблюдается уменьшение азотистых веществ, затем их количество возрастает. Считается, что потеря азотистых веществ происходит при выщелачивании во время замачивания. Во время дальнейшего проращивания на воздухе потери на дыхание вызывают снижение массы зерна, таким образом увеличивая относительное содержание азотистых веществ в пересчете на сухое вещество [16].

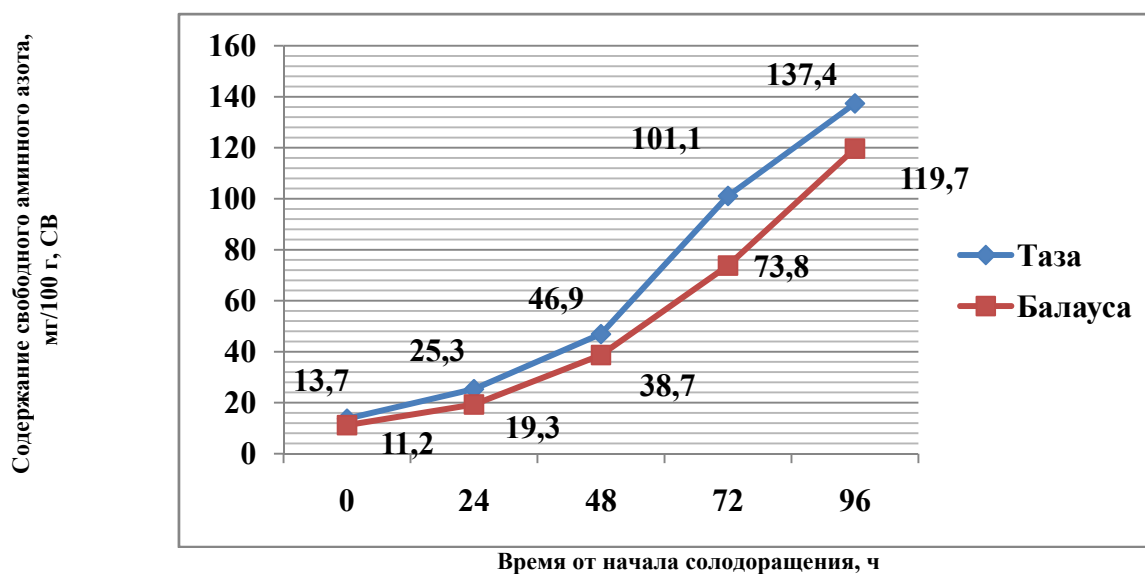


Рисунок 1 - Изменение уровня свободного аминокислотного азота в процессе солодоращения

В нашем случае зерно сорта Балауса, изначально содержащее более низкий уровень белка, в процессе замачивания теряло больше азотистых веществ, чем зерно сорта Таза. (3,5 % против 1,1% в пересчете на белок). В то же время тритикале сорта Балауса теряло больше массы в процессе дыхания, восстанавливая содержание азотистых веществ в большей степени.

В ходе солодоращения в зерне протекают два процесса – гидролиз и синтез белков. В процессе проращивания зерна часть белков подвергается воздействию протеолитических ферментов и гидролизуется до пептидов и аминокислот, из которых зародыш строит новые белки, входящие в состав новых тканей. Протеолиз белков можно оценить по величине свободного аминного азота. С увеличением деградации белков величина свободного аминного азота увеличивается [7].

Изменение количества свободного аминного азота в процессе солодоращения представлена в рисунке 1.

Из полученных данных видно, что в процессе солодоращения величина свободного аминного азота непрерывно возрастает из-за увеличивающегося распада белков.

Корешки с ростками у проращиваемого появились на вторые сутки. Начиная с этого времени содержание азотистых веществ определяли отдельно в зерне без корней и ростков, отдельно в корнях и ростках.

Как видно из представленных данных, в начале проращивания в корни и ростки попадает меньше белковых веществ, чем остается в эндосперме. Но по мере роста корней и ростков в них переходит все большее количество азотистых веществ. При этом у сорта Таза до конца пятых суток солодоращения в корнях и ростках остается меньше азотистых веществ, чем в эндосперме и зародыше, а у сорта Балауса количество белковых веществ в корнях начинает превышать количество азотистых веществ в эндосперме и зародыше на четвертые сутки солодоращения. Результаты показывают, что сорт тритикале Балауса изначально с более низким уровнем белка в зерне, передает значительно больше азотсодержащих материалов в корни и ростки, однако при продолжении процесса солодоращения на 6-7 сутки показатели сорта Таза приближаются к данным сорта Балауса.

Таким образом, увеличивая время проращивания зерна, можно понижать содержанием азотистых веществ в солоде из тритикале.

**Выводы.** Результаты исследования показали, что тритикале сорта Балауса с более низким уровнем белка при проращивании, через корни и ростки теряется больше азотистых веществ по сравнению с тритикале сорта Таза с повышенным содержанием белка. При увеличении времени проращивания потери азотистых веществ через корни и ростки увеличиваются не только за счет увеличения массы корней, но также за счет увеличения концентрации белковых веществ в корнях и ростках. С другой стороны, увеличение времени проращивания приводит к интенсивному росту ростков и корешков, что в конечном итоге увеличивает потери при солодоращении, а также увеличение времени солодоращения приводит к уменьшению массы зерна за счет потерь на дыхание, что, в свою очередь, способствует увеличению концентрации азотистых веществ в зерне тритикале. При подборе режима солодоращения следует учитывать обе тенденции.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Анализ рынка пива Казахстана. Официально о производстве. Международный аналитический журнал «Пивное дело», 19 апреля 2016 г.
- [2] Чоманов У.Ч., Невская О.В., Купцова Т.Г., Белослюдцева А.А. Отчет по теме «Исследовать новые и районированные сорта пивоваренных ячменей с целью отбора перспективных сортов как базы для казахстанских солодов высокого качества», Казахский научно-исследовательский институт пищевой промышленности НАЦАИ МН РК, 1998 г.
- [3] Косминский Г.И., Моргунова Е.М., Макаеева О.Н., Колмакова И.В. Исследование пивоваренных свойств зерна тритикале, районированных в Республике Беларусь//НТИ и рынок, №4, 1988-С.47-48.
- [4] Баязитова М. М., Байгазиева Г. И., Кекибаева А. К. Использование тритикале в бродильной промышленности / Научная дискуссия: инновации в современном мире: сб. ст. по материалам LIII Международной научно-практической конференции «Научная дискуссия: инновации в современном мире». № 9(52). – М., Изд. «Интернаука», 2016. – С. 37-42.
- [5] Пыльнев В.В., Коновалов Ю.Б., Хупацария Т.И. Частная селекция полевых культур – М.: КолосС, 2005 г.
- [6] Государственный реестр селекционных достижений, допущенных к использованию в Республике Казахстан. – Алматы. – 2011. – 245 с.
- [7] Нарцисс Л. Технология солодоращения: пер с нем. 7-е изд., перераб. СПб, 2007, 582 с.
- [8] Ермолаева Г.А. Справочник работника лаборатории пивоваренного предприятия: Изд. Профессия, СПб, 2007, 536 с.
- [9] Agu R.C. Some relationships between malted barleys of different nitrogen levels and the wort properties// J.Ins. Brew. 2003. Vol. 109. N2. 106-109 p.

- [10] ГОСТ 10842-89 - Зерно зерновых и бобовых культур и семена масличных культур. Метод определения массы 1000 зерен или 1000 семян. Дата введения 01.07.1991.- М.: Стандаринформ, 2009.- 4с.
- [11] ГОСТ 10846-91 - Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка. Дата введения 01.06.1993.- М.: Стандаринформ, 2000.- 8с.
- [12] ГОСТ 10845-98 Зерно и продукты его переработки. Метод определения крахмала. Дата введения 28.05.1998.- Минск, 2009.- 6с.
- [13] ГОСТ 10968-88 Зерно. Методы определения энергии прорастания и способности прорастания. Дата введения 01.07.1988.-М.: Стандаринформ, 2009.- 4с.
- [14] ГОСТ 12136-77 Зерно. Метод определения влажности. Дата введения 21.10.1993.- Минск, 2009.-8с.
- [15] М.Ф. Ростовская, Н.Н. Извекова, Б.А. Алябьев, Ю.В. Приходько Динамика азотистых веществ в процессе солодоращения зерна пшеницы с различным содержанием белка//Химия растительного сырья. 214 №2 с.261-266.
- [16] Briggs D.E. The biochemistry of malting. Malt and malting. Blackie Academic, London, 1998, p 133-218.

#### REFERENCES

- [1] Analysis of the beer market in Kazakhstan. Officially production. The international analytical journal "Beer Business", 19 April 2016.
- [2] Chomanov U.Ch., Nevskaya OV Kuptsov TG, AA Beloslyudtseva The report on "Explore new and released varieties of malting barley in order to select promising varieties as a basis for high quality malts Kazakhstan", Kazakh Research Institute of Food Industry Natsai MH RK, 1998.
- [3] Kosminskiy GI, Morgunov EM, Makaseeva ON, Kolmakova IV Research brewing properties of triticale grain, zoned in Belarus // STI and the market, №4, 1988 p.47-48.
- [4] Bayazitova MM, Baygaziyeva GI Kekibaeva AK Using triticale in the fermentation industry / Scientific discussion: Innovation in the Modern World: Sat. Art. LIII on the materials of the International scientific and practical conference "Scientific discussion: Innovation in the Modern World." - № 9 (52). - Acad. "Internauka", 2016. - p.37-42.
- [5] Pylnev VV, Konovalov YB, Hupatsariya TI Private breeding of field crops - M.: Koloss, 2005.
- [6] The State Register of Breeding Achievements Approved for use in the Republic of Kazakhstan. Almaty. - 2011. - 245 p.
- [7] Narcissus L. Malting technology: 7 th ed., revised. St. Petersburg, 2007, 582 p.
- [8] Yermolayeva GA Reference of Brewery laboratory worker, Occupation, St. Petersburg, 2007, 536 p.
- [9] Agu R.C. Some relationships between malted barleys of different nitrogen levels and the wort properties // J.Ins. Brew. 2003. Vol. 109. N2. 106-109 p.
- [10] GOST 10842-89 - Grain cereals and legumes and oilseeds. Method of determining the mass of 1000 grains, or 1000 introduction seeds. Introduced 01.07.1991.- M.: Standarinform, 2009.- 4p.
- [11] GOST 10846-91 - Cereals and its products. Method for determination of protein. Introduced 01.06.1993.- M.: Standarinform, 2000.- 8p.
- [12] GOST 10845-98 Grain and its products. Method for determination of starch. Introduced 28.05.1998.- Minsk, 2009.- 6p.
- [13] GOST 10968-88 Grain. Methods for determining the germination energy and germination capacity. Introduced 01.07.1988. M.: Standarinform, 2009.- 4p.
- [14] GOST 12136-77 Grain. Method for determination of moisture. Date of introduction 21.10.1993.- Minsk, 2009.-8p.
- [15] MF Rostov, NN Izvekova, BA Alyabyev, Y. Prikhodko Dynamics of nitrogenous substances in the process of malting wheat grains with different protein // Chemistry of plant raw materials. 214 №2 p.261-266.
- [16] Briggs D.E. The biochemistry of malting. Malt and malting. Blackie Academic, London, 1998, p 133-218.

ӨОЖ: 663. 437

**М.М. Баязитова<sup>1</sup>, Г.И. Байгазиева<sup>1</sup>, Т.В. Меледина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Алматы технологиялық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>Санкт-Петербургтік ұлттық ақпараттық технологиялар, механика және оптика зерттеу университеті, Санкт-Петербург қ., Ресей Федерациясы

#### ҚАЗАҚСТАНДА АУДАНДАСТЫРЫЛҒАН ТРИТИКАЛЕ АСТЫҒЫН УЫТТАУ ПРОЦЕСІНДЕ АЗОТТЫ ЗАТТАРДЫҢ ӨЗГЕРУІ

**Аннотация.** Бұл мақалада Қазақстан Республикасында өсірілген тритикале астығының Балауса және Таза сұрыптарының уытты қасиеттері мен ашыту саласында оларды пайдалану келешегі қарастырылған. Құрамындағы ақуызды заттардың мөлшері ерекшеленетін тритикале астығының уыттау кезінде азотты заттардың өзгеруі зерттелді.

**Тірек сөздер:** тритикале, өнеркәсіптік ферменттеу, уыт, сыра, азотты заттар.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

## SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 63 – 67

UDC547.312

M.A.Dyusebaeva, Sh.S.Akhmedova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty  
[moldyr.dyusebaeva@kaznu.kz](mailto:moldyr.dyusebaeva@kaznu.kz)SYNTHESIS OF 2-MORPHOLINOETHANOL  
AND ITS DERIVATIVES

**Annotation.** Analysis of literature data in recent years indicates that morpholine and its derivatives are of considerable interest as potential bioactive compounds. This paper presents data on methods of analysis and synthesis of new morpholine derivatives which are of interest for further research. As a result of alkylation reaction of morpholine with ethylene chlorohydrin were synthesized 2-morpholinoethanol (II) with a fairly high yield (92%). During the reaction of 2-morpholinoethanol (II) with epichlorohydrin in the presence of boron trifluoride etherate, it was obtained 1-chloro-3-(2-morpholinoethoxy) propan-2-ol (III). Dehydrochlorination of compound (III) in an alkaline environment led to 4-(2-(oxirane-2-ylmethoxy)ethyl)morpholine (IV). As a result of the alkylation of the compound (IV) with piperidine was synthesized 1-(2-morpholinoethoxy)-3-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (V). The structure of the synthesized compounds was confirmed by IR and NMR spectra and elemental analysis. The synthesized compounds are of interest for further study of the biological activity.

**Key words:** morpholine, piperidine, alkylation reaction, aminoalcohols, chlorohydrins, biological activity.

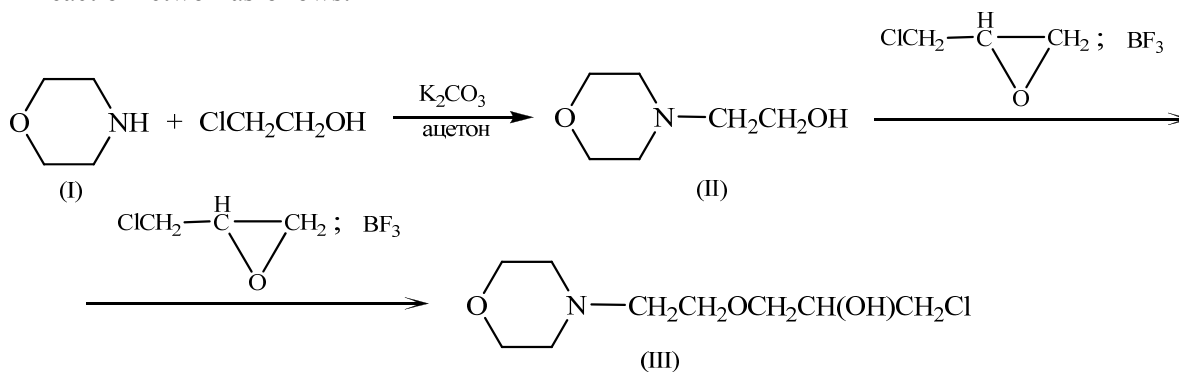
Morpholine derivatives have a broad spectrum of biological activity and are part of many drug substances [1].

The continued interest in the chemistry of morpholine, as well as its derivatives (alcohols, oxides, esters, hydrazides, thiosemicarbazides), is associated with the study of theoretical questions of organic chemistry: stereochemical regularities, relationship between the fine chemical structure and bioactivity, as well as the possibility of using morpholine derivatives as structural units for targeted synthesis of biologically active compounds.

The presence of various functional groups in the morpholine cycle allows to use morpholine as basic synthon in organic synthesis and to regard its derivatives as potential precursors of biologically active compounds. Having multiple electrophilic centers with different activity involves numerous options for interaction of such compounds with nucleophiles.

In development of our research on the synthesis of biologically active substances and practically useful materials, one of the areas of chemical modification of morpholine derivatives is working out a scheme of synthesis of new derivatives with fragments of morpholine, piperidine, diethanolamine, alcohols, ethers, oxides, esters, hydrazides and thiosemicarbazides.

Reaction network as follows:



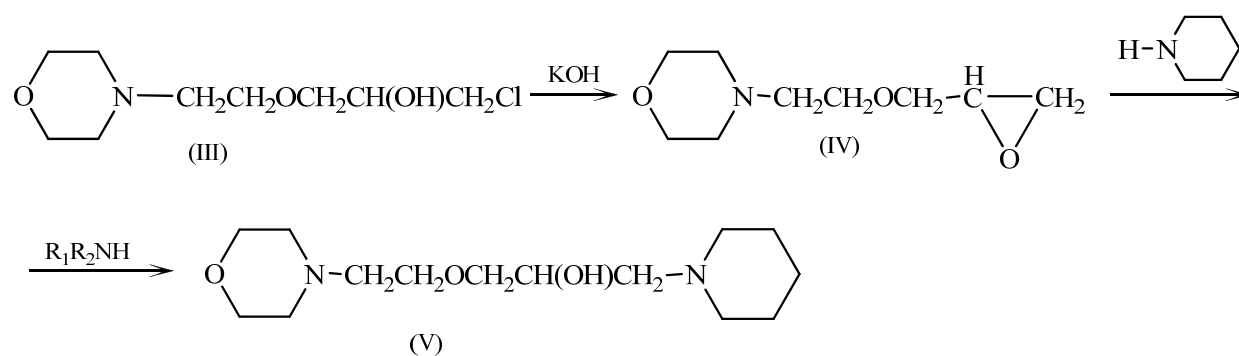
Since having a high reactivity of aminoalcohols [2], by alkylation of morpholine (I) ethylenechlorohydrine we have synthesized 2-morpholinoethanol (II). The output of this compound is very high (92%), which involves the use of this compound (II) as a synthon for further syntheses.

In the IR spectrum of 2-morpholinoethanol (II) it was revealed absorption bands at 3400-3450  $\text{cm}^{-1}$  typical of HO-groups. The characteristic absorption band of C-O-C morpholine cycle manifested as intensive peak at 1110  $\text{cm}^{-1}$ .

In the PMR spectrum of the compound (II) morpholine ring protons resonate as triplets at 2.35 and 3.65 ppm. Protons at  $\text{C}_2$  and  $\text{C}_6$  carbon atoms are shown at 2.35 ppm as fourprotonic triplet, and the protons at  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_5$  carbon atoms, due to the influence of oxygen atoms, are displaced in the area of weaker fields and prescribed at 3.65 ppm. Protons of N- $\text{CH}_2$  and  $-\text{CH}_2-\text{O}$  fragments resonate as triplets at 2.50 and 3.45 ppm. Protons of OH-group appear as a one proton singlet at 3.75 ppm area.

It was established that the compound (II) is reacted with epichlorohydrin in the presence of boron trifluorideetherate to form 1-chloro-3-(2-morpholinoethoxy)propan-2-ol (III).

In the IR spectrum of 1-chloro-3-(2-morpholinoethoxy)propan-2-ol (III) it is stored in the absorption band of 3400-3450  $\text{cm}^{-1}$  typical for the OH bond. Absorption bands are observed at 1720  $\text{cm}^{-1}$  characteristic for an ether linkage, and the absorption band of 1122  $\text{cm}^{-1}$  refers to the stretching vibrations of morpholin cycle of C-O-C group.



It is known that chlorohydrins are dehydrochlorinated under alkaline conditions to form oxides. Thus, while stirring and cooling (8-10°C) of 1-chloro-3-(2-morpholinoethoxy)propan-2-ol (III) with powdered potassium hydroxide it was synthesized 4-(2-(oxirane-2-ylmethoxy)ethyl)morpholine (IV).

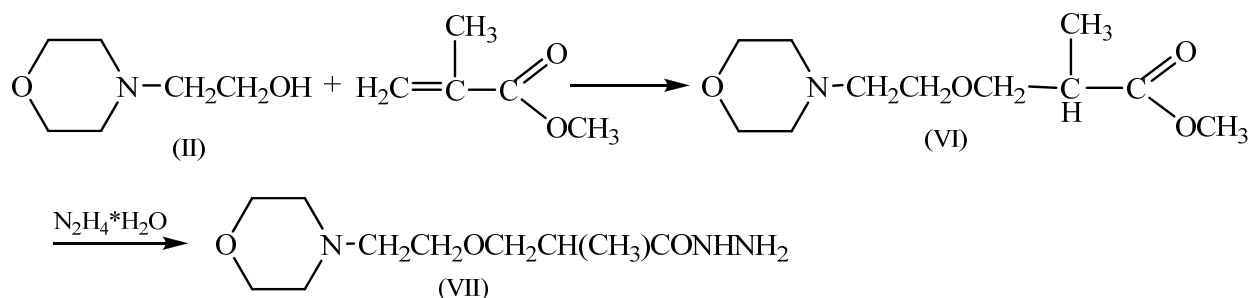
In the IR spectrum of compound (IV) it is remained the absorption bands in the area 1710-1720  $\text{cm}^{-1}$ , characteristic for ether linkage and also there are absorption bands at 950, 1180 and 3060  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to the epoxy group. The characteristic absorption band of C-O-C morpholine cycle is also stored in the 1110  $\text{cm}^{-1}$ . The bands characteristic of the HO-group are not observed.

The reaction of epoxy compounds with amines is important as one of the most convenient methods for synthesis of vicinal amino alcohols, used as building blocks in the construction of the natural molecules and biologically active organic compounds [3-5]. Among the various medications there are vicinal amino alcohols and their derivatives with the hydroxyl group and the nitrogen atom, exhibiting various activity [6]. Consequently, the synthesis of new derivatives of vicinal aminoalcohols is relevant, due to the prospect of research in this series of new biologically active substances.

In terms of the known, high bioactivity of amines of heterocyclic series, we conducted the alkylation of 1-(2-morpholinoethoxy)-3-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (IV) with piperidine. The reaction synthesized crystalline compound, namely 1-(2-morpholinoethoxy)-3-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (V).

In the IR spectrum of 1-(2-morpholinoethoxy)-3-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (V) it is not observed the absorption bands characteristic for the epoxy. Characteristic absorption band for C-O-C morpholine cycle in the area 1115  $\text{cm}^{-1}$  is reserved. In the spectrum there are absorption bands in the area 1710-1720  $\text{cm}^{-1}$  characteristic for the ether linkage and bands appear in the area 3400-3450  $\text{cm}^{-1}$  characteristic for the OH bond.





Methyl 2-methyl-3-(2-morpholinoethoxy)propanoate (VI) was synthesized by reacting 2-morpholinoethanol (II) with methyl methacrylate in anhydrous acetone in the presence of potassium carbonate at a temperature 55-60°C.

In the IR spectrum of the compound (VI) there is a characteristic absorption band of the stretching vibrations of C=O groups of ester in the area 1735 cm<sup>-1</sup> and the absorption band of C-O-C group in the area 1245 cm<sup>-1</sup>.

Further, we synthesized 2-methyl-3-(2-morpholinoethoxy)propanohydrazide (VII) by reacting methyl 2-methyl-3-(2-morpholinoethoxy)propanoate (VI) with hydrazine hydrate in ethanol medium during 2 hours at 75-80°C.

In the IR spectrum of the compound (VII) there is a characteristic absorption band of the stretching vibrations of NH<sub>2</sub> group in the area 3310-3260 cm<sup>-1</sup>, of NH group in the area 3180 cm<sup>-1</sup>, and the absorption band of carbonyl C=O group in the area 1665 cm<sup>-1</sup> remains.

In the PMR spectrum of 2-methyl-3-(2-morpholinoethoxy)propanohydrazide (VII) all protons correspond to expected values of chemical shifts. Methylene protons of morpholino fragment resonate at 2.2 and 3.5 ppm and 2.5-3.6 ppm (protons of >N-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O, O-CH<sub>2</sub>- fragments). Proton signals of hydrazide groups are located in the area 8.3 ppm for NH and 3.7 ppm for NH<sub>2</sub>.

### Experimental procedure

Control of reactions and purity of the synthesized compounds was performed by TLC on Silufol UV-254 plates (developed with iodine vapor). IR spectra of synthesized compounds were recorded by Specord 75 IR spectrometer as thin layer in KBr tablet, in vaseline oil, in chloroform solutions and carbon tetrachloride. PMR spectra were recorded by Bruker WM 250 and Bruker DRX 500 spectrometers operating at 250, 500 MHz, at 25°C. HMDS internal standard, CD<sub>3</sub>OD, DMSO-d<sub>6</sub> solvents, chemical shifts of protons are expressed in scale δ, ppm

#### Synthesis of 2-morpholinoethanol (II)

A mixture of 8.7 g (0.1 mole) of morpholine (I), 8.86 g (0.11 mol) of ethylenechlorohydrine, 21 g (0.15 mol) of potassium carbonate with stirring is heated in acetone (abs.) for 6-8 hours at temperature 55-60°C. The solution was cooled, the potassium bromide is separated, which is washed with anh. acetone. Acetone is distilled off, the residue is distilled to get 10.61 g (81%) of 2-morpholinoethanol (II) with b.p. 187°C / 2 mmHg, n<sup>20</sup><sub>D</sub>=1.4760.

#### Synthesis of 1-chloro-3-(2-morpholinoethoxy)propan-2-ol (III)

To 26.2 g (0.2 mol) of 2-morpholinoethanol (II), containing 0.2 ml of boron trifluoride etherate, with stirring and cooling (0-5°C) it was added 8 g (0.086 mol) of epichlorohydrin. The reaction mixture was stirred for 5 hours at 25°C. It was isolated by vacuum distillation 31.22g (70%) of 1-chloro-3-(2-morpholinoethoxy)propan-2-ol (III) with b.p. 174°C/4 mmHg, n<sup>20</sup><sub>D</sub>=1.4635.

#### Synthesis of 4-(2-((3-chlorooxirane-2-yl)methoxy)ethyl)morpholine (IV)

To 11.5 g (0.05 mol) of a solution of 1-chloro-3-(2-morpholinoethoxy)propan-2-ol (III) at 60 ml of ether under stirring and cooling (8-10°C) it was added 8.4 g (0.15 mol) of powdered potassium hydroxide. The reaction mass was stirred another 2 hours at 12-14°C. After the usual treatment, distillation of the

solvent and vacuum distillation it was isolated 7.51 g (68%) of 4-(2-((3-chlorooxirane-2-yl)methoxy)ethyl)morpholine (IV) with b.p. 180°C / 2 mmHg,  $n_{20}^D=1.4210$ .

#### Synthesis of 1-(2-morpholinoethoxy)-3-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (V)

To 6.63 g (0.03 mol) of solution of 4-(2-((3-chlorooxirane-2-yl)methoxy)ethyl)morpholine (IV) in 60 ml of absolute ethanol it was added with stirring 2.55 g (0.03 mol) of piperidine and 4.55 g of (0.03 mole) of potassium carbonate. The reaction mass was stirred for 6 hours at 70-80°C. After recrystallization, from ethyl alcohol it was obtained 5.71 g (70%) of 1-(2-morpholinoethoxy)-3-(piperidin-1-yl)propan-2-ol (V) with f.p. 120-122°C.

#### Synthesis of methyl 2-methyl-3-(2-morpholinoethoxy)propanoate (VI)

To the mixture of 13.1 g (0.1 m) of 2-morpholinoethanol (II) and 21 g (0.15 m) of calcined potassium carbonate in 200 ml of anh. acetone it was added 11.0 g (0.11 m) of freshly distilled methyl methacrylate. The reaction is conducted at a temperature 55-60°C during 8 hours. The solvent was evaporated and the residue was dispersed. It was obtained 18.48 g (83%) of methyl 2-methyl-3-(2-morpholinoethoxy)propanoate (VI) with b.p. 93°C / 5 mmHg,  $n_{20}^D=1.4115$ .

#### Synthesis of 2-methyl-3-(2-morpholinoethoxy)propanohydrazide (VII)

A mixture of 23.1 g (0.1m) of methyl 2-methyl-3-(2-morpholinoethoxy)propanoate (VI), 6 g (0.12 m) of hydrazine hydrate (100%) in ethanol is heated during 2 hours at temperature 75-80°C. After the reaction, ethanol was distilled off. The product is a viscous, oily substance, which was used for further synthesis without purification. It was obtained 20.10 g (87%) of 2-methyl-3-(2-morpholinoethoxy)propanohydrazide (VII).

#### REFERENCES

- [1] Mashkovskiy M. D. *M.; Novaya volna*, **2002**. T.1, P. 608, T.2, P. 539-540 (in Russ.).
- [2] Dyusebaeva M.A., Kalugin S.N., Akhmedova Sh.S. *Izvestiya NAN RK, ser. chem.* **2015**. №5. С. 149-154 (in Russ.).
- [3] Karpf M., Trussardi R.J. // *J. Org. Chem.*, **2001**, v. 66, p. 2044 (in Eng.).
- [4] Inaba T., Yamada Y., Abe H., Sagawa S., Cho H. // *J. Org. Chem.*, 2000, v. 65, p. 1623 (in Eng.).
- [5] Dryuk V.G., Karcev V.G., Voichevskaya M.A. *M. Bogorodskiipechatnic*, **1997**, P. 275 (in Russ.).
- [6] Karcev V.G., Dryuk V.G., Glushko L.P. *Chernogolovka*, **1992**, P.42 (in Russ.).

ӘОЖ:547.312

М.А. Дюсебаева, Ш. С.Ахмедова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

#### 2-МОРФОЛИНОЭТАНОЛДЫҢ ЖӘНЕ ОНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ

**Аннотация.** Соңғы жылдардың әдебиеттерінен алынған мәліметтерді талдау арқылы морфолин мен оның туындылары жақсы биологиялық активтілік көрсететіні анықталды. Бұл жұмыста әрі қарайғы зерттеулерде маңызды болып табылатын жаңа морфолин туындыларын алудың әдістемелері келтірілген. Морфолиннің этиленхлоргидринмен алкилденуі нәтижесінде 2-морфолиноэтанолдың (II) жоғары шығыммен (92%) синтезі жүргізілді. 2-Морфолиноэтанолдың (II) эпихлоргидринмен үшфторлы бор эфираты қатысында әрекеттесуінен 1-хлоро-3-(2-морфолиноэтоксипропан-2-ол (III) алынды. Қосылысты (III) сілтілік ортада дегидрохлорлаған кезде 4-(2-(оксиран-2-илметокси)этил)морфолин (IV) синтезделді. Осы қосылысты (IV) пиперидинмен алкилдеу нәтижесінде 1-(2-морфолиноэтоксипропан-2-ол (V) синтезделді. Синтезделген қосылыстардың құрылыстары ИК-, ПМР спектрлермен және элементтік анализ нәтижелерімен дәлелденді. Синтезделген қосылыстар әрі қарай биологиялық активтіліктерін зерттеуді қажет етеді.

**Түйін сөздер:** морфолин, пиперидин, алкилдеу реакциясы, аминспирттер, хлоргидринер, биологиялық активтілік.

М.А. Дюсебаева, Ш.С. Ахмедова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы

**СИНТЕЗ 2-МОРФОЛИНОЭТАНОЛА  
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

**Аннотация.** Анализ литературных данных за последние годы свидетельствует о том, что морфолин и его производные представляют значительный интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений. В настоящей работе приведены данные о методах синтеза и анализа новых производных морфолина, которые представляют интерес для дальнейших исследований. В результате реакции алкилирования этиленхлоргидрином морфолина осуществлен синтез 2-морфолиноэтанола (II) с довольно высоким выходом (92%). При взаимодействии 2-морфолиноэтанола (II) с эпихлоргидрином в присутствии эфира трифтористого бора 1-хлоро-3-(2-морфолиноэтокси)пропан-2-ола (III). Дегидрохлорирование соединения (III) в щелочной среде привело к 4-(2-(оксиран-2-илметокси)этил)морфолин (IV). А в результате алкилирования данного соединения (IV) пиперидином синтезирован 1-(2-морфолиноэтокси)-3-(пиперидин-1-ил)пропан-2-ол (V). Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК-, ПМР-спектров и данных элементного анализа. Синтезированные соединения представляют интерес для дальнейшего исследования биологической активности.

**Ключевые слова:** морфолин, пиперидин, реакция алкилирования, аминоспирты, хлоргидрины, биологическая активность.

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 68 – 72

**Zh.B. Rakhimberlinova, A.T. Takibayeva, G.A. Mustafina,  
S.K. Kabieva, A.K. Karilkhan**

Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan  
e-mail: [altynarai81@mail.ru](mailto:altynarai81@mail.ru)

**ELECTROCHEMICAL ACTIVATION OF THE SURFACE BURNT  
ROCKS AND INOCULATION OF CHLORIDE DERIVATIVE HUMIC ACIDS**

**Annotation.** The article presents studies of the grafting process of humic acids and their functional derivatives (and the chlorine- aminochlorine derivatives) on the modified surface of the burning rocks. Acidic and sorption properties of the grafted surfaces of humic composites are described with regard to heavy metal ions. It was found that burned rocks having with well-developed specific surface absorption, exchange and sorption capacity with respect to the metal ions, fluids and dissolved substances can serve as a good carrier for mounting on the surface of various compounds, with their modifications and the basis for the creation of effective sorbents.

**Keywords:** burned rocks, humic compounds, sorbents, chlorine-, amino chlorine humic acid.

ӘОЖ:662.642+661.418:093.8

**Ж.Б. Рахимберлинова, А.Т. Такибаева, Г.А. Мустафина,  
С.К. Кабиева, А.К. Карилхан**

Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қарағанды қ., Қазақстан

**КҮЙДІРІЛГЕН ЖЫНЫСТЫҢ БЕТТІК АУДАНЫН  
ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ АКТИВТЕНДІРУ ЖӘНЕ ГУМИН  
ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ ХЛОРТУЫНДЫЛАРЫН ЕНГІЗУ**

**Аннотация.** Мақалада күйдірілген жыныстың модификацияланған беттік ауданына гумин қышқылдары және олардың функционалды туындыларын (хлор және аминохлортуындыларын) енгізу процесстерін зерттеу жұмыстары келтірілген. Беттік ауданына енгізілген гуминді композиттердің ауыр металдар иондарына қатысты қышқылды және сорбциялық қасиеттері сипатталған. Күйдірілген жыныстың меншікті беттік ауданы жақсы жетілген және жұту, алмасу, сорбциялық қабілеттері металдар иондары, сұйықтықтар және еріген заттарға қарағанда жоғары болады, сонымен қатар модификациялауға және тиімді сорбенттердің түзілуіндегі беттік ауданға әртүрлі қосылыстарды бекіту үшін жақсы тасымалдаушы болып табылатындығы анықталды.

**Түйін сөздер:** күйдірілген жыныс, гумин қосылыстары, сорбенттер, хлор, аминохлоргумин қышқылы.

Гуминді сорбенттердің сапасын артырудағы тиімді әдістердің бірі оларға бейорганикалық қосылыстарды енгізу болып табылады. Бұл әдіс бойынша гуминді сорбенттердің сорбциялық қасиеттері артады, сонымен қатар механикалық беріктік және химиялық тұрақтылық береді [1-2].

Гумин қышқылдары және олардың функционалды туындыларын модификациялауға бейорганикалық материалдар қолданылады. Бейорганикалық табиғи қосылыстардың мол қоры, бағасының арзандығы, адсорбциялық, ионалмасу, фильтрлік қасиеттерінің жоғары болуы экономикалық тиімділігі мақсатты түрде қолдануға мүмкіндік береді. Қазіргі таңда бейорганикалық беттік ауданды гумин қышқылдары және олардың функционалды туындыларымен модификациялау тиімді қол жетімді сорбент алу жұмыстары жоқ [3-4].

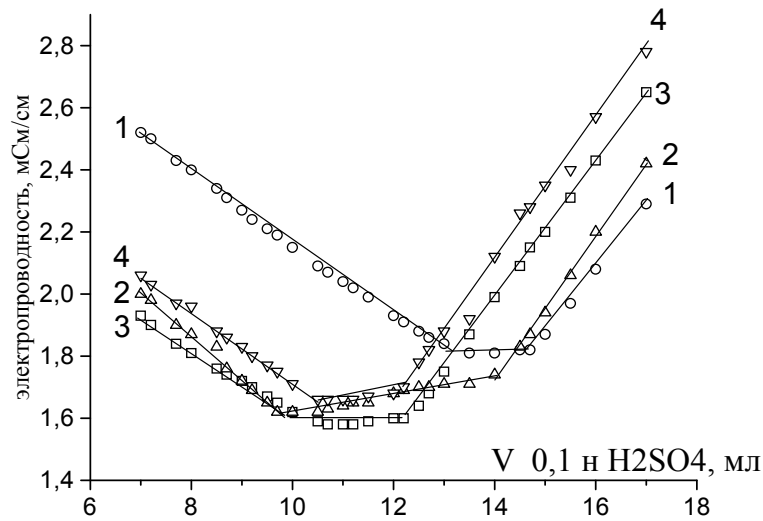
Жұмыстың мақсаты – хлор, аминоклорлы көмірдің бейорганикалық беттік ауданға тиімді модификаторларды іздеу және өңдеу, жаңа сорбенттердің қышқылды және сорбциялық сипаттамаларының ауыр металдар иондарына қатынасын зерттеу. Зерттеу үлгісі ретінде сұры тас тәрізді масса ОБФ қалдықтары (күйдірілген жыныстары) қолданылды. Жұмысқа 0-1,5 мм.өлшемді фракция пайдаланылды. Күйдірілген жыныс алюмосиликатты болып келеді. Олардың құрамына кремний оксиді, алюминий, темір, кальций, магний кіреді.

Рентгенофазалық талдау деректері бойынша алюмосиликаттарда кварц  $\text{SiO}_2$  (39,3%), каолинит  $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$  – 25,9%, альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  – 11,3%, кальцит  $\text{CaCO}_3$  – 1,2 %, мусковит  $2\text{M}_2$  (Ba, K) $\text{Al}_{12}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  – 21,6% болатындығы анықталды. Үйілген массасы  $1280 \text{ кг/м}^3$  құрайды.

Паспорттық деректері бойынша микрокеуек көлемі  $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ , кеуектілігі 55% құрайды, яғни зерттелетін жыныс құрылымы микрокеуекпен байытылған және оны сорбент ретінде пайдаланылуға болады. Күйдірілген жыныс химиялық инертті, рН 2.0 ден 7,0.диапазонында тұрақты. рН 8-9 асқанда жартылай ериді.

Күйдірілген жыныстың сулы суспензиясының электрлі химиялық активтендіруі сілті қатысуымен анодты бөлікті электролизерде жүргізілді. Активтендірілген беттік ауданға  $60^\circ\text{C}$  температурада гумин қышқылдары, хлор және аминоклортуындыларын қарқынды араластыра отырып қостық. Алынған үлгілердің қышқылдық қасиеттері кондуктометриялық титрлеу әдісімен зерттелді (1-сурет).

Титрлеу қисықтары бойынша сорбенттегі қышқылдық топтардың құрамы,  $[\text{NaOH}]_{\text{прив}}$  модификаторы және күйдірілген жыныстың активтендірілген беттік ауданына енгізілген  $[\text{Гум}]_{\text{енгізілген}}$  гумин қосылыстарының құрамы анықталды. Хлордың мөлшері анықталды. Тәжірибе бойынша алынған мәліметтер 1-кестеде көрсетілген.



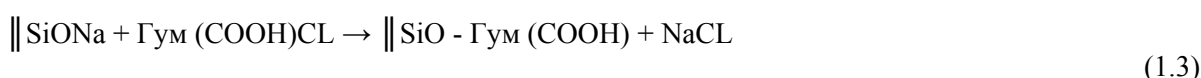
1-сурет – сорбенттерді күйдірілген жыныс және гумин қосылыстары негізінде кондуктометриялық титрлеу

1-кесте-Күйдірілген жыныстың беттік ауданының гумин қосылыстарымен активтендірілген электрохимиялық қасиеттері (КЖ:NaOH = 1:1, масс.ж.,  $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ н}$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 2а, 30 мин, КЖ : Гум = 5:1, масс.ч.)

Үлгі	Шығымы, %	$\Sigma\text{COOH}$ , мг-экв/г	$[\text{NaOH}]_{\text{прив}}$		$[\text{Гум}]_{\text{прив}}$		Cl, %
			мг-экв/г	%	мг-экв/г	%	
КЖ	-	0,6	-	-	-	-	-
КЖ + NaOH	66,8	1,4	2,1	8,4			
КЖ -NaOH + ГҚ	77,1	3,9	0	0	1,5	27	-
КЖ -NaOH+ ХУ	70,2	1,5	0,6	0,53	1,4	28	0,8
КЖ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ +ХУ	54,7	1,4	0,6	0,53	1,3	26	0,9

Тасымалдағыштың беттік ауданына қосылған натрий гидроксиді мөлшері 8,4% , беттік ауданына енгізілген гумин қосылымтарының мөлшері - 26-28%.

Күйдірілген жыныстың - модификацияланған беттік ауданына гуминді қосылыстарын енгізу алмаспалы натрий концентрациясының 2,1 дейін 0-0,6 % дейін және де сорбент құрамындағы хлордың мөлшері 5,0-ден 0,9% - ға төмендеуіне әкеледі. Беттік аудандағы гидроксилді енгізу сутектік байланыстар түзілуімен жүреді (1.1), сонымен қатар қуыстар мен арналарда кальций, магний, темір және басқа да металдар иондарының алюмосиликаттарының гуминді қосылыстарымен карбоксилат-иондарының комплекстері түзу әдістерімен жүріледі (1.2). Хлор гуминді туындылар натрий иондарымен хлорлы натрий түзіп әрекеттеседі (1.3):



Электролизі кезінде активтендірілген беттік ауданға хлорланған көмір (ХК) және аминоклоргуминқышқылы (АХГҚ) енгізілді.

Олардың сорбциялық қасиеттері зерттелді. Металдар иондарының сорбциясы комплексонометриялық және фотометриялық әдістермен анықталды.

Мәліметтер 2, 3- кестелерде көрсетілген.

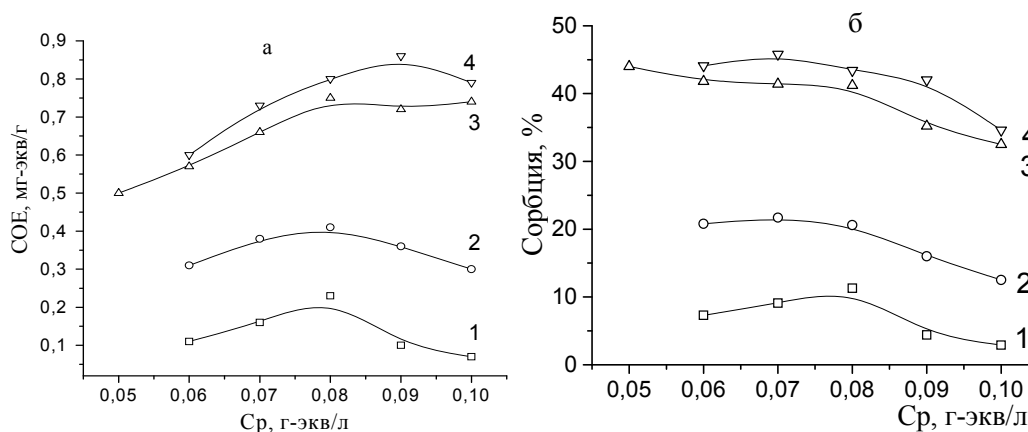
2-кесте - Күйдірілген жыныстың беттік ауданына енгізілген гуминді қосылыстарының статикалық алмасу сыйымдылығы (комплексонометриялық титрлеу, К:С=1:25)

[Me <sup>+2</sup> ], г-экв/л	Pb (II)		Pb (II)		Cu(II)		Cu (II)	
	КЖ-NaOH-АХГҚ		КЖ-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - ХК		КЖ-NaOH-ГҚ		КЖ-NaOH – ХК	
	СОЕ, мг- экв/г	α, %	СОЕ, мг- экв/г	α, %	СОЕ, мг- экв/г	α, %	СОЕ, мг-экв/г	α, %
0,05			0,50	44,0			-	-
0,06	0,60	44,1	0,57	41,8	0,11	7,3	0,31	20,8
0,07	0,73	45,8	0,66	41,4	0,16	9,1	0,38	21,7
0,08	0,80	43,4	0,75	41,2	0,23	11,3	0,41	20,6
0,09	0,86	42,0	0,72	35,2	0,10	4,4	0,36	16,0
0,10	0,79	34,6	0,74	32,5	0,07	2,9	0,30	12,5

Сорбенттер СОЕ активатордың және гуминқосылыстарының табиғатына байланысты, металл тұздары ерітінділерінің концентрациясы -0,07-0,86 мг-экв/г шегінде ауытқиды (2-кесте). Олардың сорбциялық мөлшері 50%-дан аспайды. Бастапқы гумин туындыларының сорбциялық қасиеттерінің нәтижелері салыстырылды.

Хлортуындыларының металл иондарының сорбциялануы аминоклоргумин–туындыларына қарағанда аз, гуминді қышқылдардан артығырақ. ГҚ-ды жүйенің сорбциялық төмендігі электролиз кезіндегі гумин қышқылдарының полимерлік тізбектің деструкциясына негізделген.

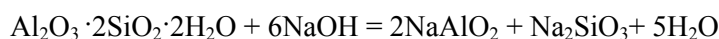
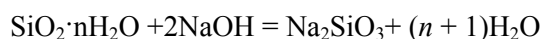
Сорбцияның фотометриялық анықтау нәтижелері 3-кестеде келтірілген.



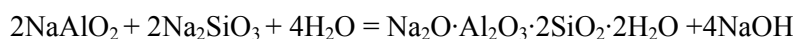
Мыс иондары: КЖ – NaOH – ГҚ (1), КЖ – NaOH – ШРХУ (2);  
Қорғасын иондары: КЖ - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – ШРХУ (3), КЖ – NaOH – АХГК (4)

2-сурет - металл иондарының гуминоминеральды сорбенттермен сорбциялану изотермалары

Күйдірілген жыныстың сілтілік ерітіндідегі электролизі кезінде натрий силикаттары және алюминаттарын түзе жүретін ішінара еру құбылысы жүріледі.

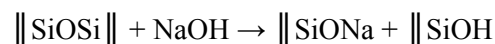


Одан әрі алюминатты және силикат-иондардың поликонденсациялануы беттік ауданда гидроалюмосиликатты құрылымдардың коллоидтық алыптасуына әкеледі:

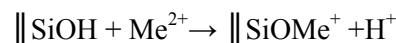
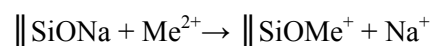


Олар беттік-активті жоғары дисперсті фаза түзе отырып беттік ауданда тұнады.

Беттік аудандағы гидроксидтер немесе силоксанды топтардың сілтімен әрекеттесу схемасы:



Ион алмасу реакцияларына қабілетті активті орталықтар:



3-кесте – Гуминтуындыларының сорбциялануын фотоколориметриялық анықтау (мыс (II) тұздары, Т:Ж = 1:200)

[Me <sup>2+</sup> ], г-экв/л	Мыс иондары Cu (II)			
	ХК		АХУ	
	COE <sub>2</sub> , мг-экв/г	α, %	COE <sub>2</sub> , мг-экв/г	α, %
0,0075	0,4	26,7	-	-
0,0150	0,4	13,3	-	-
0,0300	0,5	6,7	-	-
0,0600	0,1	1,0	0,8	6,7

Алынған сорбенттердің "Сорботметр-М" аспабында, 77К температурада азот буының – адсорбциясы бойынша анықталған меншікті беттік ауданы 20 м<sup>2</sup>/г.

Күйдірілген жыныстың қышқылдық және сорбциялық қасиеттері анықталды. Қышқылды топтардың қосындысы 1,4 мг-экв/г, кез келген металл тұздары концентрациясы үшін ауыр металдардың иондарының статикалық алмасу сыйымдылығы 0,4 мг-экв/г- аспаған. Сорбция мөлшері 20-30% құрады.

Күйдірілген жыныстың меншікті беттік ауданы жақсы жетілген және жұту, алмасу, сорбциялық қабілеттері металдар иондары, сұйықтықтар және еріген заттарға қарағанда жоғары болады, сонымен қатар модификациялауға және тиімді сорбенттердің түзілуіндегі беттік ауданға әртүрлі қосылыстарды бекіту үшін жақсы тасымалдаушы болып табылады.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Тарасевич Ю.И. Природные, модифицированные и полусинтетические сорбенты в процессе очистки воды // Химия и технология воды. -1994. - Т.16, №6. – С. 626-640.
- [2] Гельфмай М.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В. Адсорбция ионов меди (II), кадмия и свинца на минеральном сорбенте, модифицированном растворами щелочи //Химическая промышленность. – 2002- № 2. - С. 20-25.
- [3] Тимофеева С.С., Лыкова О.В., Кухарев Б.Ф. Использование химически модифицированных сорбентов для извлечения металлов из сточных вод. // Химия и технология воды. - 1990. – Т.12, № 6. - С.505-508.
- [4] Гельфмай М.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В., Мандзий И.Р. Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного сорбента на основе алюмосиликатного сырья // Химическая промышленность.- 2002.- №8. - С. 50-56.
- [5] Абдыгалимова С.Ш., Дюсембаева С.Е., Мустафина Г.А., Рахимберлинова Ж.Б. Оценка возможности очистки сточных вод от ионов меди и никеля модифицированным сорбентом //IVМежд. конф. «Инновационные разработки области добычи и производства цветных и благородных металлов». – Усть-Каменогорск, 2007. - С.9-10.

#### REFERENCES

- [1] Tarasevich Yu.I. *Chemistry and technology of aqua*, **1994**, 16, 6, 626-640. (in Russ.).
- [2] Gel'fman M.I., Tarasov Yu.I., Shevchenko T. *Chemical industry*, **2002**, 2, 20-25. (in Russ.).
- [3] Timofeeva S.S., Lykova O.V., Kuharev B.F. *Chemistry and technology of aqua*, **1990**, 12, 6, 505-508. (in Russ.).
- [4] Gel'fman M.I., Tarasov Yu.I., Shevchenko T.V., Mandziy I.R. *Chemical industry*. - **2002**, 8, 50-56. (in Russ.).
- [5] Abdygalimova S.S., Dyusembaeva S.E., Mustafina G.A., Rakhimberlinova Zh.B. IV International Conference «Innovative development of mining and production of base and precious metals». Ust-Kamenogorsk, 2007, 9-10. (in Russ.).

**Ж.Б. Рахимберлинова, А.Т. Такибаева,  
Г.А. Мустафина, С.К. Кабиева, А.К. Карилхан**

Карагандинский государственный технический университет, г. Караганды, Казахстан

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГОРЕЛОЙ ПОРОДЫ И ПРИВИВКА ХЛОПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

**Аннотация.** В статье приведены исследования процесса прививки гуминовых кислот и их функциональных производных (хлор- и аминоклорпроизводных) на модифицированные поверхности горелой породы. Охарактеризованы кислотные и сорбционные свойства привитых поверхностей гуминовых комплексов по отношению к ионам тяжелых металлов. Установлено, что горелая порода, имея достаточно развитую удельную поверхность, поглощательную, обменную и сорбционную способности по отношению к ионам металлов, жидкостям и растворенным веществам, может служить хорошим носителем для закрепления на поверхности различных соединений при их модификации и основой для создания эффективных сорбентов.

**Ключевые слова:** горелая порода, гуминовые соединения, сорбенты, хлор-, аминоклоргуминовая кислота.



## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 73 – 78

УДК 541.135.7/.88

G.T.Sarbayeva, A.B.Bayeshov, M.M.Matenova,  
K.T.Sarbayeva, U.A. Abduvaliyeva, E.Zh.Tuleshova

**DISSOLUTION OF THALLIUM ELECTRODES  
IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION AT POLARIZATION  
INDUSTRIAL ALTERNATING CURRENT**

**Annotation.** This paper presents results of a study of the electrochemical behavior of electrodes of thallium in hydrochloric acid solutions when polarization by industrial alternating current with a frequency of 50 Hz. It is investigated the effect of current density and electrolyte concentration on the electrochemical behavior of thallium. It is shown that the metal dissolves and formed chloride of thallium (I) in high yields by the current during electrolysis. At polarization the thallium electrodes by alternating current at a current density of 6000 A/m<sup>2</sup> to 16000 A/m<sup>2</sup> in a solution of hydrochloric acid, it is shown that the current efficiency dissolving of thallium to form chloride of thallium (I) increases from 28.24% to 60.6%. At current densities above 16,000 A/m<sup>2</sup> passing of electrolysis is hampered due to the overheating of the electrodes. The dissolution of thallium electrodes was investigated at concentrations of 2.0-10.0 N HCl and it is shown that with increasing concentrations of hydrochloric acid, the current efficiency of ion formation thallium (I) is increased to 60.6%. It should be noted that the protective film of thallium formed on its surface prevents anodic dissolution, but we first set that under the action of alternating current in an acidic medium thallium dissolves with the formation of compounds of thallium.

**Key words:** alternating current, thallium, polarization, hydrochloric acid, electrochemical dissolution, current density, electrolysis

Г.Т.Сарбаева<sup>1</sup>, Ә.Б.Башов<sup>2</sup>, М.М.Матенова<sup>1</sup>,  
Қ.Т.Сарбаева<sup>1</sup>, У.А.Абдувалиева<sup>2</sup>, Э.Ж.Тулешова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан қ.);

<sup>2</sup> («Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

**ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН  
ТАЛЛИЙ ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ ТҰЗ ҚЫШҚЫЛЫ  
ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЕРУІ**

**Аннотация.** Ұсынылып отырған жұмыста жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған таллий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиетін зерттеу нәтижелері келтірілді. Таллийдің электрохимиялық қасиетіне ток тығыздығының, HCl концентрациясының әсері анықталды. Электролиз кезінде таллий (I) хлоридінің жоғары ток бойынша шығыммен түзілетіндігі анықталды. Тұз қышқылы ерітіндісінде таллий электродтарын айнымалы токпен 6000 А/м<sup>2</sup> және 16000 А/м<sup>2</sup> аралықтағы ток тығыздықтарында поляризациялаған кезде, таллий (I) хлорид түзе еруінің ток бойынша шығымы 28,24 % -дан 60,6 %-ға дейін артатындығы көрсетілді. Ал, 16000 А/м<sup>2</sup>-тан жоғары ток тығыздықтарында электродтардың қызып кетуіне байланысты электролиз процесінің жүруінің қиындайтындығы анықталды. Таллий электродтарының еруі тұз қышқылының концентрациясының 2,0-10,0 н. аралығында зерттеліп, қышқыл мөлшерінің жоғарылауымен таллий (I) иондарының ток бойынша түзілу шығымы да 60,6%-ға дейін өсетіндігі көрсетілді. Айта кету керек, әдеттегі жағдайда таллийдің бетіндегі қорғаныштық қабаты оның еруін қиындатса, ал біз алғаш рет айнымалы ток қатысында таллийдің қышқылды ортада өзінің тиісті қосылыстарын түзе ерітіндігі анықталды.

**Кілтті сөздер:** айнымалы ток, таллий, поляризация, тұз қышқылы, электрохимиялық еру, ток тығыздығы, электролиз.

Көптеген сирек металдардың химиялық, электрохимиялық қасиеттері жете зерттелмеген. Солардың бірі – таллий. Таллий шашыранды сирек металдар қатарына жататын техникалық маңызы бар элемент [1-3]. Металдық таллий мен оның тұздары, құймалары және қосылыстары электротехника мен радиотехника салаларында, химиялық өндірісте, медицинада кеңінен қолданылады. Таллийдің сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттерін зерттеу үлкен қызығушылықтар туғызуды.

Таллийдің химиялық және электрохимиялық қасиеті көбінесе III Б тобына жататын сирек металдардың (Al, In, Ga) қасиеттерінен айтарлықтай ерекшеліктері бар. Оның үстіне таллийдің электрохимиялық қасиеті өте аз зерттелінген.

[1-4] еңбектерде таллийдің электрохимиялық қасиетін зерттеп оның бетінің оксидті қабатпен қапталып қалуына байланысты пассивтелуге бейім екендігі туралы мәліметтер келтірілген және таллийдің электрохимиялық қасиетіндегі бірқатар ерекшеліктеріне тоқталған. Авторлар таллийдің және оның иондарының тотықсыздандыру және анодты тотықтыру процестерін зерттей келе, бұл процестердің кинетикасы мен механизмі бірқатар факторларға тәуелді екенін және айтарлықтай ерекшеліктері бар екендігін көрсетті.

Анодты поляризацияланған таллийдің әлсіз сілтілік ортада таллий иондарын түзе еритіндігі көрсетілген. Егер электрод потенциалын өте оң мәндерге жоғарылататын болса, онда ерімейтін таллий гидроксидінің қорғаныштық қабатының түзілуіне байланысты металл пассивтенетіндігі анықталған.

Мачу мен Кэйри [5-7] таллий электродының HCl немесе NaCl ерітінділерінде пассивтену екі кезеңмен жүзеге асатынын көрсеткен. Олардың көрсетуі бойынша таллий иондары пассивтенудің бірінші фазасында түзіліп, екінші фазада таллий тұзына айналатынын, ал HClO<sub>4</sub> және Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ерітінділерінде пассивтену процесі бір сатыда өтетінін байқаған.

Таллийдің анодты қасиеттерін алғаш зерттеу, таллийлі аккумуляторлар жасай бастағаннан басталады [6]. Сондықтан, бұл жұмыста таллийдің Tl<sup>+</sup>/Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ред-окс - системасына басты назар аударылған. Зерттеу нәтижелері, Tl/Tl<sup>+</sup> бұл системаға жауап беретін потенциалдар аумағындағы анодты токтар, қышқылдық ортаға қарағанда сілтілік ортада төмен болады.

Кейінгі зерттеулерде [7, 8] таллийдің бір валентті ионға дейін тотығуы стационарлы электродтарға орташа кернеу E мәндерінде поляризациялық қисыққа арналған Тафель тендеуіндегі „b“ - 60 мВ-ке тең екендігі анықталды. Бұл, бұл кезде концентрациялық поляризация орын алатынын дәлелдейді. Мұнда потенциал (E) мәні өскен сайын „b“ мәні де жоғарылайтыны байқалады, бұл тұз және гидроксид қабаттарының пассивтенуімен байланысты.

Таллийдің анодты тотығуы [9-11] жұмыстарында зерттелген. Авторлардың көзқарасы бойынша таллийдің анодты еруі екі сатымен жүреді және оның екінші стадиясы – шектеуші болып табылады:

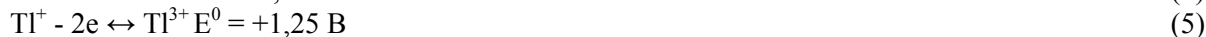


[10, 11] жұмыстардың авторлары электродты реакцияның жылдамдығы  $Tl \rightarrow Tl_{\text{ақ}}^{+} + e$  процесімен анықталатынын және электролит компоненттері заряд ауысуға қатыспайтынын көрсетеді.

Жалпы, таллийдің сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттері туралы жүргізілген зерттеу жұмыстарына жасалған әдебиеттік шолу олардың стационарлы ток қатысында жүргізілгенін көрсетеді және теориялық мәліметтерді толықтыруды қажет етеді.

Осыған орай біздің жүргізген жұмысымыздың мақсаты – айнымалы токпен поляризацияланған таллий электродының электрохимиялық еру заңдылықтарын тұз қышқылды ортада әртүрлі параметрлерге тәуелді қарастырып, Tl (I) хлоридін алу болып табылады.

Химиялық қосылыстарында таллий I және III валенттілік көрсетеді. Оның сулы ерітіндідегі стандартты электродтық потенциалы мынадай мәндерге ие:



Таллий бір мезгілде екі түрлі тотығу дәрежесінде кездесетін қосылыстар түзе алады, дегенмен оның бір валентті қосылыстары сулы ерітіндіде тұрақты. Сондықтан, таллийдің электрохимиялық қасиетін жиілігі 50 Гц өндірістік жиіліктегі айнымалы ток қатысында алғаш рет тұз қышқылы ерітіндісінде поляризациялау арқылы оның еру механизмі зерттелді және оның бір валентті қосылыс түзе ерітіндігі анықталды.

Таллий (I) иондарын қасиеті бойынша күмістің аналитикалық топшасына жатқызуға болады, өйткені оның хлоридінің судағы ерігіштігі төмен. Осыған байланысты таллий концентрлі немесе аса қанық тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы ток қатысынсыз ерімейді, себебі оның бетінде қорғаныштық қабат  $PbCl_2$  түзіледі.

Айнымалы ток қатысында сұйытылған тұз қышқылы ерітіндісінде  $PbCl_2$  (I) хлориді ақ түсті тұнба түрінде түзіледі. Түзілген  $PbCl_2$  тұзы бөлме температурасындағы суда (0,3г/100 г су) және сұйытылған қышқылдарда нашар ериді, ал ыстық суда оның ерігіштігі артады (100<sup>0</sup>С - 1,97 г/100г).

Тұз қышқылы ерітіндісінде (2,0-10н.) таллий электродтарын жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда таллий электродтарының еруіне - айнымалы ток тығыздығы мен қышқыл концентрациясының әсері зерттелінді.

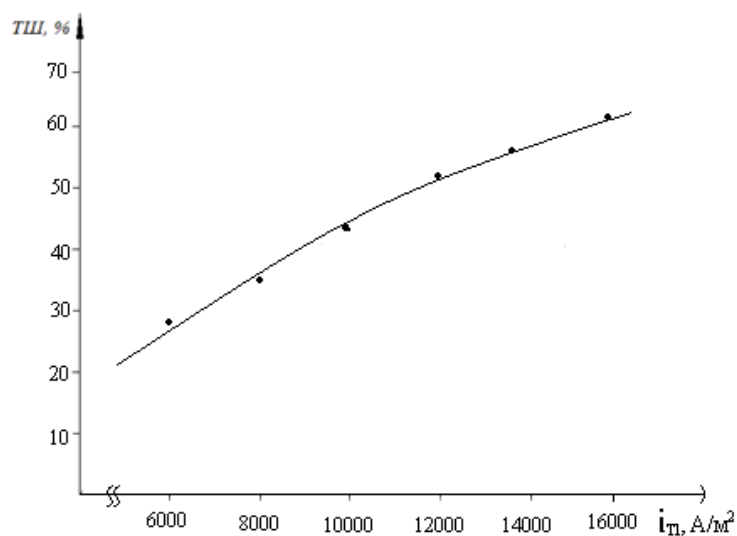
Алдын-ала жүргізген зерттеулеріміз айнымалы токтың анодтық жартылай периодтарында таллий электроды (3) реакция бойынша өз иондарын түзе ери алады [12]. Ал айнымалы токтың катодтық жартылай периодында таллий электродтарының бетінде сутегі иондары тотықсызданып сутегі газының түзілетіндігін көрсетеді:



Біздің жүргізген зерттеу жұмыстарымыздың нәтижелері де, оптимальді жағдайда анодтық жартылай периодта таллий электродтарының бетінде негізінен бір валентті иондарының, ал катодтық жартылай периодта сутегі газының түзілу реакциялары жүретіндігін көрсетіп отыр.

Электролиз кезінде тұз қышқылы ерітіндісінде таллий (I) иондарының түзілуіне электродтардағы ток тығыздығының әсері 6000-16000  $A/m^2$  аралығында зерттелді (сурет 1). Төменгі ток тығыздықтарында ерімейтіндігі анықталды.

Тұз қышқылы ерітіндісінде таллий электродтарын айнымалы токпен поляризациялаған кезде, таллий (I) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы ток тығыздығының өсуіне тәуелді біршама жоғарылайды. Мысалы, 6000  $A/m^2$  кезінде 28,24% құрайды. Ток тығыздығын 16000  $A/m^2$  дейін жоғарылатқан кезде ток бойынша шығым - 60,6%-ға дейін жетті. Айнымалы ток тығыздығының мәні артқан сайын, айнымалы токтың анодтық жартылай периодында электрод бетінде тотық қабатының түзілу процесінің жылдамдығы төмендеп, нәтижесінде таллийдің (I) хлорид түзе еруінің ток бойынша шығымы артады.



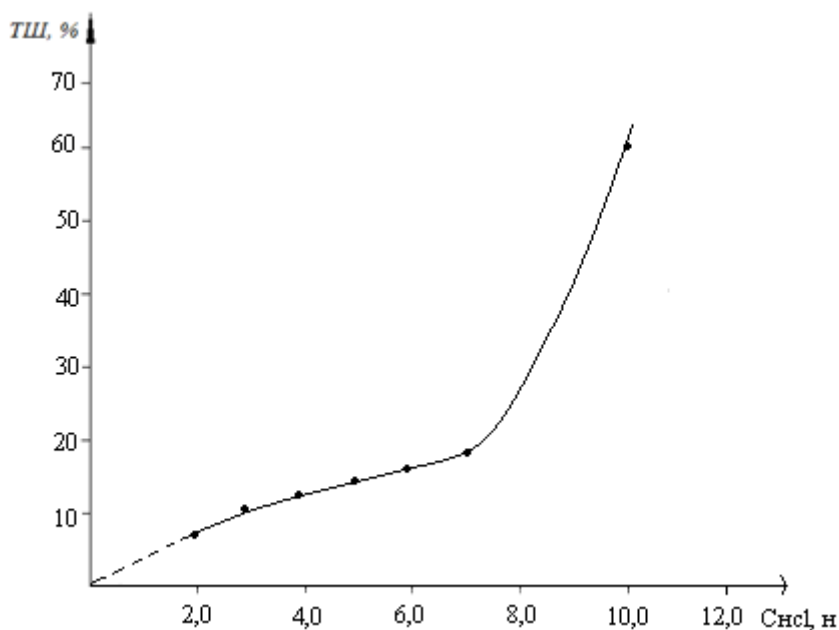
Сурет 1 - Таллий (I) иондарының ток бойынша түзілу шығымына электродтардағы айнымалы ток тығыздығының әсері:  $C_{HCl}=10н$ ;  $\tau=0,5$  сағ;  $t=20^0$  С

Дегенмен, өте жоғары ток тығыздықтарында ( $16000 \text{ А/м}^2$  жоғары) электродтардың қызып кетуінен электролиз процесінің жүруі қиындайды.

Электродтарды айнымалы токпен поляризациялау кезінде таллий электродтарының еруі электролиттің 2,0-10н. концентрациясы аралығында зерттелді. Тұз қышқылының жоғары концентрациялары таллий (I) хлоридінің түзілуіне айтарлықтай әсерін тигізеді. Мысалы, тұз қышқылының бастапқы концентрациясы 2,0н. кезінде таллийдің (I) иондарының ток бойынша түзілу шығымы – 8,24% болса, 10 н. ерітіндісінде - 60,6% құрайды (сурет 2).

Жоғары концентрлі тұз қышқылы ерітінділерінде таллий электродтарының ток бойынша еру шығымының жоғарылауын, біріншіден, қышқыл ерітіндісіндегі хлорид және сутегі иондарының активтілігінің жоғарылауымен түсіндіруге болады. Бұл кезде ерітіндідегі хлорид-иондары металдың кристалдық торын қарқынды бұзады. Айнымалы токтың анодтық жартылай периодында түзілген  $\text{Pb}^+$  иондары  $\text{Cl}^-$  иондарымен жеңіл байланысып қосылыс түзе алады. Ал екіншіден, қышқыл концентрациясының артуы металл бетінде тотық қабатының түзілуіне мүмкіндік бермейді, осыдан қорғаныш қабатынан арылған теріс потенциалды металл, сутегі иондарымен оңай әрекеттесіп, өз иондарын түзе қарқынды ериді.

Сирек металдар қатарына жататын таллийдің сулы ерітіндідегі электрохимиялық қасиеті әлі жете зерттелмеген [13]. Қазіргі кезде сирек кездесетін ауыр металдардың қасиетін электрохимиялық жолмен зерттеуге көп көңіл бөлінуде [14-20]. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған таллийдің электрохимиялық қасиеттері жөнінде жаңа мәліметтердің алынуы жұмыстың теориялық және практикалық құндылығын көрсетеді.



Сурет 2 - Таллий (I) иондарының ток бойынша түзілу шығымына тұз қышқылы концентрациясының әсері:  
 $i = 16000 \text{ А/м}^2$ ;  $\tau = 0,5 \text{ сағ}$ ;  $t = 20^{\circ} \text{ C}$

Біздің жүргізген зерттеу жұмыстарымыздың нәтижелері өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы таллийдің (I) хлоридті қосылысын алудың жаңа технологиясын жасауға болатындығын көрсетеді.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Химия и технология редких и рассеянных элементов, Под ред. К.А. Большакова, Учебное пособие для вузов. Часть I, М.Высш. школа, 1976, - 368 с.
- [2] Сонгина О.А. Редкие металлы, Металлургия, Москва, 1964. – 568 с.
- [3] Химия редких и рассеянных элементов / Под.ред. Большакова К.А. М.Высш. школа, 1965, - 348 с.

- [4] Twidwell L.C., Williams-Beam C. Potential Technologies for Removing Thallium from Mine and Process wastewater. An Abbreviated Annotation of the Literature // The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. – 2002. –Vol.2, №1. –P.3-10.
- [5] Pourbaix Marcel. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. – Cebelcor; Brussels: Pergaman Press, 1966. -645 p.
- [6] Jonas L. Electrochemical behavior of thallium // Z.Electrochem. -1903.-Bd 9. –S. 523.
- [7] Muller-Mulhaisen W.J. Electrochemical behavior of thallium in aqueous solutions// Z.Electrochem. -1909. –Bd 15. – S.696.
- [8] Коен Л., Слайтерс М. и др. Адсорбция индия и таллия из соответствующих амальгам на границе раздела амальгамы с 1 М водным раствором  $\text{NaClO}_4$  // Электрохимия. -1995. –Т.31, №8. –С. 802-812.
- [9] Козина С.А. Инверсионная вольтамперометрия таллия на ртутном пленочном электроде // Журн.анал.хим. - 2003. –Т.58, №10. –С.1067-1071.
- [10] James W.J., Aragon P.J., Johnson J.W. Electrochemical behavior of thallium in aqueous solutions// J.Less – Common Metals. -1970. –Vol.22. –P.341.
- [11] Манапова Л.З., Файзулин Ф.Ф., Кузовенко С.В. Исследование механизма анодного растворения индия и таллия в растворах КОН релаксационными методами // Электрохимия. 1974. -Т.10, С.289.
- [12] Матенова М.М., Сарбаева Г.Т. Айнымалы токпен поляризацияланған таллий электродтарының түз қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті. Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференция материалдары «Білім, ғылым және өндірісті интеграциялау концепциясы – 2». – Шымкент, 2016. 251-253 б.
- [13] Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. – Москва: Химия, 1966.
- [14] Усипбекова Е.Ж. Электрохимическое поведение таллия в различных электролитах // Вестник КазНУ Серия химическая 2014 74- том, №2, 47 – 52
- [15] Усипбекова Е.Ж. Электрохимическое рафинирование таллия в нейтральной среде // Известия НАН РК.Серия химии и технологии 2014 408- том, №5, 64 - 69 с.
- [16] Сейлханова Г.А. Voltammetry of thallium in various electrolyteselectroacross// Conference, FCT-UNL , September 11-12. – Portugal. – 2014. // Материалы международной конференции 2014 1- том, №1, 51 - 52 с.
- [17] Баешов А., Абижанова Д. Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение индия в растворе хлорида натрия при поляризации нестационарными токами //Известия НАН РК, 2009, № 1, с.13-16
- [18] Баешов А., Абижанова Д.А. Стационарлы емес токпен поляризацияланған индийдің күкірт қышқылындағы электрохимиялық қасиеті // Тезисы докладов второго международного конгресса студентов и молодых ученых «Мир науки», Алматы, 2008, с.58-59
- [19] Баешов А., Абижанова Д. Журинов М.Ж. Изучение электрохимического поведения индия в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током Известия НАН РК, серия химическая, №5, 2007, с.23-27
- [20] Сейлханова Г.А., Курбатов А.П., Березовский А.В., Усипбекова Е.Ж., Наурызбаев М.К. Особенности электрохимического осаждения и растворения оксида таллия (III) Известия НАН РК 2016 5, 200-205.

## REFERENCES

- [1] Bol'shakov K.A. Chemistry and technology of rare and trace elements, *M. Vyssh. shkola*, I, **1976**, - 368 p (in Russ).
- [2] Songina O.A. Rare metals, *Moskva: Metallurgija*, **1964**. – 568 p. (in Russ).
- [3] Bol'shakov K.A. Chemistry of rare and trace elements. *M. Vyssh. shkola*, **1965**, - 348 p. (in Russ).
- [4] Twidwell L.C., Williams-Beam C. The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection. **2002**, 2, 1, P.3-10 (in Eng).
- [5] Pourbaix Marcel. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. *Cebelcor, Brussels: Pergaman Press*, **1966**. 645 p. (in Eng)
- [6] Jonas L. Z. Electrochem. **1903**, 9. P. 523. (in Eng)
- [7] Muller-Mulhaisen W.J. Z.Electrochem. **1909**, 15. P.696. (in Eng)
- [8] Koen L., Slajters M. and others. Electrochemistry. **1995**. 31, 8. P. 802-812. (in Russ).
- [9] Kozina S.A. Journal of Analytical Chemistry. **2003**. 58, 10. P.1067-1071. (in Russ).
- [10] James W.J., Aragon P.J., Johnson J.W. J.Less-Common Metals. **1970**. 22. P.341. (in Eng)
- [11] Manapova L.Z., Fajzulin F.F., Kuzovenko S.V. Electrochemistry. **1974**. 10. P.289. (in Russ).
- [12] Matenova M.M., Sarbaeva G.T. International scientific-practical conference "Education, science and the concept of integration of production - 2". *Shymkent*, **2016**. P.251-253.( in Kaz)
- [13] Busev A.I., Tipcova V.G., Ivanov V.M. Practical guidance on the analytical chemistry of rare elements. *Moskva: Himija*, **1966**. P.251-253. (in Russ).

- [14] Usipbekova E.Zh. Bulletin of National Academy of Sciences RK. **2014**, 74, 2, 47 – 52 p. (in Russ).
- [15] Usipbekova E.Zh. News of National Academy of Sciences RK. Seriya Chemistry and Technology. **2014**, 408, 5, 64 - 69 p. (in Russ).
- [16] Sejlhanova G.A. Proceedings of International Conference. *Portugal*. September 11-12. **2014**, 1, 1, 51 - 52 p. (in Eng)
- [17] Baeshov A., Abizhanova D. Zhurinov M.Zh. News of National Academy of Sciences RK, **2009**, 1, P.13-16. (in Russ).
- [18] Baeshov A., Abizhanova D.A. Abstracts of the second international congress of students and young scientists "World of Science", Almaty, **2008**, p.58-59.(in Kaz)
- [19] Baeshov A., Abizhanova D. Zhurinov M.Zh. News of National Academy of Sciences RK, 5, **2007**, P.23-27 (in Russ).
- [20] Sejlhanova G.A., Kurbatov A.P., Berezovskij A.V., Usipbekova E.Zh., Nauryzbaev M.K. News of National Academy of Sciences RK. **2016**, 5, P. 200-205 (in Russ).

**Г.Т.Сарбаева, А.Б.Башов, М.М.Матенова,  
К.Т.Сарбаева, У.А.Абдувалиева, Э.Ж.Тулешова**

**РАСТВОРЕНИЕ ТАЛЛИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ  
В СОЛЯНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ  
ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ**

**Аннотация.** В предлагаемой работе приведены результаты исследования электрохимического поведения таллиевых электродов в солянокислых растворах при поляризации промышленным переменным током с частотой 50 Гц. Исследовано влияние плотности тока и концентрации электролита на электрохимическое поведение таллия. Показано, что во время электролиза металл растворяется с образованием хлорида таллия (I) с высокими выходами по току. При поляризации таллиевых электродов переменным током при плотностях тока от 6000 А/м<sup>2</sup> до 16000 А/м<sup>2</sup> в растворе соляной кислоты, показано, что выход по току его растворения с образованием хлорида (I) таллия увеличивается с 28,24 % до 60,6 %. При плотностях тока выше 16000 А/м<sup>2</sup> протекание электролиза затрудняется вследствие перегрева электродов. Растворение таллиевых электродов исследовано при концентрациях HCl 2,0-10,0 н. и показано, что с увеличением концентрации соляной кислоты выход по току образования ионов таллия (I) увеличивается до 60,6%. Следует отметить, что анодному растворению таллия препятствует защитная пленка образующаяся на ее поверхности, но нами впервые установлено, что под действием переменного тока в кислой среде таллий растворяется с формированием соответствующих соединений.

**Ключевые слова:** переменный ток, таллий, поляризация, соляная кислота, электрохимическое растворение, плотность тока, электролиз.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 79 – 82

A.T. Takibayeva, M.K. Ibraev, Zh.BRakhimberlinova,  
S.K. Kabieva, N.Zh. Balpanova, B. Akimbekova

Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan  
e-mail: [altynarai81@mail.ru](mailto:altynarai81@mail.ru)

## SYNTHESIS AND STUDY OF STRUCTURE OF VINYLOXYETHYLAMIDES OF THE $\beta$ -PROPIONIC ACID

**Annotation.** The article presents data on the study on the synthesis and it was detailed interpreted vinyloxyethylamides of  $\beta$ -propionic acid. It is found that 2-vinyloxyethylamide of  $\beta$ -morpholinopropionic acid (3) exhibits fungicidal activity. Inhibition of fungal growth of *Fusarium oxysporum* and *Botrytis cinerea* is 58-65%, 62-65%. The synthesized compounds (3-7) are oily substances, and the compound (7) - a white crystalline substance, well soluble in polar organic solvents. The paper pays much attention to the description of the structure of the proof of the test class of derivatives of monoethanolamine vinyl ether, their possible stereochemical structure using modern physical and chemical methods.

**Keywords:** viniloksietilamids, acylation, cytosine, isonicotinic acid hydrazide

ӘОЖ: 547.94:547.491.4

A.T. Такибаева, М.К. Ибраев, Ж.Б. Рахимберлинова,  
С.К. Кабиева, Н.Ж. Балпанова, Б. Акимбекова

Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қарағанды қ., Қазақстан

## $\beta$ -ПРОПИОН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ВНИЛОКСИЭТИЛАМИДТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ МЕН ҚҰРЫЛЫСЫНЫҢ ЗЕРТТЕУІ

**Аннотация.** Мақалада  $\beta$ -пропион қышқылының винилоксиэтиламидтері зерттеліп зерттелген және синтездеу барысындағы мәліметтер келтірілген.  $\beta$ -морфолинопропион қышқылының 2-винилоксиэтиламиді (3) фунгицидті белсенділік көрсететіні анықталды. *Fusarium oxysporum* және *Botrytis cinerea* зерттерінің өсуін басу 58-65%, 62-65% құрайды. Синтезделген қосылыстар (3-7) май тәрізді заттар болып табылады, ал қосылыс (7) – полярлы органикалық еріткіштерде жақсы еритін ақ кристалды зат. Жұмыста зерттелуші моноэтаноламиннің винилді эфирі туындыларының құрылысының дәлелдемелерін, заманауи физикалық-химиялық зерттеу әдістерін қолдану арқылы олардың ықтимал стереохимиялық құрамын сипаттауға басты назар аударылады.

**Түйінсөздер:** винилоксиэтиламидтер, ацилдеу, цитизин, изоникотин қышқылының гидразиді.

**Кіріспе.** Органикалық молекулалардың реакциялық қабілеттілігін зерттеу, реакциялардың стерео және региоселективті жүруін анықтау қазіргі заманғы органикалық синтездің маңызды іргелі мәселелерінің бірі болып табылады. Қосылыстардың реакциялық қабілеттілігі мен биологиялық қасиеттеріне молекулалардың белсенді орталықтарына тікелей жақын орналасқан орынбасушылардың табиғаты әсер ететіні белгілі [1-4].

Моноэтаноламиннің винилді эфирінің туындыларын анальгетикалық, психотропты және радиоқорғағыш қасиеттеріне ие заттар синтезіне қажетті аралық қосылыстар ретінде пайдаланады

[5-7]. Физиологиялық белсенділігін зерттеу кезінде винилді эфир туындылары гипотензивті және спазмолитикалық әсер беретіні анықталды [8, 9].

Зерттеу жұмысының мақсаты – синтез,  $\beta$ -пропион қышқылының винилоксиэтиламиндерінің фунгицидті белсенділігі мен құрылысын зерттеу.

Тәжірибелік бөлім. Балку температурасы Voetius құрылысында (погрешность измерений  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) анықталды. ИҚ спектрі KBr таблеткаларында AVATAR-320 (NICOLET) спектрофотометрінде түсірілді. ЯМР спектрі жиілігі 500 МГц DRX-500c спектрофотометрінде түсірілді, ішкі стандарты – ТМС. Реакцияның жүру барысы мен алынған қосылыстардың тазалығын бақылауды жұқа кабатты хроматография әдісімен изопропил спирті-аммиак-су (7:2:1) жүйесінде Silufol UV-254 пластинкаларын қолдану арқылы жүзеге асырды. Пластинкаларды йод буыменөңдейді.

$\beta$ -морфолинопропион қышқылының 2-винилоксиэтиламинді (3) 1,41 г (0,01 моль) N-акрилоилэтанолламиннің винилді эфирі ерітіндісіне бөлме температурасында 15 мл этил спиртінде ерітілген 0,87 г (0,01 моль) морфолин қосылды. Тамшылатқаннан кейін реакциялық қоспа 3 сағат бойы (45-50 $^\circ\text{C}$ ) температурада қыздыра отырып араластырылды. Реакция аяқталғаннан кейін, төмен қысымда еріткішті аядап, бөліп алу нәтижесінде қоймалжың май тәрізді зат алынды. Шығымы 1,97 г (86,3%).

$\beta$ -пиперидинопропионқышқылының 2-винилоксиэтиламинді (4) 1,41 г (0,01 моль) N-акрилоилэтанолламинмен 0,85 г (0,01 моль) пиперидиннен (3) қосылысқа ұқсас жағдайда алынды. Шығымы 1,81 г (80%).

$\beta$ -цитизинопропионқышқылының 2-винилоксиэтиламинді (5) 1,41 г (0,01 моль) N-акрилоилэтанолламинмен 1,90 г (0,01 моль) цитизиннен (3) қосылысқа ұқсас жағдайда алынды. Шығымы 3,11 г (94%).

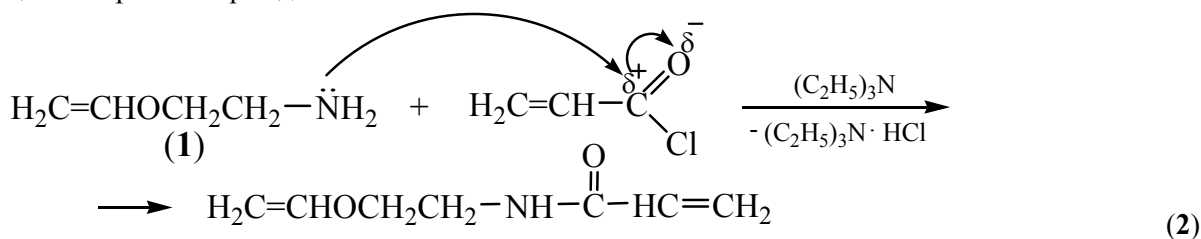
$\beta$ -анабазинопропионқышқылының 2-винилоксиэтиламинді (6) 1,41 г (0,01 моль) N-акрилоилэтанолламинмен 1,62 г (0,01 моль) анабазиннен (3) қосылысқа ұқсас жағдайда алынды. Шығымы 2,32 г (70%).

$\beta$ -(2-изоникотиноилгидразинил)пропионқышқылының N-(2-винилоксиэтиламинді (7) 1,41 г (0,01 моль) N-акрилоилэтанолламинмен 1,37 г (0,01 моль) изоникотинқышқылының гидразидінен (3) қосылысқа ұқсас жағдайда алынды. Шығымы 1,43 г (51,3%), балку темп. 167-168 $^\circ\text{C}$ .

Қосылыстың фунгицидтік белсенділігін анықтау бойынша тәжірибелік әдістеме (3) *Nolgenesystema* аппаратында сүзу арқылы зарарсыздандыруға және әртүрлі концентрацияларында агарлы Чапек коректік ортасына асептикалық түрде енгізуге негізделген. Тесттік сынама ретінде фитопатогенді зеңдер: *Fusarium oxysporum* және *Botrytis cinerea* алынды. Фунгицидтік белсенділікті қосылыстарды енгізбей жүргізілген бақылау сынамаларымен салыстыра отырып коректік ортада микроағзалардың даму қарқындылығы бойынша бағалады.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесі бойынша, *in vitro* сынаққа алынған (3) қосылыс фитопатогенді *Fusarium oxysporum* және *Botrytis cinerea* зеңдерінің өсуіне қарсы фунгицидтік белсенділікке ие болатыны анықталды (зеңдердің өсуін басу 58-65%, 62-65% құрайды).

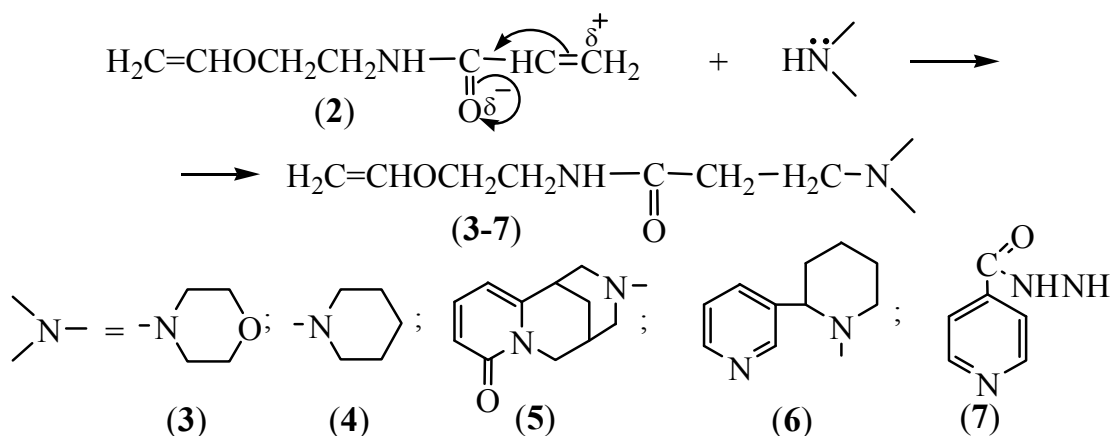
Нәтижелері және талдау. Моноэтанолламиннің винилді эфирінің (1) негізінде синтондар алу мақсатында, оны әрі қарау түрлендіру үшін акрил қышқылының хлорангидридiмен ацилдеу реакциясы жүзеге асырылды:



Реакцияны салқындата отырып (-5 $\div$ -10 $^\circ\text{C}$ ), хлороформ ортасында хлорсутек – триэтиламин ацепторының қатысында жүргізу барысында экзотермиялық эффект бере жүретіні анықталды. Құрылымында бірнеше реакциялық орталықтардың болуына байланысты, акрил қышқылының винилоксиэтиламинді (2), оны түрлендіру мүмкіншілігі жоғары болғандықтан, органикалық синтезде таптырмас зат болып табылады. Биологиялық белсенділігінің сипаты мен дәрежесі молекуладағы



функционалды топтардың табиғаты және құрылысымен анықталады. Сонымен қатар, молекула-ның кеңістіктік құрылысы оның физиологиялық белсенділігіне және атомдар мен функционалды топтардың кеңістікте орналасуына тікелей әсер ететіні белгілі, бұл сәйкесінше, молекуланың биологиялық қасиеттерінің күрт өзгеруіне алып келеді. Осыған сәйкес, алынған акрил қышқылы винилоксиэтиламинді(2) табиғи қосылыстардың, әсіресе, медицинада өзінің бірегей аналептик-лық, фунгицидтік және антибактериалдық қасиеттерімен белгілі анабазин мен цитизин алкалоид-тарының оптикалық белсенді молекулаларына, изоникотин қышқылының гидразиді мен жоғары биологиялық белсенділікке ие болып келетін морфолин и пиперидиннің аминді туындыларына қосылуыүлкен қызығушылық тудыруда. [10].



Реакция спирттік ортада, әрекеттесуші заттардың эквимольдік қатынасында жүргізілді.

Синтезделген қосылыстар(3-7)май тәрізді заттар, ал қосылыстары(7)ақ кристалдық зат болып келеді. Полярлы органикалық еріткіштерде жақсы ериді және потенциалды физиологиялық белсенді заттар болып табылады.

Қосылыстардың ИҚ спектрлерінде (3-7)3460-3440, 1645-1621  $\text{cm}^{-1}$  аймақтарындағы  $\text{NH}$ -,  $\text{CH}_2=\text{CH}$  функционалды топтарының тербелісіне тән, 1675-1665  $\text{cm}^{-1}$  аймағында амидтік карбонилды топқа ( $\text{C}=\text{O}$ ) тән жұтылу жолақтары байқалады.  $\text{NH}-\text{CO}$ -топтарының деформациялық тербелісіне тән жұтылу жолақтары 1650-1645  $\text{cm}^{-1}$  аймағында көрінеді.

$\beta$ -морфолинопропион қышқылының 2-винилоксиэтиламинді(3) қосылысының ПМР спектрінде винильді топтардың протондарыөздеріне тән 3,95 м.д. және 3,85 м.д. аймақтарында екі дублет түрінде көрінеді, ал метинді протон 5,25 м.д. аймағында байқалады.2,55 м.д. және 3,49 м.д. аймақтарында мультиплеттер түріндегі сызықтар тобы  $\text{H}_6$  және  $\text{H}_7$  протондарының сигналдарына сәйкес келеді. 2,55 м.д. және 3,85 м.д. аймақтарында триплеттер түріндегі екі метиленді  $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  топтардың протондары анықталды. 2,55 м.д. және 2,03 м.д. аймақтарындағы мультиплет сигналдары  $\text{H}_8$ және  $\text{H}_9$ протондарына сәйкес келеді.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Пралиев К.Д., Ю В.К., Соколов Д.В., Хохлова Е.И. Синтез и стереохимия фенилэтилирования 1-(2-этоксипропил)-3-метилпиперидин-4-она // Хим. – фарм. журн. – 1986. – Т. 20, № 6. – С.679-683.
- [2] Трофимов Б.А., Лавров В.И., Паршина Л.Н., Винс В.В.,Лапканова Л.А. Превращение 2-винилоксиэтиламина в 2-винилоксиэтилэтиленамин в присутствии КОН // ЖОрХ. – 1988. – Т.24, Вып. 9. – С. 2001-2002.
- [3] Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Клименко Г.Р. Ацилирование виниловых эфиров аминоспиртами // ЖОрХ. – 1993. – Т. 29, Вып. 11. – С. 2407-2411.
- [4] Gazaliev A.M., Takibayeva A.T., Ibraev M.K., Kabieva S.K., RakhimberlinovaZh.B., Synthesis Esters of  $\alpha$ -Vinylloxyethylcarbamidithionic Acid // Russian Journal of General Chemistry. - 2016. - Vol.86. - No. 6. – PP. 1259-1265.
- [5] КухаревБ.Ф., СтанкевичВ.К., ЛобановН.А., ТиуновМ.П. (2-Винилоксиэтил)гидразины // ЖОрХ. – 2003. – Т.39, Вып. 7.– С. 985-9586.
- [6] ДмитриеваЛ.Л., СарапуловаГ.И., КлыбалБ., АлбановА.И., ЗиновьеваВ.П., ТолмачевС.В., НедоляН.А., БрандсмаЛ. Виниловыэферы, содержащиизотиоцианатнуюгруппу. XVI. Синтез 2-винилоксиэтил- и аллилтиоамидов и –тиоимидатов // ЖОрХ. – 2000. – Т. 36, Вып. 8. – С. 1146-1151.
- [7] Кораблев М.В. Производные дитиокарбаминовых кислот. Химия, токсикология, фармакология и клиническое применение. - Минск: Беларусь, 1971. – 152 с.

- [8] Толмачев С.В., Зиновьева В.П., Сарапулова Г.И., Недоля Н.А. Виниловые эфиры, содержащие изотиоцианатную группу. XVII. Бис-ацетали ароматических диолов с изотиоцианатными группами //ЖОрХ. – 2001. – Т. 37, Вып 1. – С. 1-16.
- [9] Недоля Н.А., Зиновьева В.П., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Сарапулова Г.Н., Клыба Л.А., Албанов А.И., Брандсма Л., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Виниловые эфиры, содержащие изотиоцианатную группу. XV. Реакция 2-винилоксиэтилизоотиоцианата с бис(2-фенилэтил)-фосфином и –фосфиноксидом //ЖОрХ. - 1999. – Т. 35, Вып. 2. – С. 231-234.
- [10] Ибраев М.К., Такибаева А.Т., Газалиев А.М., Нуркенов О.А., Фазылов С.Д. Синтез 2-винилоксиэтилпиосемикарбазида изоникотиновой кислоты //ЖПХ. – 2006. – Т. 79, Вып. 2. – С. 328-329.

#### REFERENCES

- [1] Praliev K.D., Yu V.K., Sokolov D.V., Khokhlova E.I. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **1986**, 20, 6, 679-683.(in Russ.).
- [2] Trofimov B.A., Lavrov V.I., Parshina L.N., Vince V.V., Lapkanova L.A., *Journal of General Chemistry*, **1988**, 24, 9, 2001-2002. (in Russ.).
- [3] Kuharev B.F., Stankevich V.K., Klimenko G.R. *Journal of Organic Chemistry*, **1993**, 29, 2407-2411.(in Russ.).
- [4] Gazaliev A.M., Takibayeva A.T., Ibraev M.K., Kabieva S.K., Rakhimberlinova Zh.B. *Russian Journal of General Chemistry*, **2016**, Vol.86, No. 6, 1259-1265.(inEng.).
- [5] Kuharev B.F., Stankevich V.K., Lobanov N.A. Tiunov M.P. *Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 39, 7, 985-9586. (in Russ.).
- [6] Dmitrieva L.L., Sarapulova G.I., Klyba L.B., Albania A.I., Zinoviev V.P., Tolmachev S.V., Nedolya N.A., Brandsma L. *Journal of Organic Chemistry*, **2000**, 36, 8, 1146-1151. (in Russ.).
- [7] Korablev M.V. Dithiocarbamic acid derivatives. Chemistry, toxicology, pharmacology and clinical application. - Minsk: Belarus, **1971**, 152 p.(in Russ.).
- [8] Tolmachev S.V., Zinoviev V.P., Sarapulova G.I., Nedolya N.A. *Journal of Organic Chemistry*, **2001**, 37, 1, 1-16.(in Russ.).
- [9] Nedolya N.A., Zinoviev V.P., Malyshev S.F., Belogorlova N.A., Sarapulova G.N., Klyba L.A., Albania A.I., Brandsma L., Gusev N.K., Trofimov B.A. *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 35, 2, 231-234.(inRuss.).
- [10] Ibraev M.K., Takibayeva A.T., Gazaliev A.M., Nurkenov O.A., Fazylov S.D. *Journal of Applied Chemistry*, **2006**, 79, 2, 328-329.(inRuss.).

**А.Т. Такибаева, М.К. Ибраев, Ж.Б. Рахимберлинова,  
С.К. Кабиева, Н.Ж. Балпанова, Б. Акимбекова**

#### **СИНТЕЗИ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ВИНИЛОКСИЭТИЛАМИДОВ β-ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Аннотация.** В статье приведены данные по изучению по синтезу и подробно интерпретированы винилоксиэтиламиды β-пропионовой кислоты. Установлено, что 2-винилоксиэтиламид β-морфолинопропионовой кислоты (**3**) проявляет фунгицидную активность. Подавление роста грибов *Fusarium oxysporum* и *Botrytis cinerea* составляет 58-65%, 62-65%. Синтезированные соединения (**3-7**) представляют собой маслообразные вещества, а соединение (**7**) - белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в полярных органических растворителях. В работе уделяется большое внимание описанию доказательства структуры исследуемого класса производных винилового эфира моноэтаноламина, их возможного стереохимического состава с применением современных физико-химических методов исследования.

**Ключевые слова:** винилоксиэтиламиды, ацилирование, цитизин, гидразид изоникотиновой кислоты.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 83 – 90

UDC 622.235

I.A. Pustovalov<sup>1</sup>, Z.A. Mansurov<sup>2</sup>, M.I. Tulepov<sup>1</sup>, Y.T. Aliev<sup>2</sup>, S.V. Aleshkova<sup>1</sup>,  
D.A. Baiseitov<sup>1</sup>, S.H.E. Gabdrasheva<sup>1</sup>, ZH.K. Yelemessova<sup>1</sup>, Ruiqi Shen<sup>3</sup>

<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,

<sup>3</sup>Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu Province, China

\*e-mail: [igpkz@mail.ru](mailto:igpkz@mail.ru)

## MODERN PROBLEMS OF IDENTIFICATION OF INDUSTRIAL EXPLOSIVE COMPOSITION BASED ON AMMONIUM NITRATE

**Annotation.** An overview of turnover of industrial explosive compositions based on ammonium nitrate effective control methods problem, particularly by preliminary injecting into the composition of the granulated ammonium nitrate secret chemical marking substance based on Polymethylsilicone liquid, which does not negatively affect the properties of explosive mixtures, the staff, the environment, and can be identified by liquid chromatography method, is adduced.

A method of elemental granulated industrial explosive mixtures informative labeling by injection into their composition granular ammonium nitrate (the main component) marked with special identifier substances – markers, which can be found in the finished explosive substance, is described. The informative nature of the marking is provided by coding information based on the presence or absence of marker substances, from a certain list, in an explosive substance. The concealment of marking is provided by using of identifier substances in small quantities, which can be detected only by special methods of chemical analysis. The test results of the proposed method for granular ammonium nitrate marking as a «precursor of explosives» are presented on the example of using the organosiloxane fluids. A technique of marking substances determining in samples of the marked explosive composition of the «ANFO» type by chromatographic method is given. The proposed method also provides the concealment of the marking, the possibility of encrypting the information, contained in the marking, and enables to identify the granular ammonium nitrate by the groups for its intended use: 1 - for agriculture and 2 - for the «precursor of explosives».

**Keywords:** industrial explosive compositions, ammonium nitrate, granulated ammonium nitrate, secret chemical marking, chromatography.

УДК 622.235

И.А. Пустовалов<sup>1</sup>, З.А. Мансуров<sup>2</sup>, М.И. Тулепов<sup>1</sup>, Е.Т. Алиев<sup>2</sup>,  
С.В. Алешкова<sup>1</sup>, Д.А. Байсеитов<sup>1</sup>, Ш.Е. Габдрашева<sup>1</sup>,  
Ж.К. Елемесова<sup>1</sup>, Руики Шен<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Институт Проблем Горения, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>Нанкинский университет науки и технологии, Нанкин, Провинция Джиангсу, Китай

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

**Аннотация.** Приведен обзор проблемы эффективных методов контроля оборота промышленных взрывчатых составов на основе нитрата аммония, в частности путем предварительного введения в состав

гранулированной аммиачной селитры скрытого химического маркирующего вещества на основе полиметилсилоксановой жидкости, которое не оказывает негативного воздействия на свойства взрывчатых смесей, персонал, окружающую среду, а также поддается идентификации методом жидкостной хроматографии.

Описан способ информативного маркирования простейших гранулированных промышленных взрывчатых смесей введением в их состав гранулированной аммиачной селитры (основного компонента) маркированной специальными веществами-идентификаторами - маркерами, обнаруживаемыми в готовом взрывчатом веществе. Информативность маркировки обеспечивается кодированием информации по принципу наличия или отсутствия веществ-маркеров, из определенного перечня, во взрывчатом веществе. Скрытость маркировки обеспечивается использованием веществ-идентификаторов в малых количествах, обнаруживаемых исключительно специальными методами химического анализа. Приведены результаты испытаний предлагаемого способа маркировки гранулированной аммиачной селитры как «прекурсора взрывчатых веществ» на примере использования органосилоксановых жидкостей. Приведена методика определения маркирующих веществ в образцах замаркированного взрывчатого состава типа «ANFO» хроматографическим методом. Предлагаемый способ обеспечивает также скрытость маркировки, возможность шифрования информации, содержащейся в ней и позволяет произвести разделение гранулированной аммиачной селитры по назначению на группы: 1 – для нужд сельского хозяйства и 2 – «прекурсор взрывчатых веществ».

**Ключевые слова:** промышленные взрывчатые составы, нитрат аммония, гранулированная аммиачная селитра, скрытая химическая маркировка, хроматография.

В настоящее время в мировой практике для производства взрывных работ в промышленных целях приоритетом пользуются взрывчатые вещества, основным компонентом которых является нитрат аммония [1, 2]. Это происходит благодаря широкой доступности нитрата аммония, хороших окислительных свойств (при полном ее разложении выделяется 20 % кислорода в свободном состоянии), относительно невысокой стоимостью и простотой технологического процесса изготовления простейшего класса взрывчатых веществ – двухкомпонентных смесей типа «AN-FO», на основе гранулированной аммиачной селитры – 30 - 95 % и жидкого горючего компонента (минеральные масла, дизельное топливо, эмульсионные матрицы) – 5 - 70 % [3].

Как правило, двухкомпонентные взрывчатые вещества на основе нитрата аммония обладают низкой чувствительностью к различного рода воздействиям (механические воздействия, луч огня, капсуль-детонатор), что делает использование этих взрывчатых веществ наиболее безопасным. При этом двухкомпонентные обладают достаточными взрывчатыми свойствами для разрушения горных пород с коэффициентом крепости до 14 по шкале проф. М.М. Протодяконова [4].

Однако, за доступностью исходных компонентов, простотой изготовления и эффективностью использования взрывчатых смесей на основе нитрата аммония [5] скрывается и негативный аспект – незаконное изготовление и использование этих смесей в преступных целях, направленных против гражданского общества.

Наиболее известным случаем использования взрывчатых смесей на основе гранулированной аммиачной селитры в преступных (террористических) целях является мощный взрыв, прогремевший 15 июня в английском городе Манчестере, в результате которого было ранено более 200 человек [6].

Несмотря на низкую чувствительность смесей типа «AN-FO» (иницирование осуществляется от промежуточного детонатора – 200-400 г. в тротиловом эквиваленте, в зависимости от условий применения) [3, 7] их незаконный оборот может иметь масштабное явление благодаря отсутствию тотального контроля за оборотом исходных компонентов этих смесей, в частности гранулированной аммиачной селитры.

Гранулированная аммиачная селитра является наиболее распространённым в народном хозяйстве минеральным удобрением [8]. Выпускается марок А и Б по ГОСТ 2-2013. Упаковывается в полимерные мешки различного объема (рисунок 1).

Аммиачная селитра относится к классу транспортной опасности 5.1 (номер ООН 1942) [9] и находится в свободной продаже, т.к. для ее реализации, перевозки, хранения и использования не требуется дополнительных разрешительных документов (разрешений, лицензий). Однако, такие страны как Китай, Бразилия и Филиппины уже стали классифицировать аммиачную селитру как взрывчатое вещество [10].



Рисунок 1 - Товарный вид упакованной аммиачной селитры

Таким образом, разработка и практическое применение методов маркирования (мечения) [11, 12] гранулированной аммиачной селитры, с целью ее последующей идентификации как «прекурсора взрывчатых веществ» является актуальным и перспективным направлением в современной химии [13 - 19].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены с жидкостью полиметилсилоксановой (кремнийорганической), которая представляет собой смесь полимеров с прямой и разветвленной структурой (рисунок 2).

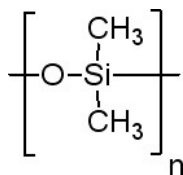


Рисунок 2 - Структурная формула полиметилсилоксановой жидкости

Полиметилсилоксановая жидкость обладает масложирорастворимостью, химической стойкостью в средах в широком диапазоне pH, стойкостью к свободным радикалам, химической инертностью к компонентам взрывчатого вещества, отсутствием свойств поверхностно-активных веществ 1-го рода, химической инертностью к продуктам взрыва и отсутствием токсических свойств.

Таблица 1 – Физико-химические показатели полиметилсилоксановой жидкости

Наименование показателя	Нормативное значение
1. Внешний вид	бесцветная прозрачная жидкость
2. Содержание механических примесей	отсутствуют
3. Кинематическая вязкость, м <sup>2</sup> /с:	
при плюс 20 °С	(95-105)·10 <sup>-6</sup>
при минус 50 °С, не более	10,0·10 <sup>-10</sup>
4. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	305
5. Температура застывания, °С, не выше	минус 62
6. Реакция среды (pH водной вытяжки)	6,2-7,0
7. Массовая доля кремния, %	37,0-38,5
8. Массовая доля воды, %, не более	0,004
9. Вводимое количество, необходимое для корректной идентификации, мл/тону взрывчатого вещества	от 10 до 100

Жидкость полиметилсилоксановая в состоянии аэрозоля была введена в состав гранулированной аммиачной селитры марки «Б» по ГОСТ 2-2013 производства АО «СДС Азот», РФ при ее шнековом перемешивании на установке типа «Т-1» в концентрации 10 мл/тонну.



Рисунок 2 – Шнековая смесительная установка «Т-1»

Исследование предполагает проверку минимального количества полиметилсилоксановой жидкости необходимого для надежной маркировки и последующего «считывания» (методом жидкостной хроматографии) [20, 21] вводимой информации (минимальное содержание единичного маркера на одну тонну аммиачной селитры при изготовлении промышленных взрывчатых составов типа «ANFO»).

Так как современные методы жидкостной хроматографии позволяют определять вещества, составляющие смеси в концентрациях до  $10^{-6}$  моль/л, это означает, что введенного количества - 10 мл полиметилсилоксановой жидкости на тонну аммиачной селитры будет достаточно для последующего определения.

### **Результаты и их обсуждение**

Хроматографические исследования проведены на Кафедре аналитической химии Института естественных наук Уральского Федерального Университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

На первом этапе хроматографического исследования для определения чувствительности выбранного метода определения (газо-жидкостная хроматография), изготовили смесь жидкости полиметилсилоксановой вязкостью 100 мм<sup>2</sup>/с (основа «маркера» для промышленных взрывчатых веществ) с вазелиновым маслом, для чего 0,04 мл жидкости размешали в 100 мл вазелинового масла (что соответствует концентрации «маркера» 0,0399 % об.). Для сравнения, исследовалась чистая жидкость полиметилсилоксановая вязкостью 10 мм<sup>2</sup>/с и ее аналогичная смесь с вазелиновым маслом (имитация текучего взрывчатого состава замаркированного «маркером»).

Результаты хроматографического исследования чистых полиметилсилоксановых жидкостей вязкостью 100 мм<sup>2</sup>/с и 10 мм<sup>2</sup>/с, а также замаркированных ими образцов вазелинового масла - представлены на рисунке 2. Откуда видно, что характерные «пики» прослеживаются для обеих исследуемых полиметилсилоксановых жидкостей.

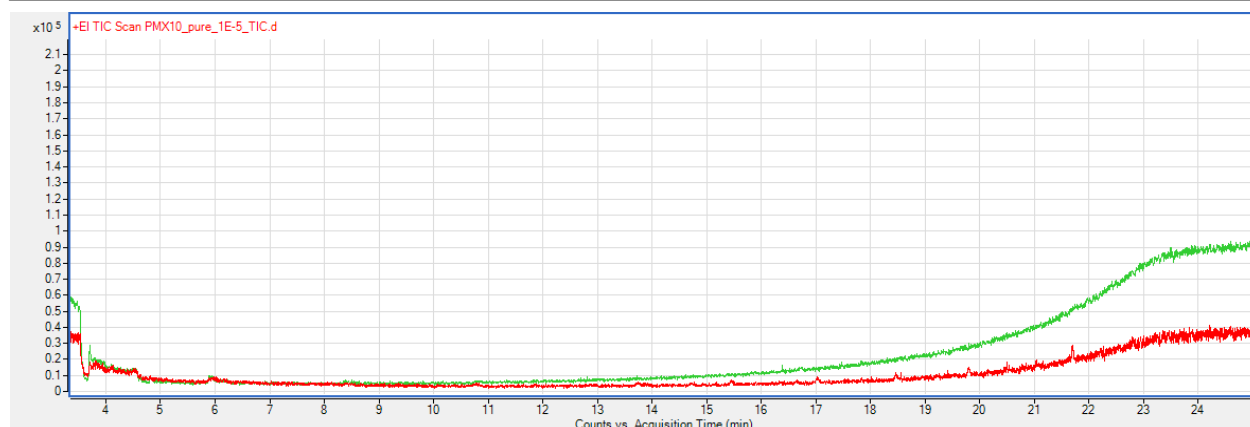


Рисунок 3 – Газо-жидкостные хроматограммы растворов чистых полиметилсилоксановых жидкостей вязкостью 10 мм<sup>2</sup>/с (красный) и 100 мм<sup>2</sup>/с (зелёный) в н-гексане, в концентрации 0,01 мкл/мл

По итогам первого этапа хроматографического исследования сделаны выводы:

1) На газо-жидкостных хроматограммах полиметилсилоксановых жидкостей вязкостью 10 мм<sup>2</sup>/с наблюдаются 9 хорошо различимых пиков. Наилучшее определение их на фоне вазелинового масла возможно в режиме «Product Ion Scan», с использованием в качестве «родительского иона» с  $m/z = 221$ . Предел обнаружения около  $5 \cdot 10^{-3}$  мкл/мл.

2) На газо-жидкостных хроматограммах полиметилсилоксановых жидкостей вязкостью 100 мм<sup>2</sup>/с наблюдаются 2 пика. На фоне вазелинового масла (матрицы) их определение представляет трудности, поскольку интенсивность этих пиков невелика, а масс-спектры недостаточно сильно отличаются от масс-спектров матрицы.

На втором этапе хроматографического исследования представленные на исследования пробы подготавливали следующим способом:

Для проведения исследований методом газо-жидкостной хроматографии, представленные на исследования пробы подготавливали следующим способом:

Образец 1 - «чистая» гранулированной аммиачной селитра и образец 2 - гранулированная аммиачная селитра с введенной в ее состав полиметилсилоксановой жидкостью, обрабатывались (методом экстракции) 50 мл хлороформа, каждый образец. Процесс экстрагирования интенсифицировали ультразвуком (в ультразвуковой бане «B1510-МТ») в течение 5 минут.

Полученные экстракты фильтровали и упаривали на ротационном испарителе при температуре 40°C и остаточном давлении 20 мм. рт. ст., «до капли» (определяли визуально). Остаток в колбе испарителя омывали 3 мл хлороформа, полученную жидкость переносили во флакон емкостью 5 мл и осушивали растворитель на воздухе при температуре 50°C (на песчаной бане) «до капли» (определяли визуально). Остаток заливали 0,2 мл н-гексана и экстрагировали в ультразвуковой бане (5 минут).

Полученные таким образом экстракты вводили в испаритель хроматографа (по 1 мкл).

Расшифровка газо-жидкостных хроматограмм экстрактов приведены в виде зависимости Время выхода «пика» - Интенсивность «пика».

При этом, время выхода указывается в минутах, интенсивность пиков – в относительных единицах:

Таблица 2 – Расшифровка газо-жидкостных хроматограмм экстрактов

Наименование образца	Показатель
Образец 1 «чистая» гранулированной аммиачная селитра	«21,62 мин» - 0 ед. «24,5 мин» - 0 ед.
Образец 2 гранулированная аммиачная селитра с введенной в ее состав полиметилсилоксановой жидкостью вязкостью 100 мм <sup>2</sup> /с	«21,62 мин» - 740 ед. «24,5 мин» - 960 ед.

По итогам второго этапа хроматографического исследования сделаны выводы:

1) На газо-жидкостных хроматограммах экстрактов с исследованных образцов отслеживаются пики, характерные для «чистой» полиметилсилоксановой жидкости (основы «маркера» для промышленных взрывчатых веществ). В незамаркированной пробе гранулированной аммиачной селитры (образец №1) характерных для полиметилсилоксановой жидкости пиков не наблюдается.

2) Полиметилсилоксановые жидкости вязкостью 100 мм<sup>2</sup>/с и 10 мм<sup>2</sup>/с принципиально возможно использовать в качестве основы скрытых идентификационных маркеров для гранулированной аммиачной селитры – основного компонента современных промышленных взрывчатых веществ.

На данном этапе выполнения работы была рассмотрена практическая возможность введения в состав гранулированной аммиачной селитры скрытого химического маркирующего вещества на основе полиметилсилоксановой жидкости, которое не оказывает негативного воздействия на свойства взрывчатых смесей, персонал, окружающую среду, а также поддается идентификации, в том числе в составе взрывчатого вещества методом жидкостной хроматографии.

Авторами предлагается:

- выпуск в промышленный оборот для сельскохозяйственных нужд смеси аммиачной селитры с сульфатом железа, которая не может быть использована для создания на ее основе взрывчатых веществ, т.к. при разложении состава ион  $\text{SO}_4^{2-}$  связывается с ионом аммония, а ион железа  $^{+}$  с нитрат-ионом, что предотвращает взрыв;

- выпуск в промышленный оборот гранулированной аммиачной селитры для изготовления промышленных взрывчатых веществ и их полуфабрикатов (эмульсионных и водно-гелевых матриц) с введенным в ее состав химическим маркером – идентификатором.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Kutuzov BN (2007) Destruction of rocks by explosion [Razrushenie gornyh porod vzryvom]. Lomonosov Moscow State University, Moscow. ISBN: 978-5-98672-145-3, 978-5-7418-0590-9. (In Russian)

[2] Matveychuk VV, Chursalov VP (2002) Blasting. Academic Project, Moscow. ISBN: 978-5829102616.

[3] Baron VL, Kantor VKh (1989) Technique and technology of blasting in the USA [Tekhnika i tekhnologiya vzryvnykh rabot v SShA]. Nedra, Moscow. ISBN: 5-247-01392-1. (In Russian)

[4] Dubnov LV, Bakharevich NS, Romanov AI (1988) Industrial Explosives [Promyshlennye vzryvchatye veshhestva]. Nedra, Moscow. ISBN: 5-247-00285-7. (In Russian)

[5] Rossi BD, Pozdnyakov ZG (1977) Handbook of Industrial Explosives and Explosives [Spravochnik po promyshlennym vzryvchatym veshhestvam i sredstvam vzryvaniya]. Nedra, Moscow. (In Russian)

[6] Miklashevskaya A (1996) Irish track on the broken glass [Irlandskij sled na bitom stekle]. 15. (in Russian)

[7] Zhilin VF, Zbarsky VL, Yudin NV (2008) Low-Sensitive Explosives [Malochuvstvitel'nye vzryvchatye veshhestva]. D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow. (In Russian)

[8] Bezuglova OS (2003) A new guide for fertilizers and growth stimulants [Novyj spravochnik po udobrenijam i stimulyatoram rosta]. Phoenix, Rostov. (In Russian)

[9] All-Union State Standard 2-2013. Ammonium nitrate. Specifications [GOST. Selitra ammiachnaja. Tehnicheskie uslovija]. Moscow, Russia, 2014. (In Russian)

[10] Mikhailov YuM, Kolganov EV, Sosnin VA (2008) Safety of ammonium nitrate and its use in industrial explosives [Bezopasnost' ammiachnoj selitry i ee primenenie v promyshlennykh vzryvchatykh veshhestvah]. Partner Plus LLC, Dzerzhinsk. (In Russian)

[11] Akhmetov IZ, Ilyin VP, Kolganov EV, Sudakov VV, Smirnov SP, Kozhevnikov VG, Kotov LR, Valeshniy SP, Tikhomirova NP (2007) Marking of plastic and elastic explosives is a reliable barrier to their use for terrorist purposes. Proceedings of Conference on Physics of High Energy Densities (PWEP) - IX Zababakhin Scientific Readings. Snezhinsk, Russia.

[12] Damien Rembelski, Christelle Barthet, Céline Frénois, Geoffrey Gregis (2014) Improvement of Explosive Detection with a Fluorescent Sensor Using a Heating Device. Proceedings of the 28th European Conference on Solid-State Transducers, Eurosensors 2014. Brescia, Italy. Procedia Engineering 87, pp.208 – 211.

[13] Explosives with fingerprints [Vzryvchatka s otpechatkami pal'cev] (2005) Journal of Chemistry and Life - XXI Century. 3:4.

[14] Committee on Marking, Rendering Inert, and Licensing of Explosive Materials, National Research Council (1997) Interim Report: Marking, Rendering Inert, and Licensing of Explosive Materials. ISBN: 0-309-59058-2.



- [15] R K Sinha<sup>1</sup>, Himanshu Shekhar<sup>1</sup>, A Subhananda Rao<sup>1</sup>, Haridwar Singh (2007) Modelling of DMNB Content for Marked Plastic Explosives. Defence Science Journal. Vol. 57, 6: 811-815. DOI: 10.14429/dsj.57.1819.
- [16] Kimble H (2014) Critical review of novel detection methods for buried explosives. The journal of the institute of explosives engineers, 12-15.
- [17] Paul M Pellegrino, Ellen L Holthoff, Mikella E Farrell (2015) Laser-Based Optical Detection of Explosives. CRC Press, USA. ISBN: 9781482233285.
- [18] Bobrovnikov SM, Gorlov EV (2010) Lidar detection of explosive vapors in the atmosphere. Optics of the Atmosphere and the Ocean, vol. 23. 12:1055-1061.
- [19] Wang D, Chen A, Jen AK (2013) Reducing cross-sensitivity of TiO<sub>2</sub>-(B) nanowires to humidity using ultraviolet illumination for trace explosive detection. Physical Chemistry Chemical Physics. 15:5017-5021. DOI:10.1039/c3cp43454k.
- [20] Turkeltub GN (2005) Chromatography of organosilicon (organo-organic) compounds. Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences. Institute of Physical Chemistry.
- [21] Marshall M, Oxley J (2008) Aspects of explosives detection (1st Edition). Elsevier Science, UK. ISBN: 9780123745330

## REFERENCES

- [1] Kutuzov BN (2007) Destruction of rocks by explosion [Razrushenie gornyh porod vzryvom]. Lomonosov Moscow State University, Moscow. ISBN: 978-5-98672-145-3, 978-5-7418-0590-9. (In Russ)
- [2] Matveychuk VV, Chursalov VP (2002) Blasting. Academic Project, Moscow. ISBN: 978-5829102616.
- [3] Baron VL, Kantor VKh (1989) Technique and technology of blasting in the USA [Tekhnika i tekhnologiya vzryvnykh rabot v SShA]. Nedra, Moscow. ISBN: 5-247-01392-1. (In Russ)
- [4] Dubnov LV, Bakharevich NS, Romanov AI (1988) Industrial Explosives [Promyshlennye vzryvchatye veshhestva]. Nedra, Moscow. ISBN: 5-247-00285-7. (In Russ)
- [5] Rossi BD, Pozdnyakov ZG (1977) Handbook of Industrial Explosives and Explosives [Spravochnik po promyshlennym vzryvchatym veshhestvam i sredstvam vzryvaniya]. Nedra, Moscow. (In Russ)
- [6] Miklashevskaya A (1996) Irish track on the broken glass [Irlandskiy sled na bitom stekle], 15 (in Russ)
- [7] Zhilin VF, Zbarsky VL, Yudin NV (2008) Low-Sensitive Explosives [Malochuvstvitel'nye vzryvchatye veshhestva]. D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow. (In Russian)
- [8] Bezuglova OS (2003) A new guide for fertilizers and growth stimulants [Novyj spravochnik po udobrenijam i stimuljatoram rosta]. Phoenix, Rostov. (In Russ)
- [9] All-Union State Standard 2-2013. Ammonium nitrate. Specifications [GOST. Selitra ammiachnaja. Tehnicheskie uslovija]. Moscow, Russia, 2014. (In Russ)
- [10] Mikhailov YuM, Kolganov EV, Sosnin VA (2008) Safety of ammonium nitrate and its use in industrial explosives [Bezopasnost' ammiachnoj selitry i ee primenenie v promyshlennykh vzryvchatykh veshhestvakh]. Partner Plus LLC, Dzerzhinsk. (In Russ)
- [11] Akhmetov IZ, Ilyin VP, Kolganov EV, Sudakov VV, Smirnov SP, Kozhevnikov VG, Kotov LR, Valeshnyi SP, Tikhomirova NP (2007) Marking of plastic and elastic explosives is a reliable barrier to their use for terrorist purposes. Proceedings of Conference on Physics of High Energy Densities (PWEP) - IX Zababakhin Scientific Readings. Snezhinsk, Russia.
- [12] Damien Rembelski, Christelle Barthet, Céline Frénois, Geoffrey Gregis (2014) Improvement of Explosive Detection with a Fluorescent Sensor Using a Heating Device. Proceedings of the 28th European Conference on Solid-State Transducers, Eurosensors 2014. Brescia, Italy. Procedia Engineering 87, 208 – 211.
- [13] Explosives with fingerprints [Vzryvchatka s otpechatkami pal'cev] (2005) Journal of Chemistry and Life - XXI Century. 3:4.
- [14] Committee on Marking, Rendering Inert, and Licensing of Explosive Materials, National Research Council (1997) Interim Report: Marking, Rendering Inert, and Licensing of Explosive Materials. ISBN: 0-309-59058-2.
- [15] R K Sinha<sup>1</sup>, Himanshu Shekhar<sup>1</sup>, A Subhananda Rao<sup>1</sup>, Haridwar Singh (2007) Modelling of DMNB Content for Marked Plastic Explosives. Defence Science Journal. Vol. 57, 6: 811-815. DOI: 10.14429/dsj.57.1819.
- [16] Kimble H (2014) Critical review of novel detection methods for buried explosives. The journal of the institute of explosives engineers, 12-15.
- [17] Paul M Pellegrino, Ellen L Holthoff, Mikella E Farrell (2015) Laser-Based Optical Detection of Explosives. CRC Press, USA. ISBN: 9781482233285.
- [18] Bobrovnikov SM, Gorlov EV (2010) Lidar detection of explosive vapors in the atmosphere. Optics of the Atmosphere and the Ocean, vol. 23. 12:1055-1061.
- [19] Wang D, Chen A, Jen AK (2013) Reducing cross-sensitivity of TiO<sub>2</sub>-(B) nanowires to humidity using ultraviolet illumination for trace explosive detection. Physical Chemistry Chemical Physics. 15:5017-5021. DOI:10.1039/c3cp43454k.

[20] Turkeltub GN (2005) Chromatography of organosilicon (organo-organic) compounds. Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences. Institute of Physical Chemistry.

[21] Marshall M, Oxley J (2008) Aspects of explosives detection (1st Edition). Elsevier Science, UK. ISBN: 9780123745330

**Пустовалов И.А., Мансуров З.А., Тулепов М.И., Алиев Е.Т., Алешкова С.В.,  
Байсейтов Д., Габдрашева Ш.Е., Елемесова Ж.К., Алан далтон, Руики Шен**

### **АММОНИЙ НИТРАТЫ НЕГІЗІНДЕГІ ӨНЕРКӘСІПТІК ЖАРЫЛҒЫШ ҚҰРАМДАРДЫҢ СӘЙКЕСТЕНДІРУДІҢ ҚАЗІРГІ МӘСЕЛЕЛЕРІ**

Аммоний нитраты негізіндегі өнеркәсіптік жарылғыш құрамдардың айналымының бақылаудың тиімді әдістердің проблемалардың шолуы келтірілген. Оның ішінде атап айтқанда түйіршіктелген аммиак селитрасының құрамына полиметилсилоксан сұйықтығы негізінде жасырын химиялық таңбалайтын затты алдын ала енгізу. Ол жарылғыш қоспалардың қасиеттеріне, персоналға, қоршаған ортаға теріс әсерін етпейді және сұйықтықтық хроматография әдісімен сәйкестендіруіне ериді.

Ең қарапайым түйіршіктелген өнеркәсіп жарылғыш қоспасының құрамына түйіршіктелген аммиак селитрасын (негізгі компонент) енгізу арқылы ақпаратқа толы таңбалау тәсілі баяндалды, түйіршіктелген аммиак селитрасы дайын жарылғыш зат құрамында білдірілінетін арнайы сәйкестендіргіш-маркер-заттармен таңбаланған. Таңбалау ақпараттылығы ақпаратты жарылғыш заттың құрамында белгілі бір тізімінде бар немесе жоқ қағида бойынша кодтаумен қамтамасыз етіледі. Таңбалау көлегейленуі сәйкестендіргіш затты аз мөлшер қолданумен қамтамасыз етіледі, ол арнайы химиялық талдау әдісі арқылы білдірілінеді. «Жарылғыш заттардың прекурсоры» ретінде алынған түйіршіктелген аммиак селитрасының сынақтардың нәтижелері бейорганик силиоксан сұйықтықтарды пайдалану үлгісімен келтірілген. Таңбаланған жарылғыш құрамының «ANFO» үлгісінде таңбаланған заттарды анықтаудың хроматографиялық әдісі арқылы әдістемесі келтірілген. Ұсынылатын тәсіл таңбалаудың көлегейленуін, оның ішіндегі ақпаратты шифрлау мүмкіндіктерін, және түйіршіктелген аммиак селитрасын түрімен бөлінуін: 1- ауыл шаруашылығы мұқтаждықтары үшін; 2- жарылғыш заттардың прекурсоры, қамтамасыз етеді.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 91 – 98

UDC 665.632:544.47:544.344:547.52

**A.V. Vosmerikov, B.T. Tuktin, L. N. Vosmerikova, N.N. Nurgaliyev, L.L. Korobitsyna**<sup>1</sup>D.V. Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry, Russian Academy of Sciences Siberian Branch, Tomsk, Russia

E-mail: tuktin\_balga@mail.ru

**CONVERSION OF GASEOUS HYDROCARBONS OVER  
MODIFIED ZEOLITE CATALYST**

**Annotation.** The conversion of lower C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkanes to aromatic hydrocarbons over zeolite catalysts modified with Mo, Zn, La has been investigated and their resistance to deactivation has been studied. Shown that these catalysts exhibit different activity and stability in the tested process, the process parameters essentially depend on the molecular weight of used hydrocarbon in the normal reaction. The method of temperature programmed desorption of ammonia studied the acidic properties of the catalysts and found the difference in the distribution of acid sites on the strength and concentration.

**Key words:** methane, ethane, propane, aromatic hydrocarbons, zeolite, conversion, activity, selectivity, stability

**А. В. Восмери́ков<sup>2</sup>, Б. Т. Туктин<sup>1</sup>, Л. Н. Восмери́кова<sup>2</sup>,  
Н. Н. Нурга́лиев<sup>1</sup>, Л. Л. Кори́бицына<sup>2</sup>**<sup>1</sup>АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан;<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия**ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Аннотация.** Исследована конверсия низших алканов C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных Mo, Zn и La, и оценена их устойчивость к дезактивации. Показано, что полученные катализаторы проявляют различную активность и стабильность в исследуемом процессе, причем показатели процесса существенно зависят от молекулярной массы используемого в реакции нормального углеводорода. Методом термопрограммированной десорбции аммиака изучены кислотные свойства катализаторов и установлено отличие в распределении их кислотных центров по силе и концентрации.

**Ключевые слова:** метан, этан, пропан, ароматические углеводороды, цеолит, конверсия, активность, селективность, стабильность

**Введение.** Создание новых катализаторов и разработка технологий с их использованием для получения ценных химических продуктов из природного и попутных нефтяных газов, широкой фракции легких углеводородов и отходящих нефтезаводских газов является одним из основных направлений развития современной газопереработки и газохимии. Основными компонентами указанных видов углеводородного сырья являются низкомолекулярные парафины, которые в

настоящее время не находят квалифицированного применения из-за высокой термодинамической устойчивости их молекул и используются в качестве химического сырья лишь в небольшом числе технологических процессов. Все промышленные процессы получения продуктов нефтехимического синтеза из попутных и сжиженных нефтяных газов характеризуются высокими энергетическими и материальными затратами. Они сложны и, зачастую, малорентабельны вследствие большого количества стадий и низкого выхода целевого продукта. Одним из перспективных направлений использования газообразных углеводородов является получение из них ароматических соединений в присутствии катализаторов. Это довольно сложный процесс и для его осуществления необходимо использовать катализаторы, обладающие бифункциональными свойствами, среди которых повышенный интерес вызывают высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5, модифицированные активными металлическими компонентами [1-5]. Сочетание в них уникальных структурных и кислотных свойств пентасилов с дегидрирующей способностью промотирующих металлов позволяет получать с высокой селективностью легкие ароматические углеводороды [6-9]. Ароматизация низкомолекулярных парафинов позволяет решить две важные задачи – получение дополнительного количества высокооктановых компонентов моторного топлива и индивидуальных ароматических углеводородов для нефтехимического синтеза, а также вовлечение в химическую переработку попутных нефтяных газов, что приведет к существенному улучшению экологической обстановки в районах нефтегазодобычи. В данной статье приводятся результаты по изучению закономерностей превращения индивидуальных алканов  $C_1-C_3$  в ароматические углеводороды на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.

### **Экспериментальная часть**

Приготовление модифицированных цеолитсодержащих катализаторов 5%Mo-2%Zn/ZSM-5/ $Al_2O_3$  (КПМ-16) и 5%Mo-2%La/ZSM-5/ $Al_2O_3$  (КПМ-19) проводили методом пропитки смеси цеолита и гидроксида алюминия водными растворами солей цинка, молибдена и лантана. После формования катализаторов проводилась сушка их гранул при температуре 150 °С в течение 12 ч и прокаливание при 550 °С в течение 6 ч.

Исследование каталитической активности и стабильности полученных цеолитсодержащих катализаторов осуществляли в процессах превращения метана, этана и пропана в ароматические углеводороды (АрУ).

Неокислительную конверсию метана (степень чистоты 99,99% об.) проводили в установке проточного типа при температуре 750 °С и атмосферном давлении. Образец катализатора ( $V = 1,0 \text{ см}^3$ ) помещали в трубчатый реактор, выполненный из кварцевого стекла, диаметром 12 мм. Перед началом реакции катализатор нагревали в токе гелия до 750 °С, выдерживали при этой температуре в течение 20 мин, после чего начинали подавать метан с объемной скоростью 1000  $\text{ч}^{-1}$ . Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии, подробное описание методики проведения экспериментов приведено в работе [10].

Испытания катализаторов в процессах превращения этана (степень чистоты 99,84% об.) и пропана (степень чистоты 99,95% об.) проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора ( $V = 3 \text{ см}^3$ ) при атмосферном давлении, температуре реакции 450-650 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 500  $\text{ч}^{-1}$ . Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м x 0,25 мм x 0,5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м x 0,32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м x 2 мм, 60/80 меш) колонки.

Для оценки каталитической активности исследуемых образцов определяли степень превращения исходного углеводородного сырья, а также рассчитывали выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции.

Кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака по методике, описанной в работе [11]. Силу кислотных центров катализаторов оценивали по температурным максимумам на термодесорбционных кривых, а их концентрацию определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в мкмоль на 1 г катализатора.

### Результаты и их обсуждение

Углеводородный состав исходной газовой смеси оказывает существенное влияние на показатели процесса её превращения в ароматические соединения. В связи с этим проведены исследования по изучению закономерностей превращения индивидуальных компонентов этой газообразной смеси на цеолитсодержащих катализаторах КПМ-16 и КПМ-19.

Исследования влияния химического состава полученных образцов на их каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана показали, что наибольшей активностью обладает катализатор КПМ-19, содержащий в своем составе молибден и лантан. Максимальная конверсия (10,2%) на нем достигается за первые 20 мин работы катализатора (рис. 1а). В течение первых 60 мин работы катализатора КПМ-19 наблюдается наиболее резкое снижение конверсии метана, после чего скорость её падения замедляется. Катализатор КПМ-16 проявляет гораздо меньшую активность в данном процессе. В исследуемом временном интервале конверсия метана изменяется от 4,9 (20 мин) до 0,9% (140 мин). Наибольшее количество ароматических углеводородов образуется на катализаторе КПМ-19 (8,1%) в первые 20 мин работы катализатора (рис. 1б). За 60 мин реакции наблюдается резкое снижение концентрации ароматических углеводородов (до 2,9%) в продуктах, а затем скорость снижения образования ароматических углеводородов замедляется. На катализаторе КПМ-16 образуется существенно меньше ароматических углеводородов – максимальный их выход составляет около 4% за 20 мин его работы.

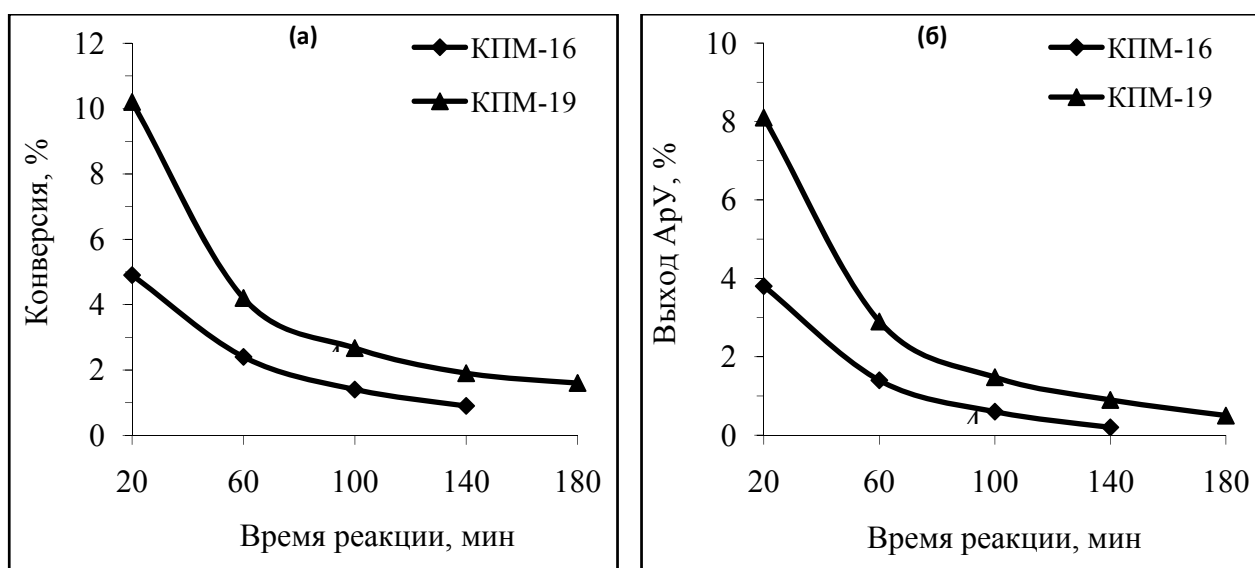


Рисунок 1 - Изменение конверсии (а) и выхода ароматических углеводородов (б) со временем работы катализаторов в процессе превращения метана при 750 °С и 1000 ч<sup>-1</sup>

На рис. 2 приведены сравнительные характеристики активности и селективности исследуемых катализаторов в процессе ароматизации этана при температуре реакции 650 °С и объемной скорости подачи сырья 500 ч<sup>-1</sup>. Видно, что наибольшей активностью в данном процессе обладает катализатор КПМ-16 – конверсия этана и выход ароматических углеводородов на нем составляют соответственно 86,3 и 15,5%. Катализатор КПМ-19 проявляет более низкую активность в процессе превращения этана в ароматические углеводороды – конверсия этана на нем составляет всего 33,5%, а выход ароматических углеводородов – 8,3%, что соответственно в 2,6 и 1,9 раз меньше, чем для образца КПМ-16.

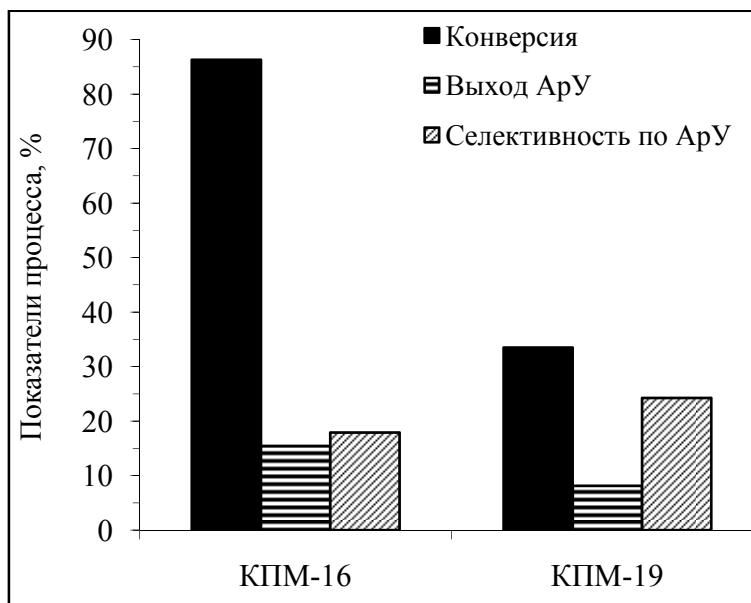


Рисунок 2 - Основные показатели процесса ароматизации этана на цеолитсодержащих катализаторах (Т = 650 °С)

Данные по изменению степени превращения этана и выхода ароматических углеводородов со временем работы исследуемых катализаторов представлены на рис. 3. Видно, что конверсия этана и выход ароматических углеводородов в течение 240 мин работы катализатора КПМ-19 изменяются незначительно, в то время как для образца КПМ-16 наблюдается практически линейное снижение как конверсии этана, так и выхода ароматических углеводородов. Это можно объяснить более низкой первоначальной активностью образца КПМ-19 в реакции ароматизации этана, что и приводит к плавному снижению его активности со временем работы.

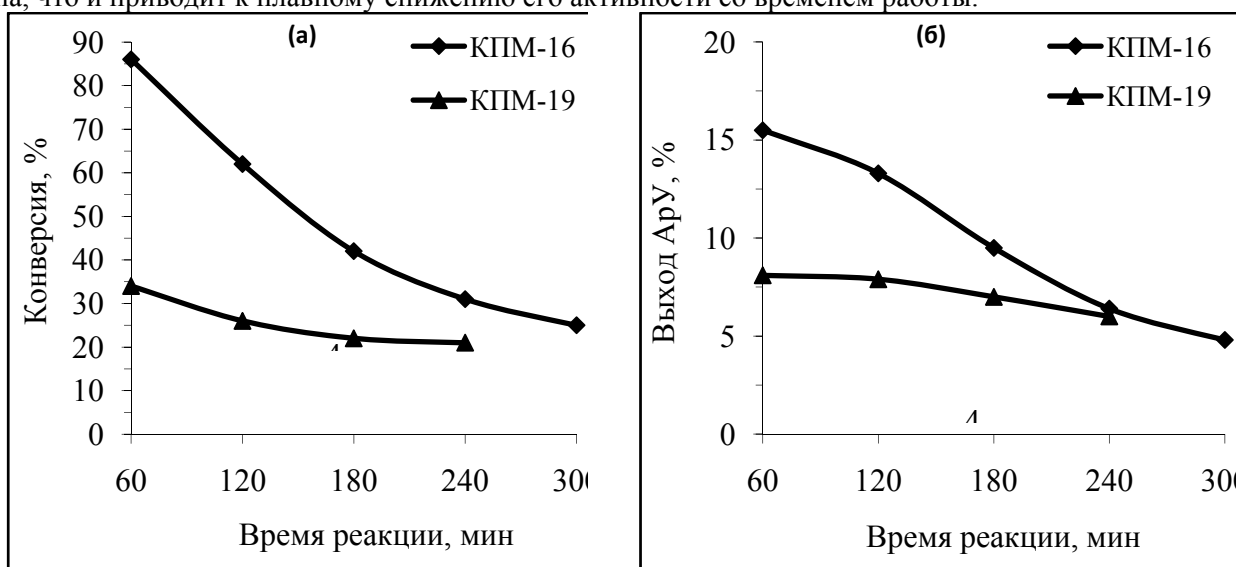


Рисунок 3 - Изменение конверсии (а) и выхода ароматических углеводородов (б), образующихся на цеолитсодержащих катализаторах, со временем их работы в процессе превращения этана (Т = 650 °С)

Пропан подвергается каталитическому превращению в ароматические углеводороды при более низкой температуре по сравнению с этаном. Так, заметное превращение пропана на исследуемых катализаторах начинается уже при 450 °С, а при температуре реакции 550 °С и выше происходит образование ароматических углеводородов, состоящих преимущественно из бензола, толуола и ксилолов, в небольших количествах также образуются алкилбензолы C<sub>9+</sub>, нафталин и

алкилнафталины (табл. 1, рис. 4). Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины  $C_2-C_4$ , а также непревращенный пропан. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и выхода ароматических углеводородов. При температуре реакции  $600\text{ }^\circ\text{C}$  конверсия и выход ароматических углеводородов на образце КПМ-16 достигают соответственно 85 и 31,9%. Катализатор КПМ-19 характеризуется несколько более высокой общей активностью (оцениваемой по степени превращения пропана), но при этом он проявляет более низкую ароматизирующую активность.

Таблица 1 - Показатели процесса ароматизации пропана на катализаторах КПМ-16 и КПМ-19

Катализатор	T, °C	X, %	A, %	Селективность образования продуктов, % мас.				
				H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Алканы C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	Алкены C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Арены
КПМ-16	450	11	1,9	7,8	15,6	43,8	15,3	17,5
	500	33	5,9	6,9	21,8	42,5	10,8	18,0
	550	80	29,8	4,2	20,4	32,7	5,4	37,3
	600	85	31,9	3,9	26,8	32,9	3,2	33,2
КПМ-19	450	17	0,9	1,9	18,8	60,3	13,4	5,6
	500	35	3,1	3,3	30,1	42,1	15,6	8,9
	550	68	22,2	2,8	33,9	19,4	11,2	32,7
	600	90	31,7	3,4	37,9	13,7	9,6	35,4

Примечание. T – температура; X – конверсия; A – выход ароматических углеводородов.

На рис. 4 приведены данные по составу жидких продуктов превращения пропана на исследуемых цеолитсодержащих катализаторах. Можно отметить, что на обоих катализаторах образуется достаточно большое количество моноциклических ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов), суммарная доля которых в жидком продукте превышает 65%. Заметно меньше нафталина и его производных получается на катализаторе КПМ-19. Таким образом, введение в состав Мо-содержащих цеолитных катализаторов цинка и лантана приводит к получению образцов, отличающихся по своим каталитическим свойствам.

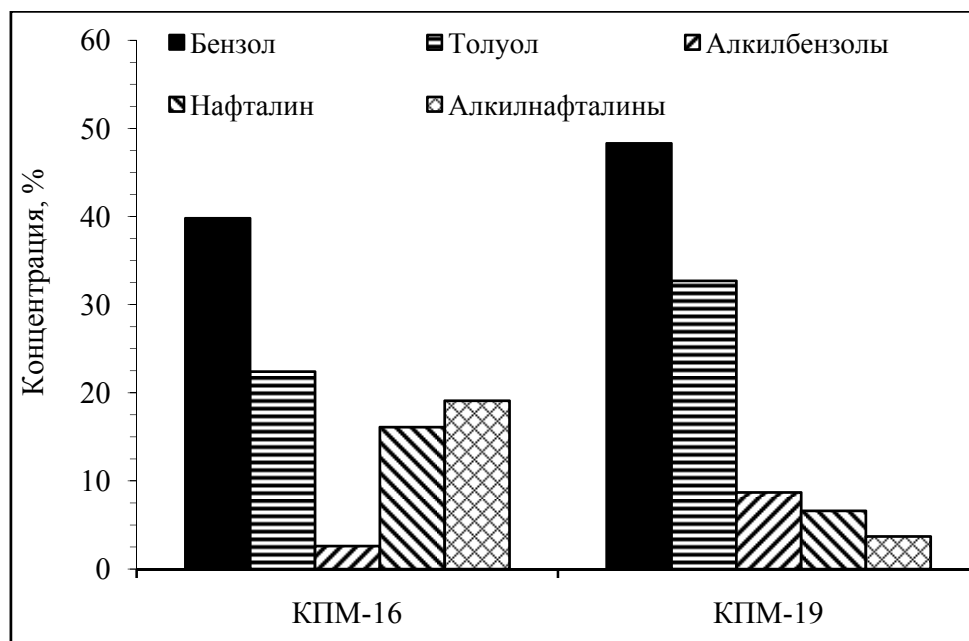


Рисунок 4 - Состав жидких продуктов превращения пропана на цеолитсодержащих катализаторах (T = 600 °C)

Результаты исследования стабильности работы катализаторов в процессе ароматизации пропана представлены в табл. 2. Для образца КПМ-16 наблюдается резкое снижение как общей,

так и ароматизирующей активности со временем его работы. Так, конверсия пропана после 240 мин работы катализатора составила 33,0%, что почти в 3 раза меньше, чем в начале процесса, а выход ароматических углеводородов уменьшается почти в 4 раза. Катализатор КПМ-19 проявляет относительную стабильность работы в течение первых 120 мин, а затем в течение последующих 180 мин работы происходит снижение степени превращения исходного сырья с 78,3 до 35,4%, в то время как селективность образования ароматических углеводородов снижается незначительно – всего на 3,3%.

Таблица 2 - Изменение каталитических свойств образцов КПМ-16 и КПМ-19 в процессе ароматизации пропана со временем их работы ( $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Катализатор	Время реакции, мин				
	60	120	180	240	300
	Конверсия, %				
КПМ-16	96,9	81,2	51,3	33,0	–
КПМ-19	87,7	78,3	65,8	53,4	42,9
	Выход АрУ, %				
КПМ-16	32,0	30,9	19,1	8,6	–
КПМ-19	30,5	26,9	17,7	15,4	13,3
	Селективность АрУ, %				
КПМ-16	33,0	38,0	37,2	26,1	–
КПМ-19	34,7	34,3	26,8	28,8	31,0

Сравнение результатов, полученных при исследовании превращения индивидуальных газообразных углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах КПМ-16 и КПМ-19, подтверждает выводы о том, что чем больше молекулярная масса исходного алкана, тем выше его реакционная способность и соответственно больше образуется при его каталитическом превращении целевого продукта за один проход сырья [12, 13].

Учитывая бифункциональную природу исследуемых катализаторов, обусловленную участием в реакции ароматизации низших алканов  $C_1$ - $C_3$  как металлсодержащих активных центров, так и кислотных центров высококремнеземного цеолита, представляло интерес исследовать кислотные характеристики данных каталитических систем. Результаты исследования кислотных свойств цеолитсодержащих катализаторов представлены в табл. 3, из данных которой видно, что они имеют два типа кислотных центров – слабые и сильные, которым соответствуют температурные максимумы десорбции аммиака  $T_I$  и  $T_{II}$  на ТД-кривых. Катализаторы КПМ-16 и КПМ-19 содержат достаточно высокое количество кислотных центров – соответственно 853 и 999 мкмоль/г, при этом для обоих катализаторов характерно существенное преобладание слабых кислотных центров. Для образца КПМ-16 концентрация слабых кислотных центров составляет 732 мкмоль/г, очень близкое количество низкотемпературных центров содержит и катализатор КПМ-19 – 766 мкмоль/г. В то же время концентрация сильных кислотных центров для образца КПМ-16 на 112 мкмоль/г меньше, чем для катализатора КПМ-19, а их сила значительно выше. Можно также отметить, что сила низкотемпературных кислотных центров для образца КПМ-16 существенно выше, чем для катализатора КПМ-19.

Таблица 3 - Кислотные свойства катализаторов КПМ-16 и КПМ-19

Катализатор	$T_{\text{макс.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	$T_I$	$T_{II}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{\Sigma}$
КПМ-16	210	440	732	121	853
КПМ-19	175	420	766	233	999

Примечание.  $T_I$ ,  $T_{II}$  – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых;  $C_I$ ,  $C_{II}$  и  $C_{\Sigma}$  – концентрации слабых и сильных центров и их сумма, соответственно.



Таким образом, исследования кислотных свойств цеолитсодержащих катализаторов показали, что они отличаются друг от друга распределением и соотношением кислотных центров различной природы. Наиболее существенные отличия наблюдаются в концентрации высокотемпературных и силе кислотных центров обоих типов. Особенности в соотношении слабых и сильных кислотных центров исследуемых образцов сказываются на их каталитических свойствах в превращении газообразных углеводородов в ароматические углеводороды, так как определенные активные центры ответственны за протекание той или иной химической реакции.

Суммируя полученные результаты, можно отметить, что изученные цеолитсодержащие катализаторы проявляют относительно высокую активность и стабильность в процессе ароматизации алканов C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, и наиболее эффективным в процессе неокислительной конверсии метана является цеолитсодержащий катализатор с добавкой молибдена и лантана, а в процессе ароматизации этана и пропана – катализатор, содержащий молибден и цинк. Показатели эффективности процесса ароматизации газообразных углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах значительно повышаются при переходе от метана к пропану, при этом с ростом молекулярной массы предельного углеводорода снижается температура начала образования и достижения максимально возможного количества целевого продукта.

**Источник финансирования исследований.** Работа выполнена при частичном финансировании в рамках проектов 218/ГФ4 «Новая технология получения олефиновых и ароматических углеводородов из серосодержащих попутного и сжиженного нефтяного газов» и 220/ГФ4 «Комплексная безотходная каталитическая переработка тяжелых фракций нефти в моторные топлива и ароматические соединения» Комитета науки Министерства образования и науки Республика Казахстан.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дергачев А.А., А.Л. Лapidус Каталитическая ароматизация низших алканов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. № 4. – С. 15-21.
- [2] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*. – 2000. – Vol. 63. – P. 165-174.
- [3] Tushar V., Choudhary T.V., Aksoylu E. Nonoxidative activation of methane // *Catalysis reviews*. – 2003. – Vol. 45. – № 1. – P. 151-203.
- [4] Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металлцеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82. – № 6. – С. 567-585.
- [5] Восмерикова Л.Н., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В. Каталитическая ароматизация этана на цеолитах различного структурного типа, модифицированных цинком // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54. – № 6. – С. 430-435.
- [6] Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В., Ечевский Г.В. Превращение природного газа в жидкие продукты на биметаллических цеолитных катализаторах // *Химическая технология*. – 2007. – Т. 8, № 12. – С. 554-558.
- [7] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Модифицированные пентасилсодержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // *Химия и технология топлив и масел*. – 2001. – № 5. – С. 33-36.
- [8] Хасанова Э.И., Назмиева И.Ф., Зиятдинов А.Ш., Салахов И.И., Копылов А.Ю. Изучение процесса ароматизации пропана на цеолитсодержащем катализаторе с различным отношением Si/Al // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52. – № 2. – С. 97-103.
- [9] Зайковский В.И., Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В. Ароматизация этана на галлоалюмосиликате, модифицированном платиной и палладием // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т. 53. – № 6. – С. 778-784.
- [10] Восмериков А.В., Ечевский Г.В., Коробицына Л.Л., Барбашин Я.Е., Арбузова Н.В., Коденев Е.Г., Журавков С.П. Дезактивация Мо-содержащих цеолитов в процессе неокислительной конверсии метана // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 769-772.
- [11] Восмериков А.В., Ерофеев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов // *Журнал физической химии*. – 1995. – Т. 69. – № 5. – С. 787-790.
- [12] Миначев Х.М., Дергачев А.А. Механизм ароматизации низших парафинов на пентасилах // *Успехи химии*. – 1990. – № 9. – С. 1522-1549.
- [13] Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 1993. – № 6. – С. 1018-1028.

#### REFERENCES

- [1] Dergachev A.A., Lapidus A.L. *Russ. him. jurnal*, **2008**, LII, 4, 15-21. (in Russ.)
- [2] Lunsford J. H. *Catalysis Today*, **2000**, 63, 165-174.

- [3] Tushar V., Choudhary T.V. *Catalysis reviews*, **2003**, 45, 1, 151-203.
- [4] Mamonov N.A., Fadeieva E.V., Grigorev D.A., Mihailov M.N., Kustov L.M., Alhimov S.A. *Uspehii Himii*, **2013**, 82, 6, 567-585. (in Russ.)
- [5] Vosmerikov L.N., Barbashin Y.E., Vosmerikov A.V. *Neftehimia*, **2014**, 54, 6, 430-435. (in Russ.)
- [6] Vosmerikov L.N., Vosmerikov A.V., Echevskii G.V. *Him. Technologia*, **2007**, 8, 12, 554-558. (in Russ.)
- [7] Akhmetov A.F., Karatun O.N. *Himia I tehnologia topliv I masel*, **2001**, 5, 33-36. (in Russ.)
- [8] Hasanova A.I., Nazmeva I.F., Ziadinov A.Sh., Salahov I.I., Kopylov A. *Neftehimia*, **2012**, 2, 97-103. (in Russ.)
- [9] Zaikovskiy V.I., Восмерикова Vosmerikov L.N., Vosmerikov A.V. *Kinetics and Catalysis*, **2012**, 53, 6, 778-784. (in Russ.)
- [10] Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Korobitsyna L.L., Barbashin Y.E., Arbuzova N.V., Kodenev E.G., Zhuravkov S.P. *Kinetics and Catalysis*, **2005**, 46, 5, 769-772. (in Russ.)
- [11] Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. *Jurnal fiz. himii*, **1995**, 69, 5, 787-790. (in Russ.)
- [12] Minhachev H.M., Dergachev A.A. *Uspehii Himii*, **1990**, 9, 1522-1549. (in Russ.)
- [13] Minhachev H.M., Dergachev A.A. *Izvestia akademii nauk. Seria himicheskaya*, **1993**, 6, 1018-1028. (in Russ.)

**А. В. Восмериков<sup>2</sup>, Б. Т. Туктин<sup>1</sup>, Л. Н. Восмерикова<sup>2</sup>, Н. Н. Нурғалиев<sup>1</sup>, Л. Л. Коробицына<sup>2</sup>**

Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан;  
<sup>2</sup>РҒА СБ Мұнай химиясы институты, Томск, Ресей

### **МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРДА ГАЗТӘРІЗДЕС КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ ӨЗГЕРІСКЕ ҰШЫРАУЫ**

**Аннотация.** Мо, Zn и La-мен модифицирленген цеолитқұрамды катализаторлар қатысында төмен молекулалы алкандардың ароматты көмірсутектерге конверсиясы зерттелінді және олардың дезактивацияға тұрақтылығы анықталды. Зерттелінген процесте алынған катализаторлардың активтілігі мен тұрақтылық шамалары әртүрлі болды, сонымен қатар процестің көрсеткіштері реакцияда қолданылған қалыпты көмірсутектің молекулалық массасына тәуелді болады. Аммиактың термодесорбция бағдарламасы арқылы катализаторлардың қышқылдық қасиеттері зерттелінді және де олардың қышқылдық орталықтарының күші мен концентрациясының бөлінуінің ерекшелігі анықталды.

**Тірек сөздер:** метан, этан, пропан, ароматты көмірсутектер, цеолит, конверсия, активтілік, селективтілік, тұрақтылық.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 99 – 103

UDK 542.91+539.26+546.74:75:654:442

**A.Z. Bekturganova<sup>1</sup>, Zh.I. Sagintaeva<sup>2</sup>, K.T. Rustembekov<sup>1</sup>,  
Sh.B. Kasenova<sup>2</sup>, B.K. Kasenov<sup>2</sup>, M. Stoev<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> - E.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan;

<sup>2</sup> - J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan;

<sup>3</sup> - Southwestern University "Neophyte Rilski", Blagoevgrad, Bulgaria  
[kasenov1946@mail.ru](mailto:kasenov1946@mail.ru)

### NEW $\text{La}_2\text{MNiTeO}_7$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) SYNTHESIS AND THEIR X-RAY STUDIES

**Annotation.** Using ceramic technology from oxides of La(III), Ni(II), Te(IV) and carbonates of Mg, Ca, Sr, Ba in the range of 800-1200 °C are synthesized new phases - nickelite-tellurite  $\text{La}_2\text{MNiTeO}_7$  (M – Mg, Ca, Sr, Ba).

Annealing was performed in a furnace «SNOL» at temperatures of 800-1200 °C for 20 hours with intermediate cooling, mixing and mastication in an agate mortar. Low-temperature annealing conducted at 400 °C for 20 hours.

X-ray powder diffraction analysis was performed on a DRON-2.0 diffractometer. The intensity of diffraction maximums was evaluated by 100-point scale. X-ray photograph of obtained compounds was indexed by analytical method. Satisfactory fit of experimental and calculated values  $10^4/d^2$  and the volume of the unit cells  $V_{\text{un.cell.}}^0$  show the correctness and accuracy of the indexing results.

It was found that all the synthesized compounds crystallize in the cubic system with the following lattice parameters:  $\text{La}_2\text{MgNiTeO}_7$  –  $a=13,23\pm 1,65\text{Å}$ ,  $V^0=2314,37\pm 4,94\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{un.cell.}}^0=578,60\pm 1,23\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}}= 6,66\text{ g/cm}^3$ ;  $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$  –  $a=13,36\pm 1,48\text{Å}$ ,  $V^0=2388,43 \pm 4,42\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{un.cell.}}^0=597,11\pm 1,11\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}}= 6,44\text{ g/cm}^3$ ;  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  –  $a=13,17\pm 1,66\text{Å}$ ,  $V^0=2284,84\pm 4,98\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{un.cell.}}^0= 571,21\pm 1,25\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}}= 6,67\text{ g/cm}^3$ ;  $\text{La}_2\text{BaNiTeO}_7$  –  $a=14,43\pm 1,74\text{Å}$ ,  $V^0=3002,19 \pm 5,22\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{un.cell.}}^0= 750,55\pm 1,31\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{x-ray}}= 6,83\text{ g/cm}^3$ . Estimated structure of the synthesized nickelite-tellurites is perovskite with the space group Pm3m.

**Key words:** lanthanum, nickel, tellurite, synthesis, x-ray.

УДК 542.91+539.26+546.74:75:654:442

**А.Ж. Бектурганова<sup>1</sup>, Ж.И. Сагинтаева<sup>2</sup>,  
К.Т.Рустембеков<sup>1</sup>, Ш.Б. Касенова<sup>2</sup>, Б.К. Касенов<sup>2</sup>, М. Стоев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> - Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова;

<sup>2</sup> - Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда;

<sup>3</sup> - Юго-Западный университет «Неофит Рильский», Благоевград, Болгария

### СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ НИКЕЛИТО-ТЕЛЛУРИТОВ $\text{La}_2\text{MNiTeO}_7$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba)

**Аннотация.** Методом керамической технологии из оксидов La(III), Ni(II), Te(IV) и карбонатов Mg, Ca, Sr, Ba в интервале 800-1200 °C синтезированы новые фазы – никелито-теллуриды  $\text{La}_2\text{MNiTeO}_7$  (M – Mg, Ca, Sr, Ba).

Отжиг проводили в печи «SNOL» при температурах 800-1200 °C в течение 20 часов с промежуточными охлаждениями, перемешиваниями и перетирами в агатовой ступке. Низкотемпературный отжиг проведен при 400 °C также в течение 20 часов.

Рентгенофазовый анализ проведен на установке ДРОН-2.0. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале. Индексирование рентгенограмм полученных соединений проводили аналитическим методом. Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$  и объемов элементарных ячеек  $V_{\text{эл.яч.}}^0$  показывают на корректность и достоверность результатов индексирования.

Установлено, что все синтезированные соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{La}_2\text{MgNiTeO}_7$  –  $a=13,23\pm 1,65\text{Å}$ ,  $V^0=2314,37\pm 4,94\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{эл.яч.}}^0=578,60\pm 1,23\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=6,66$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$  –  $a=13,36\pm 1,48\text{Å}$ ,  $V^0=2388,43 \pm 4,42\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{эл.яч.}}^0=597,11\pm 1,11\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=6,44$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  –  $a=13,17\pm 1,66\text{Å}$ ,  $V^0=2284,84\pm 4,98 \text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{эл.яч.}}^0=571,21\pm 1,25 \text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=6,67$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{La}_2\text{BaNiTeO}_7$  –  $a=14,43\pm 1,74\text{Å}$ ,  $V^0=3002,19 \pm 5,22\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{эл.яч.}}^0=750,55\pm 1,31\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=6,83$  г/см<sup>3</sup>. Предполагаемая структура синтезированных никелито-теллуридов является перовскитной с пространственной группы  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ .

**Ключевые слова:** лантан, никель, теллурид, синтез, рентгенография.

В последнее время к никелитам проявляют большой интерес в связи с возможностью их применения в качестве твердых электролитов топливных ячеек [1]. В [2] исследованы электропроводность, термоЭДС и магнитная восприимчивость образцов твердых растворов замещения  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+8}$  в интервале температур от 80 до 290 К и установлены их перспективные физико-химические свойства.

Учитывая перспективность никелитов и манганитов нами также ранее были синтезированы и исследованы рентгенографические и термодинамические характеристики никелито-манганитов  $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$  и  $\text{LaCa}_2\text{NiMnO}_6$  [3, 4].

Теллур и его соединения являются перспективными объектами для поиска новых полупроводниковых и сегнетоэлектрических материалов. Особенно это касается малоизученных сложных оксосоединений, в частности, тройных теллуридов d и f-элементов, которые представляют собой определенный теоретический и практический интерес для неорганического материаловедения в качестве перспективных веществ, обладающих ценными физико-химическими свойствами.

Также авторами [5-19] были исследованы теллуриды s и d-элементов.

Учитывая вышеуказанное можно заключить, что определенный интерес вызывает сочетание никелитов и теллуридов в одном соединении.

В связи с этим, целью данной работы является синтез и рентгенографическое исследование новых фаз – никелито-теллуридов состава  $\text{La}_2\text{MNiTeO}_7$  (M – Mg, Ca, Sr, Ba).

Твердофазный синтез соединений проведен методом керамической технологии из оксидов лантана (III) квалификации «ос.ч.», никеля (II), теллура (IV) и карбонатов кальция, стронция и бария марки «ч.д.а.». Предварительно обезвоженные при 400 °С стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивались, перетирались в агатовой ступке. Затем они в алуновом тиглях в печи «SNOL» отжигались сначала при 800 °С, затем при 1200 °С в течение 20 часов, далее смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались. Низкотемпературный отжиг составов проводили при температуре 400 °С также в течение 20 часов.

Рентгенографическое исследование синтезированных новых фаз проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK $\alpha$  – излучение, Ni – фильтр, U=30кВ, J=10мА, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000 имп/с,  $\tau=5\text{с}$ ,  $2\theta=10-90^\circ$ ). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 балльной шкале. Индексирование рентгенограмм полученных соединений проводили аналитическим методом [20]. Ниже в таблице представлены результаты индексирования.

На основании результатов индексирования установлено, что синтезированные никелито-теллуриды кристаллизуются в кубической сингонии в структуре перовскита:  $\text{La}_2\text{MgNiTeO}_7$  –  $a=13,23\pm 1,65\text{Å}$ ,  $V^0=2314,37\pm 4,94\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{эл.яч.}}^0=578,60\pm 1,23\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=6,66$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{La}_2\text{CaNiTeO}_7$  –  $a=13,36\pm 1,48\text{Å}$ ,  $V^0=2388,43 \pm 4,42\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{эл.яч.}}^0=597,11\pm 1,11\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=6,44$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$  –  $a=13,17\pm 1,66\text{Å}$ ,  $V^0=2284,84\pm 4,98 \text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{эл.яч.}}^0=571,21\pm 1,25 \text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=6,67$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{La}_2\text{BaNiTeO}_7$  –  $a=14,43\pm 1,74\text{Å}$ ,  $V^0=3002,19 \pm 5,22\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $V_{\text{эл.яч.}}^0=750,55\pm 1,31\text{Å}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}}=6,83$  г/см<sup>3</sup>.

Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$  и  $V_{\text{эл.яч.}}^0$  указывают на корректность и достоверность результатов индексирования.

Таким образом, впервые получены новые никелито-теллуриды состава  $\text{La}_2\text{MNiTeO}_7$  (M – Mg, Ca, Sr, Ba), определены типы их сингонии, параметры решеток.

Таблица – Индексирование рентгенограмм никелито-теллуридов

$J/J_0$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{расч.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{эсп.}}$
1	2	3	4	5
<b>La<sub>2</sub>MgNiTeO<sub>7</sub></b>				
24	3,890	660,9	511	660,9
15	3,403	863,5	531	856,7
100	3,010	1104	630	1102
68	2,881	1205	700	1199
15	2,200	2066	842	2056
32	2,102	2263	852	2277
25	2,034	2417	933	2423
30	1,958	2608	951	2619
27	1,753	3254	964	3256
12	1,580	4006	10.8.0	4014
<b>La<sub>2</sub>CaNiTeO<sub>7</sub></b>				
22	15,249	655,8	511/333	655,7
100	9,060	1104	631	1117
63	8,387	1192	700	1190
14	7,751	1290	641	1287
17	4,805	2081	921	2089
28	4,166	2400	755	2404
14	4,024	2485	10.1.1	2477
18	3,885	2574	950	2574
18	3,112	3214	10.4.4	3206
32	2,866	3489	12.0.0	3497
<b>La<sub>2</sub>SrNiTeO<sub>7</sub></b>				
36	3,414	858,0	521	858,0
56	3,328	902,9	440	914,2
50	3,061	1067	610	1057
20	2,898	1191	541	1200
36	2,348	1814	800	1829
34	2,281	1922	733	1914
25	2,034	2417	920	2429
33	1,974	2566	930	2571
36	1,758	3236	870	3228
31	1,656	3647	880	3657
9	1,356	5439	10.9.3	5428
11	1,31	5827	10.10.2	5829
10	1,218	6741	13.6.2	6743
<b>La<sub>2</sub>BaNiTeO<sub>7</sub></b>				
35	3,89	660,9	500	660,9
19	3,392	869,1	441	873,4
100	3,02	1096	541	1110
87	2,281	1922	830	1930
19	2,266	1948	831	1956
27	2,14	2184	753	2194
21	2,034	2417	931	2406
37	1,971	2574	940	2564
16	1,698	3468	10.7.0	3439
14	1,679	3547	972	3542
13	1,634	3745	965	3754
8	1,444	4796	10.9.0	4785

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Зырин А. В., Бондаренко Т. Н., Уваров В. Н. Легированные никелиты лантана как катоды твердотеллолитных топливных элементов / Труды конференции «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов». – Киев, 2001. – С. 770-773.

[2] Матвеев Е. А. Физические свойства твердых растворов La<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4+z</sub>: Дисс. канд. физ.-мат. наук: – Москва, 2008. – 119 с.

[3] Бектурганова А.Ж., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куанышбеков Е.Е., Касенов Б.К. Синтез и рентгенографическое исследование никелито-манганита  $\text{LaCa}_2\text{NiMnO}_6$  //Тезисы докладов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии - 2015». – 2015. – С. 112.

[4] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сейсенова А.А., Рустембеков, Туртубаева М.О., Бектурганова А.Ж. Теплоемкость и термодинамические функции нового никелито-манганита  $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$  в интервале 298,15–673 К // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию Е.А. Букетова «Научное и творческое наследие академика Е.А. Букетова». – 2015. – Т. 1. – С. 256-260.

[5] Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: автореф. дис... канд. хим. наук. – Караганда, 2008. – 19 с.

[6] Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: автореф. дис... докт. хим. наук. – Караганда, 2009. – 32 с.

[7] Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия и цинка //Известия Томского политехнического университета. – 2009. –Т. 315. – № 3. – С. 16-19.

[8] Рустембеков К.Т. Теплоемкость и термодинамические функции теллурида кальция-кадмия в интервале 298,15-673 К // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 2. – С. 144-146.

[9] Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т. Синтез и рентгенография теллуридов некоторых s-d-элементов //Вестник Карагандинского университета. Серия химия. – 2010. - № 2(58). – С. 37-41.

[10] Рустембеков К.Т. Синтез и термохимия теллуридов некоторых s-d-элементов //Вестник Карагандинского университета. Серия химия. – 2010. – № 2(58). – С.42-47.

[11] Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Квантово-химические расчеты и строение теллуридов некоторых s-d-элементов //Вестник Карагандинского университета. Серия химия. – 2010. – № 2(58). – С. 47-51.

[12] Рустембеков К.Т. Калориметрия нового дителлуридоцинката кальция //Республиканский журнал «Труды университета». – 2010. – № 2(39). – С. 108-110.

[13] Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Аманжан А. Синтез и термохимия новых металосмешанных теллуридов // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2012. – № 1(65). – С. 170-174.

[14] Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Термохимия селената и теллурида магния и кадмия //Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. –№ 3. – С. 77-80.

[15] Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М. и др. Теллуриды некоторых s – f – элементов, синтез, рентгенографические и электрофизические свойства. – Журнал общ. химии РАН. – 2012. – Т.82. – № 8. – С. 1272-1276.

[16] Дюсекеева А.Т., Кездикбаева А.Т., Канафина С.Б., Сарсенбаева Л.А. Синтез и электрофизические свойства теллурида калия-церия //Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI» – Томск, 2013. – С. 42-43.

[17] Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Теплоемкость и термодинамические функций теллуридов кадмия в интервале 298,15-6736 К. // Журнал физ. химии РАН. – 2013. – Т.87. – №5. – С. 734-737. DOI: [10.7868/S0044453713050221](https://doi.org/10.7868/S0044453713050221).

[18] Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Фомин В.Н., Махатова Н.А. Теплоемкость и термодинамические функций теллуридов церия в интервале 298,15-6763 К //Журнал физ. химии РАН. – 2015. – Т. 89. – № 2. – С. 201-206. DOI: [10.7868/S0044453715020272](https://doi.org/10.7868/S0044453715020272).

[19] Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Бектурганова А.Ж., Касенов Б.К., Махатова Н.А., Фомин В.Н. Теплоемкость и термодинамические функции теллуридов тулия в интервале 298,15-673 К //Журнал физ химии РАН. – 2016. – Т. 90. – № 2. – С. 169-172. DOI: [10.7868/S0044453716020266](https://doi.org/10.7868/S0044453716020266).

[20] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.  $K \frac{20502-147}{077(02)-76} 141 - 75$ .

## REFERENCES

[1] Zyrin A. V., Bondarenko T. N., Uvarov V. N. *Trudy konferencii Vodorodnoe materialovedenie i himija gidridov metallov.* – Kiev, **2001**, 770-773 (In Russ.).

[2] Matveenko E. A. Fizicheskie svojstva tverdyh rastvorov  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+z}$ : Diss. kand. fiz.-mat. nauk: Moskva, **2008**, 119 (In Russ.).

[3] Bekturganova A.Zh., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Sejsenova A.A., Kuanyshbekov E.E., Kasenov B.K. *Tezisy докладов VI Vserossijskoj molodezhnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Naukoemkie himicheskie tehnologii - 2015»*, **2015**, 112 (In Russ.).

[4] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sejsenova A.A., Rustembekov, Turtubaeva M.O., Bekturganova A.Zh. *Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvjashhennoj 90-letiju E.A. Buketova «Nauchnoe i tvorcheskoe nasledie akademika E.A. Buketova»*. **2015**, 1, 256-260 (In Russ.).

[5] Djusekeeva A.T. Sintez i svojstva dvojnyh selenatov, telluritov nekotoryh d-jelementov: avtoref. dis... kand. him. nauk. *Karaganda*, **2008**, 19 (In Russ.).

[6] Rustembekov K.T. Sintez, svojstva neorganicheskikh soedinenij na osnove hal'kogenov i ih povedenie v gidrohimijskikh processah: avtoref. dis... dokt. him. nauk. *Karaganda*, **2009**, 32 (In Russ.).

[7] Rustembekov K.T., Djusekeeva A.T., Sharipova Z.M., Zhumadilov E.K. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, **2009**, 315, 3, 16-19 (In Russ.).

[8] Rustembekov K.T. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, **2010**, 317, 2, 144-146 (In Russ.).

- [9] Djusekeeva A.T., Rustembekov K.T. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Serija himija*, **2010**, 2(58), 37-41(In Russ.).
- [10] Rustembekov K.T. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Serija himija*, **2010**, 2(58), 42-47(In Russ.).
- [11] Rustembekov K.T., Djusekeeva A.T. *Vestnik Karagandinskogo universiteta. Serija himija*, **2010**, 2(58), 47-51 (In Russ.).
- [12] Rustembekov K.T. *Respublikanskij zhurnal «Trudy universiteta»*, **2010**, 2(39), 108-110 (In Russ.).
- [13] Rustembekov K.T., Djusekeeva A.T., Sharipova Z.M., Amanzhan A. *Vestnik KazNU. Serija himicheskaja*, **2012**, 1(65), 170-174 (In Russ.).
- [14] Rustembekov K.T., Djusekeeva A.T. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, **2012**, 321, 3, 77-80 (In Russ.).
- [15] Rustembekov K.T., Djusekeeva A.T., Sharipova Z.M. *Zhur. Obssh. himii RAN*, **2012**, 82, 8, 1272-1276 (In Russ.).
- [16] Djusekeeva A.T., Kezdikbaeva A.T., Kanafina S.B., Sarsenbaeva L.A. *Materialy XIV Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii imeni professora L.P. Kuleva studentov i molodyh uchenyh s mezhdunarodnym uchastiem «Himija i himicheskaja tehnologija v XXI»*, Tomsk, **2013**, 42-43 (In Russ.).
- [17] Rustembekov K.T., Djusekeeva A.T. *Zhurnal fiz. Himii*, **2013**, 87, 5, 734-737 DOI: [10.7868/S0044453713050221](https://doi.org/10.7868/S0044453713050221).
- [18] Rustembekov K.T., Djusekeeva A.T., Fomin V.N., Mahatova N.A. *Zhurnal fiz. himii*. **2015**, 89, 2, 201-206 DOI: [10.7868/S0044453715020272](https://doi.org/10.7868/S0044453715020272).
- [19] Rustembekov K.T., Djusekeeva A.T., Bekturganova A.Zh., Kasenov B.K., Mahatova N.A., Fomin V.N. *Zhurnal fiz himii*, **2016**, 90, 2, 169-172 (In Russ.). DOI: [10.7868/S0044453716020266](https://doi.org/10.7868/S0044453716020266).
- [20] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. *M.: Izd-vo MGU*, **1969**, 232 (In Russ.).  $K_{\frac{20502-147}{077(02)-76}}$  141 – 75.

**А.Ж. Бектүрғанова<sup>1</sup>, Ж.И. Сағынтаева<sup>2</sup>,  
К.Т.Рүстембеков<sup>1</sup>, Ш.Б. Қасенова<sup>2</sup>, Б.Қ. Қасенов<sup>2</sup>, М. Стоев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> - Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.

<sup>2</sup> - Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.

<sup>3</sup> – «Неофит Рильский» оңтүстік батыс университеті

#### **ЖАҢА La<sub>2</sub>MNiTeO<sub>7</sub> (M – Mg, Ca, Sr, Ba) НИКЕЛИТ-ТЕЛЛУРИТТЕРДІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ**

**Аннотация.** Керамикалық технология әдісімен La(III), Ni(II), Te(IV) тотықтары мен Mg, Ca, Sr, Ba карбонаттарынан 800-1200 °С аралықта жаңа фазалар – никелит-теллурииттер La<sub>2</sub>MNiTeO<sub>7</sub> (M – Mg, Ca, Sr, Ba) синтезделініп алынды.

Қосылыстарды қыздыру «SNOL» пеште 20 сағат бойы 800-1200 °С температураларда ағат келіде араластыра отырып жүргізілді. Төмен температуралық қыздыру 20 сағат бойы 400 °С –та жүрді.

Рентгенофазалық талдау ДРОН-2.0 кондырғысында жүргізілді. Дифракциялық максимумдардың қарқындылығы жүз балдық шкаламен бағаланды. Алынған қосылыстардың рентгенограмаларын индицирлеу аналитикалық әдіспен жүргізілді. 10<sup>4</sup>/d<sup>2</sup> мен V<sup>0</sup><sub>эл.ұя.</sub> элементарлы ұяшықтар көлемінің тәжірибе және есептеулік мәндердерінің өзара үйлесімділігі индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығын растайды.

Рентгенфазалық әдіспен олардың кубтық сингонияда кристалданатыны анықталып, келесідей тор көрсеткіштері алынды: La<sub>2</sub>MgNiTeO<sub>7</sub> – a=13,36±1,48Å, V<sup>0</sup>=2388,43 ±4,42Å<sup>3</sup>, Z=4, V<sup>0</sup><sub>эл.ұя.</sub>=597,11±1,11Å<sup>3</sup>, ρ<sub>рентг.</sub>= 6,44 г/см<sup>3</sup>; La<sub>2</sub>CaNiTeO<sub>7</sub> – a=13,36±1,48Å, V<sup>0</sup>=2388,43 ±4,42Å<sup>3</sup>, Z=4, V<sup>0</sup><sub>эл.ұя.</sub>=597,11±1,11Å<sup>3</sup>, ρ<sub>рентг.</sub>= 6,44 г/см<sup>3</sup>; La<sub>2</sub>SrNiTeO<sub>7</sub> – a=13,17± 1,66Å, V<sup>0</sup>=2284,84±4,98 Å<sup>3</sup>, Z=4, V<sup>0</sup><sub>эл.ұя.</sub>= 571,21±1,25 Å<sup>3</sup>, ρ<sub>рентг.</sub>= 6,67 г/см<sup>3</sup>; La<sub>2</sub>BaNiTeO<sub>7</sub> – a=14,43± 1,74Å, V<sup>0</sup>=3002,19 ±5,22Å<sup>3</sup>, Z=4, V<sup>0</sup><sub>эл.ұя.</sub>= 750,55±1,31Å<sup>3</sup>, ρ<sub>рентг.</sub>= 6,83 г/см<sup>3</sup>. Синтезделініп алынған никелит-теллурииттердің болжамды құрылысы кеністіктік тобы Rm3m перовскит болып табылады.

**Тірек сөздер:** лантан, никель, теллуриит, синтез, рентгенография.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 104 – 109

UDC 662.237 541.12

**Zh.S.Akhmetkarimova<sup>1</sup>, Z.M. Muldakhmetov<sup>1</sup>, Zh.H. Muldakhmetov<sup>1</sup>,  
M.I. Baikenov<sup>2</sup>, A.M. Dyusekenov<sup>2</sup>, Zh.K. Bogzhanova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda;

<sup>2</sup>Academician E.A.Buketov Karaganda state university, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: zhanarnf@mail.ru, myrzabek\_b@mail.ru, dyusekenov-arman@mail.ru

## **VARIOUS FACTORS INFLUENCING THE PROCESS HYDROGENATION OF PRIMARY COAL TAR FRACTIONS**

**Annotation:** due to rising oil prices gets practical value of the fuel and chemical products from coal and the appointment of heavy oils, it can be considered as one of the promising areas in the energy and petrochemical industry of the near future. Production of liquid fuel from solid fuels is reduced to molecular degradation of the feedstock, increasing the relative content of hydrogen, removal of oxygen, nitrogen, sulfur and mineral ash. Methods of planning the experiment using a composite plan of Box-Wilson were the optimal process conditions, the hydrogenation of the primary fractions of coal tar to 175<sup>0</sup>C. It established the effect of various factors such as the temperature of the process, reaction time, hydrogen pressure and the amount of catalyst added. Calculated regression equation, the significance of the equation estimated parametric statistical criteria (Student's t test and Fisher). It was determined that the degree of hydrogenation of coal tar fractions from the primary end boiling 175<sup>0</sup> increases with the temperature, duration and content of the added catalyst. It is found that the optimal temperature of the process is a hydrogenation 420<sup>0</sup>C, the initial hydrogen pressure of 3,0 MPa, and the duration of the process 60 min.

**Key words:** hydrogenation, primary coal tar fraction, temperature, hydrogen pressure, nano catalyst

УДК 662.237 541.12

**Ж.С. Ахметкәрімова<sup>1</sup>, З.М. Молдахметов<sup>1</sup>, Ж.Х. Молдахметов<sup>1</sup>,  
М.И. Байкенов<sup>2</sup>, А.М. Дюсеменов<sup>2</sup>, Ж.К. Боғжанова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ҚР органикалық синтез және көмір химия институты, Қарағанды, Қазақстан;

<sup>2</sup>Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университет, Қарағанды, Қазақстан

## **ӘР ТҮРЛІ ФАКТОРЛАРДЫҢ БІРІНШІЛІК ТАС КӨМІР ШАЙЫРЫНЫҢ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ҮРДІСІНЕ ӘСЕРІ**

**Аннотация.** Мұнай бағаларының үздіксіз жоғарлауы көмір мен ауыр мұнайдан отын және химиялық белгілеуіндегі өнімдерді алу тәжірибелі маңызды болады, бұл жақын болашақтағы энергетика мен мұнай химия өнеркәсіптеріндегі келешегі бар бағыттың бірі ретінде қарастырылады. Қатты жанатын қазбалардан сұйық отындарды алу бастапқы өнімнің молекулалардың бөлінуіне, сутегі көлемінің біршама жоғарлауына, оттегіні, азотты, күкіртті және күлді минералды заттарды кетіруге әсер етеді. Бокс-Уилсон композиционды жоспарды пайдалана отырып көп факторлы тәжірибені жобалау әдісімен нанокатализатор қатысында біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизациясының тиімді жағдайлары анықталды. Бастапқы сутегі қысымы, қосылатын нанокатализатор көлемі, температура мен үрдіс уақыты сияқты факторлардың әсері зерттелінді. Статистиканың параметрлік белгілері арқылы (Стьюдент және Фишер белгілері) регрессия теңдігі есептелініп, мәнділігі анықталды. 175<sup>0</sup>C дейінгі біріншілік тас көмір шайырының фракциясының гидрлеу дәрежесі температураның жоғарлауы мен, үрдістің уақытының жоғарлауы мен, қосылатын катализатор мөлшерінен жоғарлайтыны анықталды. Ең тиімді жағдайы ретінде температура 420<sup>0</sup>C, бастапқы сутегі қысымы 3,0 МПа және үрдіс уақыты 60 мин болатыны анықталды.

**Тірек сөздер:** гидрогенизация, біріншілік тас көмір шайырының фракциясы, температура, сутегі қысымы, нанокатализатор.



Химия және химиялық технологияда көбінесе ғылыми тәжірибе есебі ретінде экстремалдық есептер: үрдістің оңтайлы жағдайларын, оңтайлы композициялық құрамын анықтау, және т.б. болып табылады. Нүктелердің факторлы кеңістікте оңтайлы орналасуына және координаттардың сызықты өзгеруіне байланысты, классикалық кемімелдік талдаудың кемшіліктерін, нақты айтқанда кемімелдік коэффициенттер арасындағы корреляциясын жеңуге болады.

Ғылыми тәжірибені жоспарлау бір мезгілде барлық факторларды түрлендіруге және негізгі әсерлер мен әрекеттесу әсерлерінің сандық бағалауын алуға мүмкіндік береді.

Әдеби қорларында [1-3] жұмыстарында темір оксидінің негізінде синтезделген наноөлшемді катализаторлар қатысында полиароматикалық көмірсутегінің гидрогенизациясы қарастырылды. Нанокатализатор  $Fe_3O_4$  басқа синтезделген катализаторлармен ( $\beta-FeOOH$  и  $Fe_2O_3$ ) салыстырғанда жоғары белсенділік пен селективтілігін көрсететіні анықталды [4].

Ауыр көмірсутегі шикізаттың гидрогенизация үрдісінің негізгі мақсаты ретінде – реакциялық қоспаға судегіні беру арқылы сұйық өнімдерінің шығымын жоғарлату болып табылады [5]. Осындай қосылыстарды сутегі тотықтырғыштары деп атайды. Сутегі тотықтырғыштары ретінде әр түрлі ертінділер, тас көмір шайырының фракциялары, мұнай өнімдері, жоғары тұтқырлықты мұнай және оның фракциялары пайдаланыла алады. Термодинамикалық есептеулер тотықтырғыш молекулалардың сутегімен қаныққандығының оңтайлы дәрежесін анықтауға мүмкіндік береді [6].

Жоғары молекулалық заттардың гидрогенизация үрдісі кезінде төменгі молекулалық заттарға айналуының зерттеу нәтижелері [7], бұл үрдіс бір қатар факторларға байланысты екендігі анықталып, оның ішінде негізгілері: қысым, температура, жоғары температуралы тәжірибе кезіндегі жылу уақыты, жылу жылдамдығы мен катализаторлар екендігі анықталды.

Мақалада біріншілік тас көмір шайырының фракциясының нанокатализатор қатысында гидрогенизация үрдісінің оңтайлы жағдайларын анықтау үшін көп факторлы тәжірибелерді жоспарлау тәсілі қолданылған [8]. Толық факторлы тәжірибені жоспарлағанда таңдалған зерттеу деңгейлері мен барлық мүмкін болатын факторлардың комбинациялары жүзеге асырылады. Қажетті тәжірибе саны келесі формула арқылы анықталады  $N$ :

$$N=2^k+2k+n$$

мұндағы  $n$  – деңгей саны;  $k$  – фактор саны.

Біріншілік тас көмір шайырының фракциясының гидрогенизация үрдісіне әсер ететін факторлар ретінде келесі көрсеткіштер алынды:  $z_1$  – үрдіс температурасы,  $^{\circ}C$ ;  $z_2$ - гидрогенизация үрдісінің ұзақтылығы, мин;  $z_3$  – біріншілік тас көмір шайырының фракциясына қосылатын катализатор көлемі, %;  $z_4$  – сутегінің бастапқы қысымы, МПа.

Зерттеудің мақсаты үрдістің параметрлік сезімталдығын талдау болып табылғандықтан, тәжірибе жоспары ретінде кемімел теңдеуінің коэффициенттердің барлық ковариацияларының теңдігін нөлге теңестіретін екінші саналы ортогональді жоспар таңдап алынды. Жоспар орталығының координаттары, зерттеу деңгейлері мен таңдау интервалдары кесте 1 келтірілген.

Кесте 1 - Зерттелген факторлардың деңгейлері

Шама	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
$Z_j^0$	400	50	0,2	1,5
$\Delta Z_j$	20	10	0,1	0,5
1	420	60	0,3	2,0
-1	380	40	0,1	1,0
1,61	440	70	0,35	2,5
-1,61	360	30	0,05	0,5

Тәжірибе матрицаның ортогональды жоспары кесте 2 берілген.

Кесте 2 - Біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизация тәжірибесінің матрица жоспары

Тәжірибе №	x0	x1	x2	x3	x4	y
1	1	-1	-1	-1	-1	78,50
2	1	-1	0	0	0	77,00
3	1	-1	1	1	1	74,95
4	1	0	-1	0	1	79,60
5	1	0	0	1	-1	61,40
6	1	0	1	-1	0	69,40
7	1	1	-1	-1	1	77,30
8	1	1	0	0	-1	78,35
9	1	1	1	1	0	79,05
10	1	-1	-1	1	-1	73,75
11	1	-1	0	-1	0	77,10
12	1	-1	1	0	1	84,25
13	1	0	-1	1	0	76,55
14	1	0	0	-1	1	79,80
15	1	0	1	0	-1	82,60
16	1	1	-1	0	0	87,00
17	1	1	0	1	1	71,55
18	1	1	1	-1	-1	77,85
19	1	-1	1	-1	-1	73,75
20	1	1,61	0	0	0	91,03
21	1	-1,61	0	0	0	63,31
22	1	0	1,61	0	0	79,65
23	1	0	-1,61	0	0	51,73
24	1	0	0	1,61	0	90,78
25	1	0	0	-1,61	0	52,57
26	1	0	0	0	1,61	69,40
27	1	0	0	0	-1,61	61,40

мұндағы у – сұйық өнімдерінің алу дәрежесі, %.

Жоспар параметрлері: k – 4; n<sub>0</sub> – 3; α – 1,61; деңгей саны N – 27.

Жоспарлау матрицасының ортогональдылығына байланысты барлық кемімел коэффициенттері бір біріне тәуелсіз анықталады келесі формула бойынша:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji}y_i}{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2}$$

Алынған нәтижелер бойынша кемімел коэффициенттері мен олардың қателіктері есептелінді:

b <sub>0</sub> = 75,02	b <sub>1</sub> = 2,05	b <sub>2</sub> = 4,07
b <sub>3</sub> = -4,14	b <sub>4</sub> = -1,65	b <sub>11</sub> = 47,86
b <sub>12</sub> = -3,15	b <sub>13</sub> = -5,05	b <sub>14</sub> = 2,12
b <sub>21</sub> = -3,15	b <sub>22</sub> = 43,79	b <sub>23</sub> = -2,19
b <sub>24</sub> = -2,84	b <sub>31</sub> = -0,18	b <sub>32</sub> = -2,20
b <sub>33</sub> = 45,82	b <sub>34</sub> = 3,01	b <sub>41</sub> = 2,12
b <sub>42</sub> = -2,84	b <sub>43</sub> = 3,01	b <sub>44</sub> = 43,00
b <sub>1234</sub> = -0,01	-	-

Кемімел теңдеуінің коэффициенттерінің мәнділігі Стьюдент белгісі бойынша келесі формула арқылы бағаланды:

$$t_j = |b_j|/s_{b_j}$$

мұндағы b<sub>j</sub> – кемімел теңдеуінің j мәнді коэффициент; s<sub>b<sub>j</sub></sub> – j мәнді коэффициенттің орташа квадраттық ауытқуу.

$t_0 = 167,66$	$t_1 = 4,58$	$t_2 = 9,09$
$t_3 = -9,25$	$t_4 = -3,66$	$t_{11} = 106,96$
$t_{12} = -7,04$	$t_{13} = -11,29$	$t_{14} = 4,74$
$t_{21} = -7,04$	$t_{22} = 97,86$	$t_{23} = -4,89$
$t_{24} = -6,35$	$t_{31} = -4,04$	$t_{32} = -4,92$
$t_{33} = 102,4$	$t_{34} = 6,73$	$t_{41} = 4,74$
$t_{42} = -6,35$	$t_{43} = 6,73$	$t_{44} = 96,1$
$t_{1234} = -0,02$	-	-

Стьюдент белгісінің мәнділік теңдеуі үшін кестелік мәндер  $p = 0,05$  және еркіндік дәрежесінің мәні  $f = n_0 - 1 = 2$ ;  $t_p(f) = 4,3$ .

Осылайша,  $b_3, b_4, b_{12}, b_{13}, b_{21}, b_{23}, b_{24}, b_{31}, b_{32}, b_{42}, b_{1234}$  коэффициенттері мәнді емес болып, оларды кемімел теңдеуінде ескермеу керек. Мәнді емес коэффициенттерді ескермеген кезде кемімел теңдеуінің түрленуі келесі формаға ие:

$$\hat{y} = 75,02 + 2,05x_1 + 4,07x_2 + 2,12x_1x_4 + 3,01x_3x_4 + 2,12x_4x_1 + 3,01x_4x_3$$

Кемімел теңдеуінің коэффициенттерінің мәнділігі мен теңдеудің адыкваттылығын тексеру үшін қосымша қатарлы тәжірибелер жүргізілді. Ойналатын дисперсия жоспар ортасындағы үш тәжірибе бойынша есептелінді:

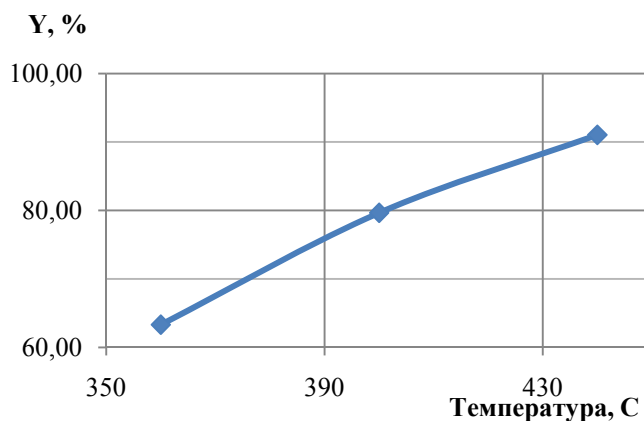
$$\bar{y}^0 = \frac{\sum_{u=1}^3 y_u^0}{3} = 81,33$$

мұндағы	$y_1 = 79,8\%$
	$y_2 = 81\%$
	$y_3 = 83,2\%$
	$y_u = 244\%$

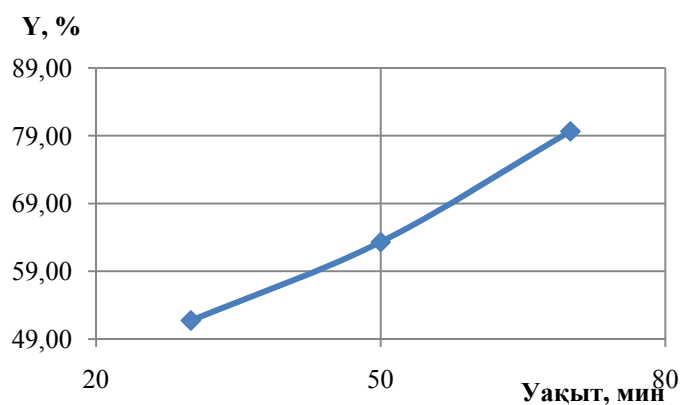
Алынған теңдеуінің адекваттылығын Фишер белгісі бойынша бақылады:

$$F = \frac{S_{қалдық}^2}{S_{алынған}^2};$$

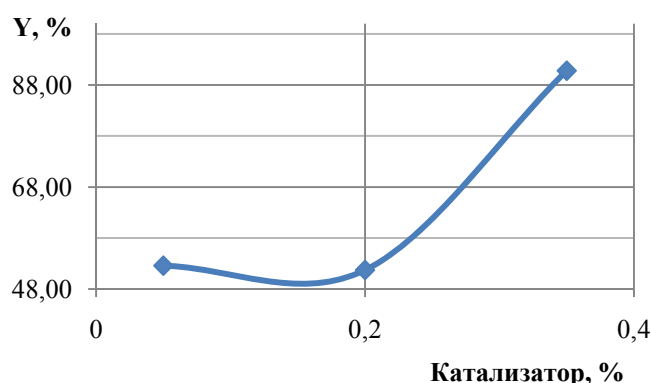
Әр түрлі факторлардың (үрдіс температурасы, гидрогенизация үрдісінің ұзақтылығы, біріншілік тас көмір шайыр фракциясына қосылатын катализатор мөлшері мен бастапқы сутегі қысымы) біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидробайыту үрдісіне әсері 1-4 суреттерде көрсетілген.



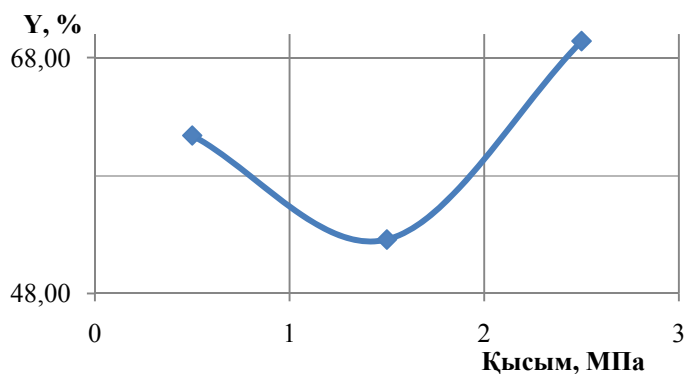
Сурет 1 – Температураның гидрогенизация дәрежесіне әсері



Сурет 2 – Уақыт ұзақтылығының гидрогенизация дәрежесіне әсері



Сурет 3 – Қосылатын катализатор мөлшерінің гидрогенизация дәрежесіне әсері



Сурет 4 – Сутегі қысымының гидрогенизация дәрежесіне әсері

Алынған теңдеулер тәжірибеге адекватты  $F_{расч} = 6,55$ . Фишер белгісінің кестелік мәні  $F_{табл} = 19,45$  мәнділік деңгейі үшін  $f_1 = 24, f_2 = 2$ . Демек, алынған кемімел теңдеуі тәжірибені адекватты бейнелейді.

Кемімел теңдеулері бойынша үрдістің параметрлік сезімталдығының талдауы сурет 1-4 көрсетілген. Есептеулер жоспардың ортасы үшін жасалынған. Біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизация дәрежесі температураның, ұзақтылықтың және қосылатын катализатор мөлшерінің жоғарлауына тәуелділігі (сур. 1-3) анықталды.

Осылайша, нанокатализатор  $Fe_3O_4$  қатысында біріншілік тас көмір шайыр фракциясының гидрогенизациясы жүргізілді. Үрдіс температурасы, үрдіс ұзақтылығы, қосылатын нанокатализатор мөлшері мен бастапқы сутегінің қысымы сияқты факторлардың әсері талдалынды. Гидрогенизация үрдісінің оңтайлы жағдайлары анықталды. Біріншілік тас көмір шайыр фракция-

сының гидрогенизация үрдісінің оңтайлы жағдайы ретінде температура 420°C, ұзақтылық 60 мин, қосылатын катализатор мөлшері 0,1% дан бастап 0,5% дейін және бастапқы сутегі қысымы 3 МПа болып табылды.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Ахметкаримова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Мулдахметов М.З., Жакупова А.Н., Таженова Р.А., Даутова З.С. // Известия НАН РК. - 2015. - №3. - С.116-124.
- [2] Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. - №3. С.22-28.
- [3] Байкенов М.И., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. - №5. С.70-74.
- [4] Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. // Catalysis Communications. – 2012. – №26. – P.231-234.
- [5] Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГГУ, 2003. – 550с
- [6] Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – 128с
- [7] Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Мейрамов М.Г., Ма Фэн Юнь. // Химия твердого топлива. – 2014. – №3. – С.65-70.
- [8] Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 67-70.

#### REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S., Meiramov M.G., Baikenov M.I., and other. *News of AS of RK*, **2015**, 3(411), 116-124 (in Russ).
- [2] Baikenov M.I., Baikenova G.G., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Solid fuel chemistry*, 2015, 49(3), 150-155 (in Eng).
- [3] Baikenov M.I., Tateeva A.B., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Solid fuel chemistry*, 2015, 49(5), 335-338 (in Eng).
- [4] Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. *Catalysis Communications*, **2012**, 26, 231-234 (in Eng).
- [5] Guylmaliev A.M., Golovin G.S., Gladyn T.G. *Theoretical foundations of coal chemistry*. М.: MSMU, **2003**, 550p (in Russ).
- [6] Maloletnev A.S., Krichko A.A., Garkusha A.A. *Preparation of synthetic liquid fuels by hydrogenation of coal*. М.: Nedra, **1992**, 128p (in Russ).
- [7] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Fengyun Ma. *Solid fuel chemistry*, **2014**, 48, P.208-213 (in Eng).
- [8] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. *Solid fuel chemistry*, **2005**, 42, 67-70 (in Russ).

**Ж.С. Ахметкаримова<sup>1</sup>, З.М. Мулдахметов<sup>1</sup>, Ж.Х. Мулдахметов<sup>1</sup>,  
М.И. Байкенов<sup>2</sup>, А.М. Дюсекенов<sup>2</sup>, Ж.К. Богжанова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганды, Казахстан

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, г. Караганды, Казахстан

#### ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ФРАКЦИИ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

**Аннотация:** В связи с неуклонным ростом цен на нефть практическое значение приобретает получение продуктов топливного и химического назначения из угля и тяжелых нефтей, что может рассматриваться как одно из перспективных направлений в энергетике и нефтехимической промышленности ближайшего будущего. Получение жидких топлив из твердых горючих ископаемых сводится к разрушению молекул исходного сырья, увеличению относительного содержания водорода, удалению кислорода, азота, серы и зольных минеральных веществ. Методом планирования эксперимента с использованием композиционного плана Бокса-Уилсона были определены оптимальные условия проведения процесса, гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы до 175°C. Установлено, влияние различных факторов, таких как, температура протекания процесса, время протекания реакции, давление водорода и количество добавляемого катализатора. Рассчитано уравнение регрессии, значимость уравнения оценена параметрическими критериями статистики (критерий Стьюдента и Фишера). Определено, что степень гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы с концом кипения 175°C возрастает с увеличением температуры, продолжительности и содержания добавляемого катализатора. Установлено, что наиболее оптимальная температура протекания процесса гидрогенизации составляет 420°C, начальное давление водорода 3,0 МПа и продолжительность проведения процесса 60 мин.

**Ключевые слова:** гидрогенизация, фракция первичной каменноугольной смолы, температура, давление водорода, нанокатализатор.

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 110 – 117

UDC 544.33; 544.34

**Zh.S.Akhmetkarimova<sup>1</sup>, Z.M. Muldakhmetov<sup>1</sup>, M.G. Meyramov<sup>1</sup>,  
A.T. Ordabaeva<sup>1</sup>, Zh.H. Muldakhmetov<sup>1</sup>, M.I. Baikenov<sup>2</sup>, A.M. Dyusekenov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda

<sup>2</sup>Academician E.A.Buketov Karaganda state university, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: [zhanarnf@mail.ru](mailto:zhanarnf@mail.ru), [myrzabek\\_b@mail.ru](mailto:myrzabek_b@mail.ru)

**HYDROGENATION OF ANTHRACENE  
IN THE PRESENCE COMPOSITE CATALYSTS**

**Annotation.** Due to rising oil prices gets practical value of the fuel and chemical products from coal and the appointment of heavy oils, it can be considered as one of the promising areas in the energy and petrochemical industry of the near future. Production of liquid fuel from solid fuels is reduced to molecular degradation of the feedstock, increasing the relative content of hydrogen, removal of oxygen, nitrogen, sulfur and mineral ash. The hydrocarbon feedstock consists of condensed aromatic hydrocarbons and other high-molecular compounds are a complex mixture of organic and mineral substances. In such systems it is quite difficult to describe the mechanism of the process of the activity and selectivity of selected catalysts. Model compounds (anthracene, phenanthrene, pyrene, naphthalene, and others.) facilitate the process of learning, depending on the reactivity of the chemical structure of substances as the organic fragments may represent a primary weight of coal tar and its fractions. The results of the hydrogenation model mixture (anthracene-benzothiophene), and the calculations of kinetic and thermodynamic parameters of the process. The results of the hydrogenation of the model anthracene compound. Thus, this article shows the process of hydrogenation of polyaromatic compounds, anthracene, in the presence of the synthesized composite catalysts based on Group VIII elements. In the process of hydrogenation of linear polyaromatic compound, anthracene, in the presence of a zeolite carrier, impregnated with finely divided iron and cobalt-containing additives, it can be stated that the synthesized cobalt-based catalyst shows high activity in hydrogenation processes hydro destruction object of study.

**Key words:** hydrogenation, anthracene, composite catalysts, cobalt, iron.

УДК 544.33; 544.34

**Ж.С. Ахметкаримова<sup>1</sup>, З.М. Мулдахметов<sup>1</sup>, М.Г. Мейрамов<sup>1</sup>,  
А.Т. Ордабаева<sup>1</sup>, Ж.Х. Мулдахметов<sup>1</sup>, М.И. Байкенов<sup>2</sup>, А.М. Дюсеменов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганды, Казахстан;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, г. Караганды, Казахстан

**ГИДРИРОВАНИЕ АНТРАЦЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Аннотация.** В связи с неуклонным ростом цен на нефть практическое значение приобретает получение продуктов топливного и химического назначения из угля и тяжелых нефтей, что может рассматриваться как одно из перспективных направлений в энергетике и нефтехимической промышленности ближайшего будущего. Получение жидких топлив из твердых горючих ископаемых сводится к разрушению молекул исходного сырья, увеличению относительного содержания водорода, удалению кислорода, азота, серы и зольных минеральных веществ. Углеводородное сырье состоит из конденсированных ароматических углеводородов и других высокомолекулярных соединений, является сложной смесью органических и минеральных веществ. В таких системах достаточно сложно описать механизм процесса активности и селективности выбранных

катализаторов. Модельные соединения (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин и др.) облегчают процесс изучения зависимости реакционной способности от химического строения веществ, так как фрагментарно могут представить органическую массу первичной каменноугольной смолы и ее фракции. В работе представлены результаты гидрогенизации модельного соединения антрацен. Тем самым, в данной статье представлен процесс гидрирования полиароматического соединения, антрацена, в присутствии синтезированных композитных катализаторов на основе элементов VIII группы металлов. В процессе гидрирования линейного полиароматического соединения, антрацена, в присутствии цеолитного носителя, импрегнированных высокодисперсными железо- и кобальтсодержащими добавками, можно констатировать, что синтезированный катализатор на основе кобальта проявляет высокую активность в процессах гидрирования, гидродеструкции объекта исследования.

**Ключевые слова:** гидрогенизация, антрацен, композитные катализаторы, кобальт, железо.

Химические процессы, в которых под давлением водорода осуществляются преобразования полиароматических углеводородов, составляющие фрагменты органической массы угля и тяжелых углеводородов, играют важнейшую роль не только в нефтехимической, углехимической промышленности, но по масштабам использования будут занимать одно из ведущих мест среди каталитических химических процессов. Все более очевидным становится тот факт, что особый интерес для решения ряда технических задач переработки топлива представляют полиароматические углеводороды.

Процесс гидрогенизации протекает при участии катализаторов, ускоряющих реакции гидрирования. Катализаторы гетерогенного гидрирования – обычно многокомпонентные каталитические системы на основе переходных металлов VIII группы (Fe, Ni, Co, Mo), а также их оксидов или сульфидов. Нанесенные оксидные катализаторы гидрирования, применяемые обычно для гидрирования в газовой фазе, получают осаждением гидроксидов металлов из растворов их солей на пористый носитель или пропиткой последнего раствором соли активного компонента, затем следует сушка и восстановление.

Пористые катализаторы, применяемые обычно для гидрирования в жидкой фазе, готовят выщелачиванием сплавов, содержащих активный в реакции гидрирования металл, например Ni, Co, Fe, и др [1].

Наибольшее распространение такие катализаторы гидрирования получили в нефтеперерабатывающей промышленности в процессах гидроочистки и гидрообессеривания нефтяных фракций и остатков, гидрокрекинга, каталитического риформинга.

Нанесение каталитически активного компонента тонким слоем, с максимально равномерным распределением его на поверхности, обеспечивает уменьшение расходов активных металлов, дает увеличение активной поверхности при невысоком содержании активного агента. Носитель, как правило, повышает активность катализатора, придает ему механическую прочность и уменьшает его расход. Это обеспечивает более эффективное взаимодействие реагентов с каталитически активным металлом. В качестве носителя применяли синтетически цеолит. Структурно цеолиты являются сложными кристаллическими неорганическими полимерами, элементарными строительными блоками в которых являются тетраэдры  $AlO_4$  и  $SiO_4$  (атомы Al и Si принято идентифицировать как T атомы) связанные с друг с другом общим ионом кислорода. Каждый тетраэдр  $AlO_4$  несет отрицательный заряд, компенсируемый вне каркасными катионами. Важно отметить, что согласно Ловенштейну [2-5], смежное расположение тетраэдров  $AlO_4$  в каркасе цеолитов невозможно из-за электростатического отталкивания отрицательных зарядов этих тетраэдров. Поэтому, отношение числа атомов кремния в каркасе цеолита к числу атомов алюминия не может быть меньше единицы. Бесконечно простирающийся трехмерный четырехсвязный каркас, образованный тетраэдрами  $AlO_4$  и  $SiO_4$ , формирует пористую структуру цеолита (рис.1).

В качестве подложки катализаторов использовался один из наиболее современных сверхвысококремнеземных синтетических цеолитов ZSM-5 с модулем  $Si/Al = 50$ . По данным [6] цеолит ZSM-5 –  $Na[AlSi_96-nO_{192}] \cdot 16H_2O$ , ( $n = 3 \div 5$ ), средний размер каналов  $0.51 \times 0.56 - 0.51 \times 0.55$  (3D). Цеолит ZSM-5 (zeolite «Soconimobil») не содержит больших полостей. Он представляет собой трехмерную пористую структуру, состоящую из прямых каналов и связывающих их зигзагообразных каналов. Диаметр 10-членных колец, являющихся сечениями прямых каналов цеолита ZSM-5, составляет 0.55 нм.

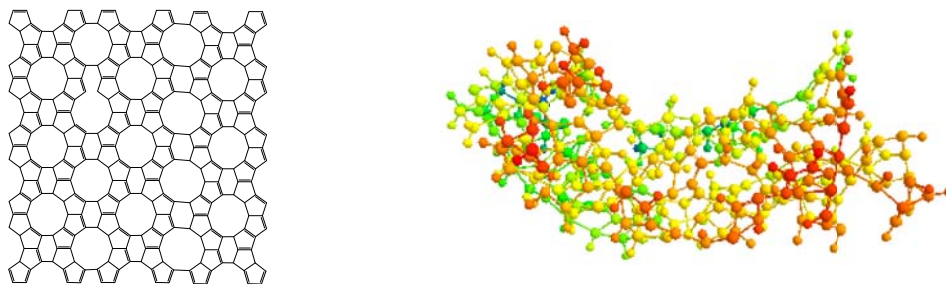


Рисунок 1 - Структура цеолита

Высокодисперсное распределение активных металлов может быть достигнуто импрегнированием носителя (синтетического цеолита ZSM-5) растворами их солей и комплексных соединений с последующим переводом в требуемую форму с использованием различных химических или физических воздействий.

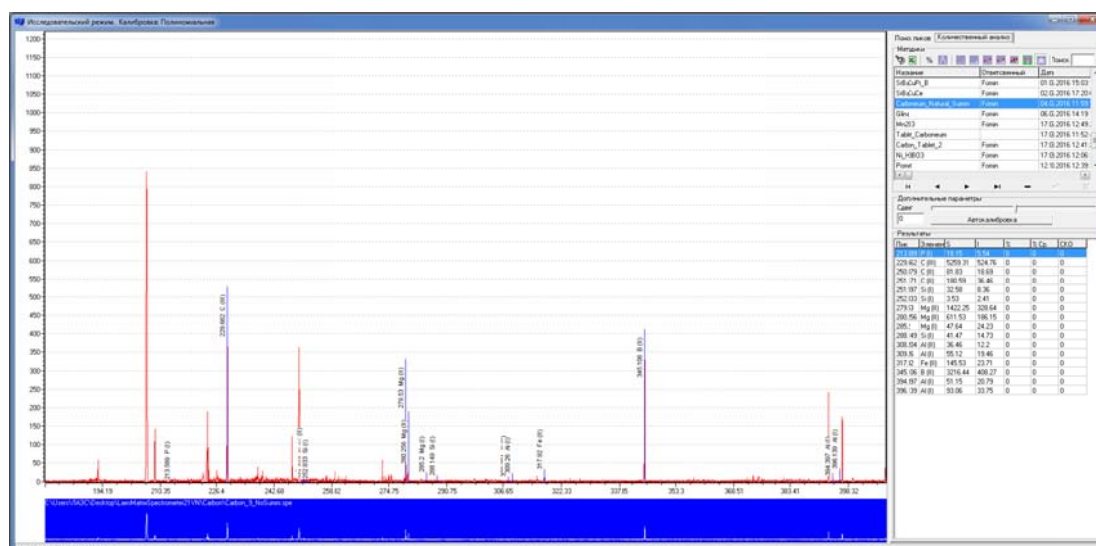
Нанесение активных добавок проводили в два этапа:

1. Пропитывание носителя водорастворимыми солями с последующим удалением влаги;
2. Обработка полученного продукта в термических условиях.

В условиях термического воздействия происходит деструкция солей металлов, адсорбированных в порах носителя, за счет высокотемпературного воздействия. Образующиеся атомы и кластеры металлов модифицируют активные центры, находящиеся в определенных точках цеолита, происходит стабилизация в нано- и мезопорах носителя и их закрепление на поверхности носителя[7].

Для получения композитного железосодержащего катализатора сульфат железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) растворяли в дистиллированной воде и добавили к синтетическому цеолиту, перемешивали в течение 60 минут при комнатной температуре и упарили на роторном испарителе. Получили цеолит с нанесенным сульфидом железа. Модифицирование полученного образца проводили в условиях термической обработке (при температуре  $750^\circ\text{C}$ , длительность 30 минут) с целью перевода металлов в оксидную форму. В ходе, которого происходит формирование каталитически активных центров, с образованием оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$ ).

Аналогично был получен композитный катализатор на основе кобальта импрегнированный на поверхность синтетического цеолита ( $\text{CoO}/\text{ZSM}$ ).





синтезированного катализатора проведен атомно-эмиссионный анализ на приборе - лазерный атомно-эмиссионный спектрометр LaesMatrixSpectrometer оптическая схема Пашена-Рунге с длиной оптического пути 250мм, с дифракционной решёткой 2400штр/мм и 5 ПЗС детекторами фирмы Toshiba, диапазон длин волн от 190 до 420нм.

Анализируя атомно-эмиссионный спектр катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$  следует, отметить наличие таких элементов как, алюминий, кремний формирующих пористую структуру цеолита. Несмотря на незначительное количество нанесенного железа (>5%), спектр демонстрирует присутствие пика высотой 317,92 нм, площадью 145,53 нм, что подтверждает его наличие на носителе.

Таким образом, согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии гематит нанесен на цеолит, представлен в виде катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$ .

С целью изучения активности синтезированных композитных катализаторов, нанесенных на цеолит, проведено гидрирование полиароматического соединения. Реакции каталитического гидрирования полициклических углеводородов позволяют изучить механизмы процесса деструкции и гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья. Одной из наиболее удобных моделей, используемых при изучении данного процесса, является – антрацен. В сравнении с другими полиароматическими углеводородами (фенантрен, нафталин и др.), антрацен легче присоединяет водород, в более жестких условиях отдает его, являясь донором водорода в процессе ожижения тяжелого углеродного сырья[8-10].

Следовательно, полиядерные ароматические соединения можно разделить на два основных типа:

1. Соединения, в которых бензольные ядра изолированы и в определенной степени автономны:



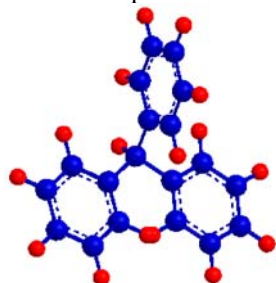
Бифенил



Флуарен

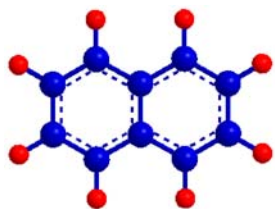


Дифенилметан

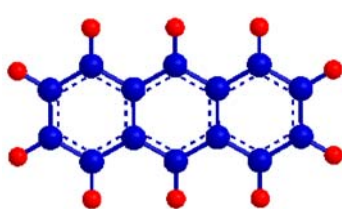


Трифенилметан

2. Соединения с конденсированными бензольными ядрами:



Нафталин



Антрацен



Фенантрен

Приведенные данные свидетельствуют о том, что поликонденсированные ароматические углеводороды обладают достаточно реакционноспособными связями, имеющими частично характер изолированной двойной связи.

Таким образом, объектом исследования выбран - антрацен. Представляет собой сочетание трех шестичленных циклов. Изучение антрацена при помощи рентгеноструктурного анализа показы-

вает, что все 14 атомов углерода молекулы антрацена лежат в одной плоскости [11-14]. Это кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячем бензоле, плохо растворимое в спирте и эфире и нерастворимое в воде.

Особенно подвижны в молекуле антрацена атомы водорода в положении 9 и 10, т.е. в среднем, так называемом мезо- положении. Подвижность атомов водорода в мезо- положении проявляется, в частности, в том, что при действии окислителей они окисляются гораздо легче других атомов с образованием антрахинона.

Анализ исследований [15-20], связанных с гидрогенизацией полиароматических углеводородов, приводит к выводу, что на скорость гидрирования полициклических углеводородов в условиях, не осложненных побочными реакциями полимеризации и расщепления, влияет, прежде всего, их строение. Для изучения активности железосодержащей каталитической добавки, проведена оценка влияния катализатора на степень конверсии антрацена в процессе гидрогенизации.

Эксперименты гидрирования антрацена проводили в автоклаве высокого давления «CJF-0,05» из жаропрочной нержавеющей стали объемом 0,05 л. Предварительно перемешанные исходные компоненты помещали в реактор, герметизировали, продували водородом и закачивали водород до 4,0 МПа, нагревали до температуры 400°C при скорости нагрева 10°C в минуту. Продолжительность процесса составила 60 мин после достижения автоклавом рабочей температуры. После окончания эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры.

На рисунке 3 представлена хроматограмма продуктов гидрирования антрацена с использованием в качестве катализатора оксида железа, на цеолите.

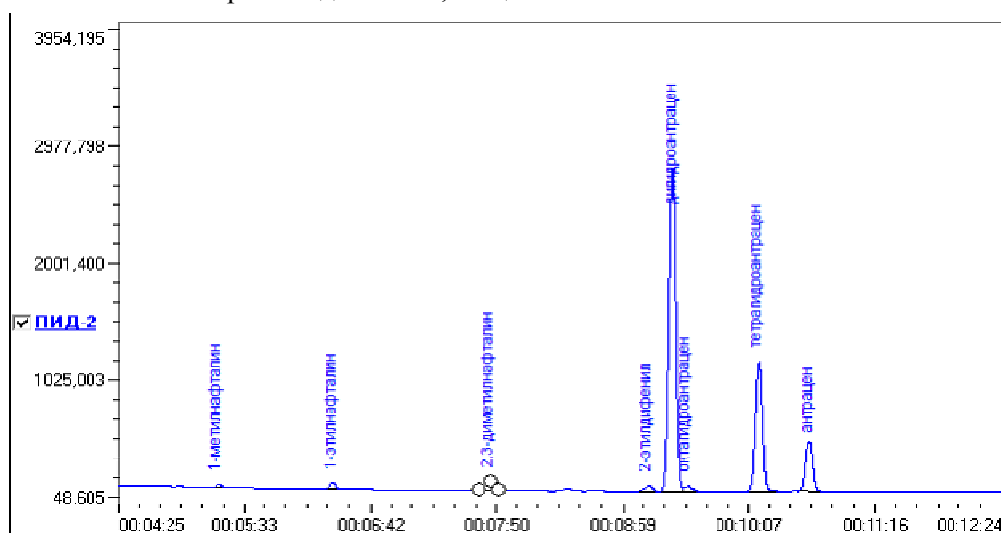


Рисунок 3 - Хроматограмма продуктов гидрирования антрацена в присутствии катализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM

Анализируя хроматограмму представленную на рисунке 3 установлено, что присутствуют пики производных нафталина (от 0,36 до 2,21%) и антрацена (0,95 до 60,01%). Также присутствует исходный антрацен в количестве 9,36%. Активность и селективность синтезированных композитных катализаторов оценивали по выходу продуктов гидрирования и гидрогенолиза (табл. 1).

Таблица 1 – Компонентный состав гидрирования антрацена в присутствии катализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM

Компонент	Время, мин	Концентрация, %
1-метилнафталин	5,33	0,36
1-этилнафталин	6,37	0,95
2,3-диметилнафталин	7,80	2,21
2-этилдифенил	9,22	1,30
Дигидроантрацен	9,44	60,01
Октагидроантрацен	9,56	0,95
Тетрагидроантрацен	10,21	24,78
Антрацен	10,68	9,36

Следовательно, приведенные данные каталитического гидрирования антрацена позволяют заключить, что в данном процессе происходит изменение направления реакции гидрирования и деструкции антрацена, связанных с разрушением ароматических структур, образованием гидроароматических углеводородов и выделением активных радикалов атомов водорода, которые повышают реакционную способность соединений. Однако, как было уже отмечено, присутствует исходное вещество – антрацен в количестве 9,36%. Продукты гидрирования определены в концентрации 85,74%, а продукты деструкции составили 4,82%. Также выявлено небольшая концентрация продуктов изомеризации, менее 1%.

В работе использовались методы ХМС и ГЖХ анализа газообразных и жидких продуктов реакции. ХМС исследование проводилось на приборе HP 5890/ 5972 MSD фирмы Аджилент (США), на капиллярной колонке DB-5ms30mmx 0.250mm x 0.50µm, в интервале температур 60-300<sup>0</sup>С. Идентификация веществ производилась по масс-спектральной базе данных NIST98.

ГЖХ анализ газообразных продуктов проводился на хроматографе «Кристаллюкс 4000 М» (Россия) с детекторным модулем 2ДТП/ПИД, на колонке СаА 1- 3м, d-3мм для постоянных газов и на колонке Porapak R 1- 3м, d-3мм для углеводородных газов. ГЖХ анализ жидких составляющих проводился на хроматографе «Кристаллюкс 4000 М» с детектором ПИД на колонке DB-5ms 30mmx 0.250mm x 0.50µm. с программированием температуры термостата 120-280<sup>0</sup>С. Для ГЖХ был разработан метод анализа продуктов гидрирования антрацена. В методе использовалась база данных компонентного состава, созданная на основе результатов анализа стандартных образцов и ХМС анализа продуктов реакции.

Изменяя условия можно регулировать ход процесса гидрогенизации с получением целевых продуктов.

В аналогичных условиях на модифицированном кобальтоксидном катализаторе на цеолитном носителе образуется больше продуктов гидрирования и меньше гидрогенолиза, чем на железоксидном катализаторе (рис.4, табл. 2).

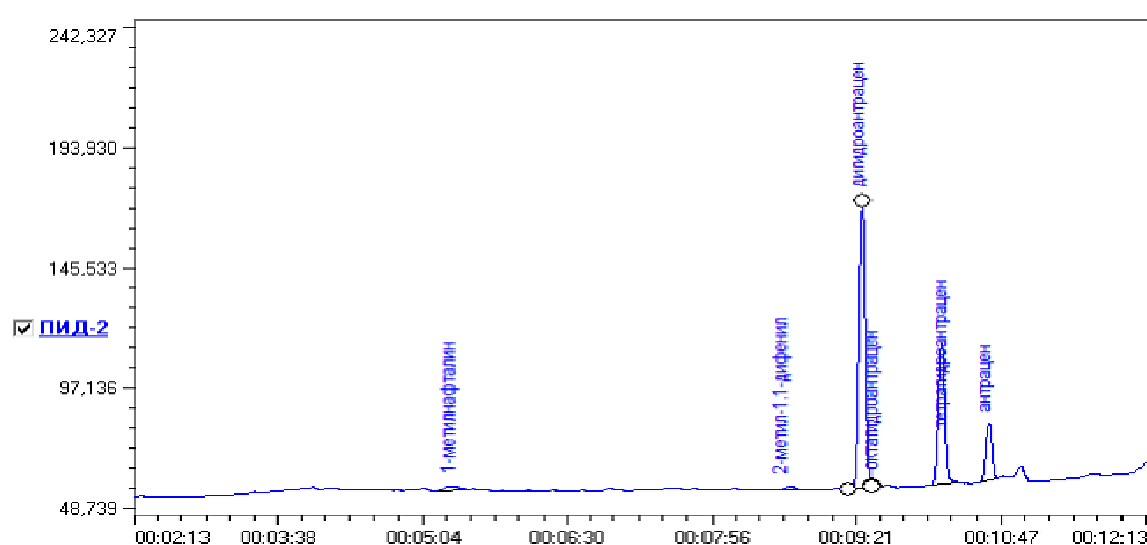


Рисунок 4 - Хроматограмма продуктов гидрирования антрацена в присутствии катализатора CoO/ZSM

Таблица 2 – Компонентный состав гидрирования антрацена в присутствии катализатора CoO/ZSM

Компонент	Время, мин	Концентрация, %
1-метилнафталин	5,38	1,36
2-метил-1,1-дифенил	8,65	1,05
Дигидроантрацен	9,43	57,10
Октагидроантрацен	9,57	0,46
Тетрагидроантрацен	10,21	29,03
Антрацен	10,67	11,01

На рисунке 4 представлен состав продуктов гидрирования антрацена. Присутствует значительное количество дигидроантрацена (57,10%), тетрагидроантрацена (29,03%). Производные деструкции присутствуют в количестве 2,41% в сумме. В таблице 2 представлен компонентный состав гидрирования антрацен.

В ходе исследования установлено, что в одинаковых условиях  $Fe_2O_3/ZSM$  и  $CoO/ZSM$  образуют состав продуктов реакции различный по соотношению компонентов. Так, при незначительной разнице в степени конверсии антрацена – 95,02% для  $Fe_2O_3/ZSM$  и 97,38% для  $CoO/ZSM$ , разница в содержании продуктов гидрогенолиза и гидрирования более заметна.

Таким образом, в ход проведения сравнительного анализа представленных продуктов реакции полученных в процессе гидрирования линейного полиароматического соединения, антрацена, в присутствии цеолитного носителя, импрегнированных высокодисперсными железом- и кобальтсодержащими добавками, можно констатировать, что синтезированные катализатор на основе кобальта проявляет высокую активность в процессах гидрирования, гидродеструкции объекта исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахметкаримова Ж.С. // Химический журнал Казахстана. – 2014. – №4. – С.121-127.
- [2] Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И. // Доклады НАН РК. – 2015. – №3. С.80-87.
- [3] Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., МаФэнЮнь. // Химия твердого топлива. – 2016. – №5. С.3– 8.
- [4] Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. – №3. – С.22-28.
- [5] Ахметкаримова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Мулдахметов М.З., Жакупова А.Н., Таженова Р.А., Даутова З.С. // Известия НАН РК. – 2015. – №1. – С.116-124.
- [6] Гудун К.А., Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., // Вестник КарГУ. - 2013. - №1(69). – С.44-48.
- [7] Малышев В.П., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж. // КИМС. – 2011. - №1(274). – С.61-70
- [8] Ахметкаримова Ж.С. Теория и практика переработки тяжелого углеводородного сырья Центрального Казахстана. – Караганда: «Форма Плюс», 2016. – 365 с.
- [9] Гагарин С.Г., Кирилина Т.А., Кричко А.А. // Химия твердого топлива. – 1987. – №3. С.110-114.
- [10] Baikenov M.I., Fengyun Ma, AkhmetkarimovaZh.S. // European Applied Sciences. – 2013. - №3. – P.71-73.
- [11] Малышев В.П. // КИМС. - 2009. - №4(265). –С.61-71.
- [12] Ахметкаримова Ж.С., МаФэнЮнь, Байкенов М.И. // Доклады НАН РК. - 2014. - №1. - С.70-77.
- [13] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Rapikov A.R., BogzhanovaZh.K., AkhmetkarimovaZh.S., MuldakhmetovZh.H. // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. – 2016. №1. – P. 40– 44.
- [14] AkhmetkarimovaZh.S., MuldakhmetovZh.H., BaikenovM.I., DyusekenovA.M. // Химический журнал Казахстана. – 2016. - №1. – С. 331-336.
- [15] Ахметкаримова Ж.С., Молдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Дюсекенов А.М., Богжанова Ж.К. // Известия НАН РК. – 2016. – №2 – С. 23– 29.
- [16] Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – С.336.
- [17] Haley S.K., Bullin J.A., Anthony R.G. // Fuel Process Technology. – 1982. – 4(2). – P.191.
- [18] Каримова Л., Каримов Р. Равновесно-кинетический анализ. – М.: LapLambertAcademicPublishing, 2014. – 65с.
- [19] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 315с.
- [20] Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 67-70.

#### REFERENCES

- [1] AkhmetkarimovaZh.S. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2014**, 4. 121-127 (in Russ).
- [2] AkhmetkarimovaZh.S.,Muldakhmetov Z.M., Meiramov M.G., and other. *Reports of NAS of RK*, **2015**, 3, 80-87 (in Russ).
- [3] AkhmetkarimovaZh.S., Baikenov M.I., Feng-yun Ma. *Solid fuel chemistry*, **2016**, 5, P.277-281(in Russ).
- [4] Baikenov M.I., Baikenova G.G., AkhmetkarimovaZh.S., and other. *Solid Fuel Chemistry*, **2015**, 3, 22-28 (in Russ).
- [5] AkhmetkarimovaZh.S.,Baikenov M.I., Muldakhmetov M.Z., and other. *News of NAS of RK*, **2015**, 1, 116-124 (in Russ).
- [6] Gudun K.A., AkhmetkarimovaZh.S.,Feng-Yung Ma, Baikenov M.I. *Bulletin of the University*, **2013**, 1(69), 44-48 (in Russ).
- [7] Malyshev V.P., Karimov L.M., ZhumashevK.Zh. *CUMR*, **2011**, 1(274), 61-70 (in Russ).
- [8] AkhmetkarimovaZh.S. *Theory and practice of processing heavy hydrocarbon feedstock's in Central Kazakhstan*. Karaganda: Form Plus, **2016**, 365 p. (in Russ).
- [9] Gagarin S.G., Kirilina T.A., Krichko A.A. *Solid Fuel Chemistry*, **1987**, 3, 110-114 (in Russ).
- [10] Baikenov M.I., Fengyun Ma, AkhmetkarimovaZh.S. *European Applied Sciences*, **2013**, 3, 71-73 (n Eng).

- [11] Malyshev V.P. *CUMR*, **2009**, 4(264), 61-71 (in Russ).
- [12] AkhmetkarimovaZh.S.,Fengyun Ma, Baikenov M.I. *Reports of NAS of RK*, **2014**, 1, 70-77 (in Russ).
- [13] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., AkhmetkarimovaZh.S., and other. *Bulletin of the University*, **2016**, 1(69), 40-44 (in Eng).
- [14] AkhmetkarimovaZh.S.,MuldakhmetovZh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2016**, 1, 331-336 (in Eng).
- [15] AkhmetkarimovaZh.S.,Muldakhmetov Z.M., Baikenov M.I., and other. *News of NAS RK*, **2016**, 2, 23-29 (in Kaz).
- [16] Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. *Chemistry and processing of coal*. M.: Chemistry, **1988**, 336p (in Russ).
- [17] Haley S.K., Bullin J.A., Anthony R.G. *Fuel Process Technology*, **1982**, 4(2), 191 (in Eng).
- [18] Karimova L., Karimov R. *Equilibrium-kinetic analysis*. M.: Lap Lambert Academic Publishing, **2014**, 65p (in Russ).
- [19] Ctromberg A.G., Semchenko D.P. *Physical chemistry*. M.: Higher School, **1988**, 315p (in Russ).
- [20] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. *Solid fuel chemistry*, **2005**, 42, 67-70 (in Russ).

УДК 544.33; 544.34

**Ж.С. Ахметкәрімова<sup>1</sup>, З.М. Молдахметов<sup>1</sup>, М.Г. Мейрамов<sup>1</sup>,  
А.Т. Ордабаева<sup>1</sup>, Ж.Х. Молдахметов<sup>1</sup>, М.И. Байкенов<sup>2</sup>, А.М. Дюсеменов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ҚР органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан

<sup>2</sup>Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан

### **КОМПОЗИТТІ КАТАЛИЗАТОРЛАР ҚАТЫСЫНДА АНТРАЦЕННІҢ ГИДРЛЕУІ**

**Аннотация.** Мұнай бағаларының үздіксіз жоғарлауы көмір мен ауыр мұнайдан отын және химиялық белгілеуіндегі өнімдерді алу тәжірибелі маңызды болады, бұл жақын болашақтағы энергетика мен мұнай химия өнеркәсіптеріндегі келешегі бар бағыттың бірі ретінде қарастырылады. Қатты жанатын қазбалардан сұйық отындарды алу бастапқы өнімнің молекулалардың бөлінуіне, сутегі көлемінің біршама жоғарлауына, оттегіні, азотты, күкіртті және күлді минералды заттарды кетіруге әсер етеді. Көмірсутекті шикізат органикалық және минералды заттардың қоспасы болып саналып, конденсирленген ароматикалық көмірсутектерінен және жоғары молекулалық қосылыстардан тұрады. Осындай жүйелерде алынған катализаторлардың белсенділік пен іріктелгіштік механизмдерін сипаттау айтарлықтай қиын. Үлгілі қосылыстар (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин және т.б.) заттың химиялық құрылымына реакциялық қабілеттілік тәуелділігінің зерттеуін жеңілдетеді, өйткені олар біріншілік тас көмір шайырының және оның фракцияларының органикалық массаларының үзіндісі ретінде қарастырылады. Мақалада үлгілі қосылыс ретінде антраценнің гидрогенизация нәтижелері көрсетілді. Осылайша, мақалада полиароматикалық қосылыстың, антраценнің, VII топ элементтерінің негізінде алынған композитті катализаторлар қатысында гидрлеу үрдісі көрсетілген. Линеарлы полиароматикалық қосылыстың, антраценнің, цеолит тасымалдағышы қатысында, жоғарыдисперсті темір және кобальт құрамды қосылыстармен импрегнирленген қоспалар қатысындағы гидрлеу үрдісі нәтижесінде келесі тұжырым жасауға болады, кобальт негізінде синтезделген катализатор зерттеу нысанының гидрлеу үрдісі кезінде жоғары белсенділігін көрсетеді.

**Тірек сөздер:** гидрогенизация, антрацен, композиттік катализаторлар, кобальт, темір

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 118 – 124

UDC 536.36+66-971+546.72:76:711/.717:654:4

**B.K. Kasenov<sup>1</sup>, Zh.I. Sagintaeva<sup>1</sup>, Sh.B. Kasenova<sup>1</sup>,  
E.E. Kuanyshbekov<sup>1</sup>, M.A. Isabaeva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan;

<sup>2</sup> S. Toraighyrov Pavlodar State University, Pavlodar

[kasenov1946@mail.ru](mailto:kasenov1946@mail.ru)

**EVALUATION STANDARD THERMODYNAMIC FUNCTIONS  
FERRO-CHROME-MANGANITE  $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  AND  
 $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  (Ln – La, Nd;  $\text{Me}^{\text{I}}$  – Li, Na, K;  $\text{Me}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba)**

**Annotation.** In developed an optimal technique for the first time to calculate the standard enthalpy of formation of ferro-chrome-manganite from simple substances [ $\Delta_f H^\circ(298,15)$ ] (kJ/ mol):  $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = -3285,2$ ;  $\text{LaNaFeCrMnO}_{6,5} = -3356,3$ ;  $\text{LaKFeCrMnO}_{6,5} = -3438,5$ ;  $\text{LaMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3289,9$ ;  $\text{LaCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3500,3$ ;  $\text{LaSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3593,5$ ;  $\text{LaBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3606,3$ ;  $\text{NdLiFeCrMnO}_{6,5} = -3284,4$ ;  $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5} = -3356,3$ ;  $\text{NdKFeCrMnO}_{6,5} = 3439,1$ ;  $\text{NdMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3289,1$ ;  $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3500,0$ ;  $\text{NdSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3593,2$  and  $\text{NdBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3606,5$ . Also approximate methods to calculate the standard heat capacity and standard entropy studied ferro-chromium manganites.

**Keywords:** Ferro-chromium-manganite, alkaline, alkaline earth metals, lanthanum, neodymium, thermodynamic.

УДК 536.36+66-971+546.72:76:711/.717:654:4

**Б.К. Касенов<sup>1</sup>, Ж.И. Сагинтаева<sup>1</sup>, Ш.Б. Касенова<sup>1</sup>,  
Е.Е. Куанышбеков<sup>1</sup>, М.А. Исабаева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> – Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда;

<sup>2</sup> – Павлодарский государственный университет, им. С. Торайгырова, г. Павлодар

**ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ  
ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТОВ СОСТАВОВ  $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  И  
 $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  (Ln – La, Nd;  $\text{Me}^{\text{I}}$  – Li, Na, K;  $\text{Me}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba)**

**Аннотация.** По разработанной оптимальной методике впервые вычислены стандартные энтальпии образования ферро-хромоманганитов из простых веществ [ $\Delta_f H^\circ(298,15)$ ] (кДж/моль):  $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = -3285,2$ ;  $\text{LaNaFeCrMnO}_{6,5} = -3356,3$ ;  $\text{LaKFeCrMnO}_{6,5} = -3438,5$ ;  $\text{LaMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3289,9$ ;  $\text{LaCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3500,3$ ;  $\text{LaSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3593,5$ ;  $\text{LaBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3606,3$ ;  $\text{NdLiFeCrMnO}_{6,5} = -3284,4$ ;  $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5} = -3356,3$ ;  $\text{NdKFeCrMnO}_{6,5} = 3439,1$ ;  $\text{NdMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3289,1$ ;  $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3500,0$ ;  $\text{NdSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3593,2$  и  $\text{NdBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5} = -3606,5$ . Также приближенными методами рассчитаны стандартные теплоемкости и стандартные энтропии исследуемых ферро-хромоманганитов.

**Ключевые слова:** ферро-хромоманганит, щелочные, щелочноземельные металлы, лантан, неодим, термодинамика.

Манганиты, хромиты и ферриты обладают уникальными физико-химическими свойствами, они широко используются в электронике, материаловедении, медицине и др. [1-3]. Определенный

интерес вызывает сочетание манганитов, хромитов и ферритов в одном соединении в виде ферро-хромо-манганитов. В связи с этим в данной работе приводятся результаты расчетов стандартных термодинамических свойств ферро-хромо-манганитов составов  $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  и  $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  ( $\text{Ln} - \text{La, Nd}$ ;  $\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ ;  $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ), которые впервые получены в виде наноразмерных частиц в лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж.Абишева (г. Караганда). О синтезе ряда соединений указанного состава нами опубликовано в [4]. Следует отметить, что представленные в данной работе результаты исследований является продолжением наших работ в области синтеза и физико-химии манганитов, хромитов и ферритов [5-8].

Для физико-химического моделирования процессов получения и направленного синтеза ферро-хромо-манганитов важное значение имеет знание их термодинамических свойств, особенно такой энергетической характеристики, как стандартная энтальпия образования.

Для расчета стандартных энтальпий образования исследуемых ферро-хромо-манганитов наиболее приемлемым оказался разработанный нами метод вычисления стандартных энтальпий образования тройных манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов [5, 9].

Суть расчета заключается в следующем.

1. Находим коэффициент подобия  $K_1$  из соотношения

$$K_1 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3, \quad (1)$$

где  $\Delta_f H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3$  – стандартная энтальпия образования перманганата редкоземельного металла из простых веществ,  $\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3$  – сумма энтальпии образования из простых оксидов или условно принятая стандартная энтальпия образования перманганата редкоземельного металла из оксидов, равная

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 = 0,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Ln}_2\text{O}_3 + 1,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (2)$$

2. Далее вычисляем коэффициент подобия  $K_2$  по уравнению

$$K_2 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4$  – стандартная энтальпия образования перманганата щелочного металла из оксидов, равная

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{Me}_2\text{O} + 0,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (4)$$

3. Коэффициент подобия  $K_3$  находим из соотношения

$$K_3 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 \quad (5)$$

где  $\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2$  – стандартная энтальпия образования перманганата щелочноземельного металла из оксидов, равная

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 = \Delta_f H^\circ_{298} \text{MeO} + \Delta_f H^\circ_{298} \text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (6)$$

4. Определяем средний коэффициент подобия  $\bar{K}$ :

$$\bar{K} = (K_1 + K_2 + K_3) / 3 \quad (7)$$

5. Вычисляем  $\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ :

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} = 0,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Ln}_2\text{O}_3 + 1,5 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Me}_2\text{O} + 3 \Delta_f H^\circ_{298} \text{MeO} + 2 \Delta_f H^\circ_{298} \text{Mn}_2\text{O}_7 \quad (8)$$

6. Аналогично уравнениям (1, 3, 5) можно описать соотношение:

$$\bar{K} = \Delta_f H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} \quad (9)$$

из которого получаем

$$\Delta_f H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \bar{K} \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} \quad (10)$$

С учетом соотношений (9, 10) для ферро-хромо-манганитов редкоземельных и щелочных металлов можно записать следующее уравнение:

$$\Delta_f H^\circ_{298,15} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298,15} \text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \Delta_f H^\circ_{298,15} \text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ_{298,15} \text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}, \quad (11)$$

а для ферро-хромо-манганитов редкоземельных и щелочноземельных металлов следующее соотношение:

$$\frac{\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12}}{\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LnMe}^{II}_{0,5} \text{FeCrMnO}_{6,5}} = \frac{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12}}{\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LnMe}^{II}_{0,5} \text{FeCrMnO}_{6,5}} \quad (12)$$

где  $\Delta_f H^\circ(298,15)$  – стандартная энтальпия образования из простых веществ,  $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$  – стандартная энтальпия образования из оксидов,  $\text{Me}^I$  – щелочные,  $\text{Me}^{II}$  – щелочноземельные металлы, Ln – La, Nd. В таблице 1 приведены термодинамические характеристики веществ, использованные для расчета  $\Delta_f H^\circ(298,15)$  ферро-хромо-манганитов.

Таблица 1 – Исходные данные для расчета стандартных энтальпий образования цинкато-манганитов

№ п.п	Соединение	$-\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ , кДж/моль	$\bar{K}_{\text{ср}}$	$-\Delta_f H^\circ(298,15)$ , кДж/моль	Литература
1	2	3	4	5	6
1	LaLi <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	5514,4	1,2375	6824,1	[5, 9, 10]
2	LaNa <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	5340,5	1,3084	6987,5	-/-
3	LaK <sub>3</sub> Sr <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	5127,3	1,3545	6944,8	-/-
4	LaRb <sub>3</sub> Ba <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	4965,6	1,3703	6804,3	-/-
5	NdLi <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	5521,1	1,2341	6813,4	-/-
6	NdNa <sub>3</sub> Ca <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	5347,2	1,3050	6977,9	-/-
7	NdK <sub>3</sub> Sr <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	5134,0	1,3510	6936,0	-/-
8	NdRb <sub>3</sub> Ba <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	4972,0	1,3669	6796,0	-/-
9	Li <sub>2</sub> O			593,94	[10]
10	Na <sub>2</sub> O			414,84	[10]
11	K <sub>2</sub> O			362,33	[11]
12	MgO			601,49	[12]
13	CaO			635,09	[12]
14	SrO			590,10	[12]
15	BaO			548,10	[12]
16	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1794,94	[13]
17	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1808,32	[13]
18	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			822,16	[14]
19	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1140,56	[15]
20	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			957,72	[15]

Из данных таблицы 1 вычисляем значения  $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I \text{FeCrMnO}_{6,5}$  и  $\text{LnMe}^{II}_{0,5} \text{FeCrMnO}_{6,5}$  и с использованием величин  $\bar{K}_{\text{ср}}$  вычисляем  $\Delta_f H^\circ(298,15)$  ферро-хромо-манганитов (таблица 2).

Расчет  $\Delta_f H^\circ(298,15)$  ферро-хромо-манганитов можно показать на примере LaLiFeCrMnO<sub>6,5</sub>.

$$1. \quad 0,5\text{La}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Li}_2\text{O} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0,5\text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$$

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{La}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{Li}_2\text{O}(\text{тв.}) + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{тв.}) + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15) \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{тв.}) = 0,5(1794,94) + 0,5(-593,94) + 0,5(-822,16) + 0,5(-1140,56) + 0,5(-957,72) = -2654,66 \text{ кДж/моль} \quad (13)$$

Подставляя  $\Delta_f H^\circ(298,15)$  оксидов, приведенных в таблице 2 получаем  $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}$ , равную - 2654,7 кДж/моль. Из данных таблицы 1 и уравнения (11) получаем, что:

$$\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = 1,2375 \quad (14)$$

или 
$$\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = 1,2375 \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} \quad (15)$$

Подставляя значение  $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$  получаем:  $\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = -2654,7 \times 1,2375 = -3285,2 \text{ кДж/моль}$ .

Аналогичным образом рассчитываем значения стандартных энтальпий образования других ферро-хромо-манганитов, которые приведены в таблице 2.



Таблица 2 – Стандартные энтальпии образования ферро-хромо-манганитов

№ п.п.	Соединение	$-\Delta_{\text{ок}}H^{\circ}(298,15)$ , кДж/моль	$-\Delta_f H^{\circ}(298,15)$ , кДж/моль
1	LaLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2654,7	-3285,2
2	LaNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2565,2	-3356,3
3	LaKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2538,9	-3438,9
4	LaMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2658,5	-3289,9
5	LaCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2675,3	-3500,3
6	LaSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2653,0	-3593,5
7	LaBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2631,8	-3606,3
8	NdLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2661,4	-3284,4
9	NdNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2571,8	-3356,3
10	NdKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2545,6	-3439,1
11	NdMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2665,2	-3289,1
12	NdCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2682,0	-3500,0
13	NdSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2659,7	-3593,2
14	NdBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	-2638,5	-3606,5

Резюмируя вышеизложенное можно сказать, что впервые приближенным методом вычислены стандартные энтальпии образования 14 ферро-хромо-манганитов составов LnMe<sup>I</sup>FeCrMnO<sub>6,5</sub> и LnMe<sup>II</sup><sub>0,5</sub>FeCrMnO<sub>6,5</sub> (Ln – La, Nd; Me<sup>I</sup> – щелочные, Me<sup>II</sup> – щелочноземельные металлы).

В работах [4, 16] нами экспериментально в интервале 298,15-673 К исследованы теплоемкости LaM<sup>II</sup><sub>0,5</sub>FeCrMnO<sub>6,5</sub> (M<sup>II</sup> – Mg, Ca, Sr, Ba) и NdNaFeCrMnO<sub>6,5</sub>, рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций и установлены значения их стандартной теплоемкости. Определенный интерес вызывает оценка стандартных теплоемкостей и стандартных энтропий исследуемых ферро-хромо-манганитов независимыми методами и сравнение их с опытными данными.

Наиболее простым методом расчета  $C_p^{\circ}(298,15)$  является правило Коппа-Неймана, согласно которому мольная теплоемкость определяется суммой атомных теплоемкостей, которые для отдельных элементов принимаются равными: Be-3; B-2,7; C-1,8; O-4; F-5; Si-3,8; P-5,4; S-5,4 остальные элементы – 6,2 кал/(мольград) [17, 18]. Например,  $C_p^{\circ}(298,15)$  LaLiFeCrMnO<sub>6,5</sub> рассчитывается следующим образом:

$C_p^{\circ}(298,15)\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = C'_p\text{La} + C'_p\text{Li} + C'_p\text{Fe} + C'_p\text{Cr} + C'_p\text{Mn} + 6,5C'_p\text{O} = 6,2 \times 5 + 6,5 \times 4 = 31 + 26 = 57,0$  кал/(мольград)  $\times 4,184 = 238,49$  Дж/(моль К). (16)

Рассчитанные аналогичным образом  $C_p^{\circ}(298,15)$  ферро-хромо-манганитов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Стандартные теплоемкости ферро-хромо-манганитов, рассчитанные по правилу Коппа-Неймана

№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$ , Дж/(моль К)	№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$ , Дж/(моль К)
1.	LaLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	238,49	8.	NdLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	238,49
2.	LaNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	238,49	9.	NdNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	238,49
3.	LaKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	238,49	10.	NdKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	238,49
4.	LaMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	225,52	11.	NdMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	225,52
5.	LaCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	225,52	12.	NdCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	225,52
6.	LaSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	225,52	13.	NdSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	225,52
7.	LaBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	225,52	14.	NdBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	225,52

Также относительно удобным способом расчета стандартных теплоемкостей неорганических веществ является метод ионных инкрементов. Кумок В.Н. разработал систему ионных инкрементов, согласно которому мольная теплоемкость вещества равна сумме инкрементов теплоемкости ионов его составляющих [19]. Для расчета  $C_p^{\circ}(298,15)$  ферро-хромо-манганитов нами использованы следующие значения ионных инкрементов теплоемкости ( $C_p^{\circ}$ ): Li<sup>+</sup> - 20,7; Na<sup>+</sup> - 26,8; K<sup>+</sup> - 28,0; Mg<sup>2+</sup> - 22,2; Ca<sup>2+</sup> - 27,3; Sr<sup>2+</sup> - 29,3; Ba<sup>2+</sup> - 28,4; La<sup>3+</sup> - 29,3; Nd<sup>3+</sup> - 28,3; Fe<sup>3+</sup> - 26,2; Cr<sup>3+</sup> - 29,1; Mn<sup>3+</sup> - 25; O<sup>2-</sup> - 16,7 Дж/(моль К).

Ниже в таблице 4 приведены значения  $C_p^{\circ}(298,15)$  ферро-хромо-манганитов, рассчитанные с использованием метода Кумока.

Таблица 4 – Стандартные теплоемкости ферро-хром-манганитов, рассчитанные с использованием ионных инкрементов теплоемкости Кумока

№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$ , Дж/(моль·К)	№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$ , Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6
1.	LaLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	238,85	8.	NdLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	237,85
2.	LaNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	244,95	9.	NdNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	243,95
3.	LaKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	246,15	10.	NdKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	245,15
4.	LaMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	229,25	11.	NdMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	228,25
5.	LaCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	231,80	12.	NdCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	230,80
6.	LaSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	232,80	13.	NdSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	231,80
7.	LaBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	232,35	14.	NdBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	231,35

Для сравнения расчетных значений  $C_p^{\circ}(298,15)$  (таблицы 3, 4), в таблице 5 приводим значения опытных данных по  $C_p^{\circ}(298,15)$  ферро-хром-манганитов [4, 16].

Таблица 5 – Опытные значения стандартных теплоемкостей ферро-хром-манганитов, полученные калориметрическим путем [4, 16]

№ п.п.	Соединение	$C_p^{\circ}(298,15)$ , Дж/(моль·К)
1.	LaMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	229±13
2.	LaCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	232±13
3.	LaSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	229±13
4.	LaBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	232±13
5.	NdNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	267±14

Сравнение опытных данных по  $C_p^{\circ}(298,15)$  (таблица 5) с расчетными (таблицы 3, 4) показывает, что практически все значения  $C_p^{\circ}(298,15)$  ферро-хром-манганитов удовлетворительно согласуется между собой в пределах погрешностей экспериментов и расчетов, т.е. полученные данные являются достоверными и корректными.

В [4, 16] при расчете температурной зависимости и термодинамических функций  $S^{\circ}(T)$  и  $\Phi^{**}(T)$  были использованы значения стандартных энтропий ферро-хром-манганитов, рассчитанные по системе [19]. Ниже в таблице 6 приведены значения  $S^{\circ}(298,15)$  ферро-хром-манганитов, вычисленные по [19].

Таблица 6 - Стандартные энтропии ферро-хром-манганитов, вычисленные с применением системы Кумока [19]

№ п.п.	Соединение	$S^{\circ}(298,15)$ , Дж/(моль·К)	№ п.п.	Соединение	$S^{\circ}(298,15)$ , Дж/(моль·К)
1.	LaLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	218±6	8.	NdLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	226±7
2.	LaNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	238±7	9.	NdNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	246±7
3.	LaKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	251±8	10.	NdKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	259±8
4.	LaMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	212±6	11.	NdMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	220±7
5.	LaCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	220±7	12.	NdCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	228±7
6.	LaSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	226±7	13.	NdSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	233±7
7.	LaBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	231±7	14.	NdBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	238±7

Для сравнения значений  $S^{\circ}(298,15)$  ферро-хром-манганитов, приведенных в таблице 6, приводим данные по стандартным энтропиям ферро-хром-манганитов, рассчитанные нами по системе Келли по схеме:

$$S^{\circ}(298,15)\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5} = S^i\text{La}^{3+} + S^i\text{Li}^{+} + S^i\text{Fe}^{3+} + S^i\text{Cr}^{3+} + S^i\text{Mn}^{3+} + 6,5S^i\text{O}^{2-} = \\ = 64,43 + 22,18 + 41,0 + 42,68 + 55,23 + 6,5 \times 0 = 225,52 \text{ Дж/(моль·К)}. \quad (17)$$

Необходимые данные по  $S^i(298,15)$  ионов для расчета  $S^{\circ}(298,15)$  ферро-хром-манганитов по уравнению (17), и приведенных в таблице 7, заимствованы из [20, 21].

Ниже в таблице 7 приведены значения  $S^{\circ}(298,15)$  ферро-хромо-манганитов, рассчитанные с использованием метода Келли.

Сравнение расчетных значений  $S^{\circ}(298,15)$  ферро-хромо-манганитов с двумя независимыми методами (таблицы 5, 6) показывает, что они хорошо согласуются между собой.

Таблица 7 – Стандартные энтропии ферро-хромо-манганитов, рассчитанные с использованием ионных инкрементов теплоемкости Келли

№ п.п.	Соединение	$S^{\circ}(298,15)$ , Дж/(моль К)	№ п.п.	Соединение	$S^{\circ}(298,15)$ , Дж/(моль К)
1.	LaLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	225,52	8.	NdLiFeCrMnO <sub>6,5</sub>	238,08
2.	LaNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	243,51	9.	NdNaFeCrMnO <sub>6,5</sub>	256,07
3.	LaKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	253,97	10.	NdKFeCrMnO <sub>6,5</sub>	266,53
4.	LaMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	216,69	11.	NdMg <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	229,55
5.	LaCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	224,26	12.	NdCa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	238,12
6.	LaSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	230,54	13.	NdSr <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	244,40
7.	LaBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	235,56	14.	NdBa <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub>	249,42

Таким образом, впервые по разработанной модели вычислены стандартные энтальпии образования и приближенными методами рассчитаны стандартные теплоемкости и стандартные энтропии ферро-хромо-манганитов составов  $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  и  $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  (Ln – La, Nd;  $\text{Me}^{\text{I}}$  – Li, Na, K;  $\text{Me}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba).

*Работа выполнена в рамках проекта «Разработка технологии получения наноразмерных ферро-хромо-манганитов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, обладающих перспективными электрофизическими свойствами», входящего в НТП «Научно-технологическое обеспечение рационального использования минерально-сырьевых ресурсов и техногенных отходов черной и цветной металлургии с получением востребованной отечественной промышленностью продукции», финансируемого согласно договора № 94 от 21 апреля 2016г. между Комитетом науки МОН РК и филиала РГП «НЦ КИМС РК» «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева».*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1962. – 504 с.
- [2] Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов //Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [3] Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
- [4] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куанышбеков Е.Е. Синтез и рентгенографическое исследование наноразмерных частиц ферро-хромо-манганитов //Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2016. - №1(415). – С. 73-78.
- [5] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 317 с.
- [6] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абильдаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконников Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 112 с.
- [7] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «TENGRIT Ltd», 2013. – 172 с.
- [8] 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 «Лита», 2016. – 616 с.
- [9] Оралова А.Т. Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Касенова Ш.Б. и др. Оценка термодинамических свойств манганитов  $\text{LnMe}_3\text{Me}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Ln – La, Nd, Dy; Me – щелочные, Met – щелочноземельные металлы)// Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Серия хим. – 2007. – №2(46). – С.150-156.
- [10] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. - Вып.10. Ч.1. – 300 с.
- [11] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. - М.: Наука, 1982. - Вып.10. Ч.2. - 444 с.
- [12] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979. – Вып.9. – 576 с.
- [13] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Вып.8. Ч.1. – 536 с.
- [14] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1972. – Вып.6. Ч.1. – 370 с.
- [15] Термические константы веществ. /Справочник под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1974. – Вып.7. Ч.1. – 344 с.
- [16] Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Исабаева М.А., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е. Теплоемкость и термодинамические функции ферро-хромо-манганита  $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}$ //Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2016. - №5(419). – С.74-78.

- [17] Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартным энтропиям. – Тбилиси: АН Груз. ССР, 1962. – 222 с.
- [18] Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ /Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
- [19] Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.
- [20] Морачевский А.С., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии / Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 137 с.
- [21] Касенов Б.К., Алдаберганов М.К., Пашинкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. – Алматы: Изд-во «Рауан», 1994. – 256 с.

#### REFERENCES

- [1] Smit Ja., Vejn H. Ferrite. *M.: Izd-vo inostr. literatury*, **1962**, 504 (In Russ.).
- [2] Tret'jakov Ju.D., Brylev O.A. //Zhurnal Rossijskogo him. obshhestva im. D.I. Mendeleeva. **2000**, 45, 4, 10-16 (In Russ.).
- [3] Portnoj K.I., Timofeeva N.I. Oxygen compounds of rare earth elements. *M.: Metallurgija*, **1986**, 480 (In Russ.).
- [4] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Sejsenova A.A., Kuanyshbekov E.E. //Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii, **2016**, 1(415), 73-78 (In Russ.).
- [5] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. Double and triple manganites alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 317 (In Russ.).
- [6] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Radiography, thermodynamics and electrophysics double iron alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 112 (In Russ.).
- [7] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Double and triple chromite alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «TENGRİ Ltd »*, **2013**, 172 (In Russ.).
- [8] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.A. Manganites, ferrites and chromites alkali, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: TOO «Litera»*, **2016**, 616 (In Russ.).
- [9] Oralova A.T. Kasenov B.K., Edil'baeva S.T., Kasenova Sh.B. i dr. // Vestnik KazNU im. Al'-Farabi. Serija him, **2007**, 2(46), 150-156 (In Russ.).
- [10] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1981**, 10, 1, 300 (In Russ.).
- [11] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1982**, 10, 2, 444 (In Russ.).
- [12] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1979**, 9, 576 (In Russ.).
- [13] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1978**, 8, 1, 536 (In Russ.).
- [14] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1972**, 6, 1, 370 (In Russ.).
- [15] Termicheskie konstanty veshhestv. /Spravochnik pod red. V.P. Glushko. *M.: Nauka*, **1974**, 7, 1, 344 (In Russ.).
- [16] Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Isabaeva M.A., Kasenov B.K., Kuanyshbekov E.E. //Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii, **2016**, 5(419), 74-78 (In Russ.).
- [17] Landija N.A. Calculation of high-temperature heat capacities of solid inorganic substances at the standard enthalpy. *Tbilisi: AN Gruz. SSR*, **1962**, 222 (In Russ.).
- [18] Verjatın U.D., Mashirev V.P., Rjabcev N.G. i dr. Thermodynamic properties of inorganic substances /Spravochnik. *M.: Atomizdat*, **1965**, 460 (In Russ.).
- [19] Kumok V. N. In direct and inverse problems of chemical thermodynamics. The collection of articles. *Nauka, Sib. Otd., Novosibirsk*, **1987**, 108-123 (In Russ.).
- [20] Morachevskij A.S., Sladkov I.B. Thermodynamic calculations in metallurgy /Spravochnik. – M.: Metallurgija, **1985**, 137 (In Russ.).
- [21] Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy. *Almaty: Izd-vo «Raуan»*, **1994**, 256 (In Russ.).

**Б.Қ. Қасенов<sup>1</sup>, Ж.И. Сағынтаева<sup>1</sup>, Ш.Б. Қасенова<sup>1</sup>, Е.Е. Қуанышбеков<sup>1</sup>, М.А. Исабаева<sup>2</sup>**

1 - Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.

2 - С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ.

**$\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  ЖӘНЕ  $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  (Ln – La, Nd; Me<sup>I</sup>– Li, Na, K; Me<sup>II</sup>– Mg, Ca, Sr, Ba)**

**ҚҰРАМДЫ ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТТЕРДІҢ СТАНДАРТТЫ  
ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫН БАҒАЛАУ**

**Аннотация.** Жасалған тиімді әдіспен алғаш рет ферро-хром-манганиттердің жай заттардан стандартты түзілу энтальпиялары есептелді,  $[\Delta_f H^0(298,15)]$  (кДж/моль):  $\text{LaLiFeCrMnO}_{6,5}=-3285,2$ ;  $\text{LaNaFeCrMnO}_{6,5}=-3356,3$ ;  $\text{LaKFeCrMnO}_{6,5}=-3438,5$ ;  $\text{LaMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}=-3289,9$ ;  $\text{LaCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}=-3500,3$ ;  $\text{LaSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}=-3593,5$ ;  $\text{LaBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}=-3606,3$ ;  $\text{NdLiFeCrMnO}_{6,5}=-3284,4$ ;  $\text{NdNaFeCrMnO}_{6,5}=-3356,3$ ;  $\text{NdKFeCrMnO}_{6,5}=-3439,1$ ;  $\text{NdMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}=-3289,1$ ;  $\text{NdCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}=-3500,0$ ;  $\text{NdSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}=-3593,2$  және  $\text{NdBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}=-3606,5$ . Сонымен қатар жуықталған әдістермен зерттеліп отырған ферро-хром-манганиттердің стандартты жылу сыйымдылықтары мен стандартты энтропиялары есептелді.

**Тірек сөздер:** ферро-хром-манганит, сілтілі, сілтілі-жер металдар, лантан, неодим, термодинамика

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 125 – 130

UDC 542.91+621.386.8+546.654:31:47:711/.717

**B.K. Kasenov<sup>1</sup>, Sh.b. Kasenova<sup>1</sup>, Zh.I. Sagintaeva<sup>1</sup>,  
M.O. Turtubaeva<sup>2</sup>, E.E. Kuanyshbekov<sup>1</sup>, M.A. Isabaeva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda;<sup>2</sup> S. Toraighyrov Pavlodar State University, Pavlodar[kasenov1946@mail.ru](mailto:kasenov1946@mail.ru)

## NEW ZINCATE-MANGANITES $\text{NdMe}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) AND THEIR X-RAY AND IR- SPECTROSCOPY STUDIES

**Annotation.** Reacting the solid phase oxides neodymium, zinc, manganese (III), Cr(III), Mn(III) and carbonate Li, Na, K in the range of 800-1200 °C obtained new phase – zincate-manganites  $\text{NdMe}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ). By the method of X-ray revealed that they crystallize in the cubic system with the following lattice parameters:  $\text{NdMg}_2\text{ZnMnO}_6 - a=13,927\pm 0,035 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 2701,36\pm 0,11 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 675,34\pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 4,20$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 4,19\pm 0,01 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6 - a=13,910\pm 0,030 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 2691,45\pm 0,10 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 672,86\pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 4,04$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 4,01\pm 0,08 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6 - a=14,651\pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3144,86\pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 786,22\pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 3,79$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 3,83\pm 0,05 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6 - a=14,593\pm 0,024 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3107,79\pm 0,07 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 776,95\pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 5,04$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 5,09\pm 0,12 \text{ г/см}^3$ .

**Keywords:** neodymium, alkali-earth metals, zincate-manganite, synthesis, x-ray, spectroscopy.

УДК 542.91+621.386.8+546.654:31:47:711/.717

**Б.К. Касенов<sup>1</sup>, Ш.Б. Касенова<sup>1</sup>, Ж.И. Сагинтаева<sup>1</sup>,  
М.О. Туртубаева<sup>2</sup>, Е.Е. Куанышбеков<sup>1</sup>, М.А. Исабаева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда;<sup>2</sup> Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, г. Павлодар

## НОВЫЕ ЦИНКАТО-МАНГАНИТЫ $\text{NdMe}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) И ИХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

**Аннотация.** Из оксидов неодима, цинка, марганца (III) и карбонатов щелочноземельных металлов по керамической технологии при 800-1200 °C синтезированы цинкато-манганиты состава  $\text{NdMe}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ). Методом рентгенографии (дифрактометр ДРОН-2,0; аналитический метод индирования рентгенограмм) установлено, что все синтезированные цинкато-манганиты кристаллизуются в кубической сингонии (пространственная группа  $Pm\bar{3}m$ ) со следующими параметрами решетки:  $\text{NdMg}_2\text{ZnMnO}_6 - a=13,927\pm 0,035 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 2701,36\pm 0,11 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 675,34\pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 4,20$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 4,19\pm 0,01 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6 - a=13,910\pm 0,030 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 2691,45\pm 0,10 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 672,86\pm 0,03 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 4,04$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 4,01\pm 0,08 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6 - a=14,651\pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3144,86\pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 786,22\pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 3,79$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 3,83\pm 0,05 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6 - a=14,593\pm 0,024 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3107,79\pm 0,07 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 776,95\pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 5,04$ ,  $\rho_{\text{пикн}} = 5,09\pm 0,12 \text{ г/см}^3$ . Методом ИК-спектроскопии (прибор “Avatar-360” фирмы “Thermo Nicolet” (США) исследованы деформационные и валентные колебания связей и групп, входящих в состав соединений).

**Ключевые слова:** неодим, щелочноземельные металлы, цинкато-манганит, синтез, рентгенография, спектроскопия.

Соединения на основе оксидов переходных элементов ( $3d$ -,  $4f$ -) с добавками оксидов легких (щелочных, щелочноземельных) металлов привлекают внимание исследователей как фазы, обладающие гигантскими значениями магнитосопротивления, диэлектрической проницаемости, сверхпроводниковыми, полупроводниковыми и другими свойствами [1-4]. В лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева (г. Караганда) в течение ряда лет проводятся систематические и целенаправленные исследования по синтезу и изучению физико-химических свойств манганитов, хромитов и ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов и аналогов, результаты которых обобщены в монографиях [5-9], а также имеются ряд охранных документов по их способу получения [10-16].

С учетом вышеизложенного в данной работе приводятся результаты синтеза, рентгенографического и ИК-спектроскопического исследования цинкато-манганитов состава  $NdMe^{II}_2ZnMnO_6$  где  $Me^{II}$  – Mg, Ca, Sr, Ba. Синтез указанных цинкато-манганитов проведен по керамической технологии. Исходными реагентами для синтеза служили  $Nd_2O_3$  квалификации «ос.ч.», карбонаты щелочноземельных металлов, оксиды цинка и марганца (III) квалификации «ч.д.а.». Твердофазное взаимодействие указанных веществ проводили в интервале  $800^\circ C$ - $1200^\circ C$  в печи «SNOL» в течение 20 часов. При этом через каждые  $100^\circ C$  смеси охлаждались, перемешивались и перетерались. Низкотемпературный отжиг проводили при  $400^\circ C$  в течение 10 часов.

Рентгенографический анализ образовавшихся фаз проводили на установке ДРОН-2,0. Условия съемки:  $CuK\alpha$  – излучение, Ni – фильтр,  $U=30kV$ ,  $J=10mA$ , скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000 имп/с,  $\tau=5c$ ,  $2\theta=10-90^\circ$ . Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 балльной шкале. Индексирование рентгенограмм полученных соединений проводили аналитическим методом [17]. Пикнометрическая плотность определена с использованием в качестве индифферентной жидкости толуола по методике [18].

ИК-спектроскопическое исследование цинкато-манганитов проводили на спектрофотометре «AVATAR-360».

Ниже в таблице приведены результаты индексирования полученных цинкато-манганитов.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что изучаемые цинкато-манганиты, кристаллизующиеся в кубической сингонии имеют, по-видимому, пространственную группу перовскита  $Pm\bar{3}m$ . По аналогии с [19-21] можно предположить, что ионы  $La^{2+}$  и  $M^{2+}$  находятся в центрах элементарных ячеек и имеют координационные числа (к.ч.) по кислороду, равные 12, а в узлах элементарных ячеек находятся ионы  $Zn^{2+}$  и  $Mn^{3+}$ , к.ч. которых по кислороду равны 6.

Таблица – Индексирование рентгенограмм цинкато-манганитов  $NdM^{II}_2ZnMnO_6$  ( $M^{II}$  – Mg, Ca, Sr, Ba)

$J/J_0$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
1	2	3	4	5
$NdMg_2ZnMnO_6$				
18	3,8620	670,5	320	670,5
50	3,4200	855,0	322; 410	876,8
35	3,2830	927,8	330; 411	928,4
35	3,0610	1067	421	1083
56	2,8060	1270	430; 500	1289
100	2,7220	1350	431; 510	1341
41	2,5870	1494	432; 520	1496
94	2,4750	1632	440	1651
29	2,3700	1780	531	1805
29	2,1180	2229	533	2218
26	2,0020	2495	444; 622	2476
35	1,9410	2654	640	2682
47	1,9150	2727	641; 720	2734
35	1,722	3372	652; 810	3353
50	1,626	3782	661; 830	3765
32	1,584	3986	832	3971
32	1,475	4596	850; 922	4590
29	1,378	5266	772; 10.1.1.	5261
35	1,364	5375	862; 10.2.0	5364
26	1,352	5471	950	5467

Продолжение таблицы				
1	2	3	4	5
$\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6$				
8	3,8620	670,5	320	671,5
10	3,0880	1049	420	1032
17	2,8200	1257	422	1238
100	2,722	1257	422	1238
10	2,604	1475	432; 520	1496
8	2,4100	1722	441; 522	1702
10	2,0140	2465	444; 622	2475
16	1,9880	2530	632; 700	2527
28	1,9220	2707	641; 720	2734
10	1,6980	3468	733	3456
12	1,6300	3764	661; 830	3765
7	1,532	4261	753; 911	4281
12	1,478	4578	850; 922	4590
16	1,3800	5251	772; 10.1.1.	5261
19	1,358	5423	12.2.1.	5416
10	1,3410	5561	10.2.2.	5570
11	1,216	6763	955; 11.3.1.	6757
10	1,207	6864	964	6860
$\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$				
8	3,661	746,1	400	746,1
12	3,115	1031	332	1026
100	2,818	1259	333; 511	1259
69	2,711	1361	432; 520	1352
5	2,604	1475	440	1492
12	2,481	1625	531	1632
26	2,079	2314	543; 550	2332
34	2,045	2391	551; 711	2378
41	1,916	2724	730	2705
4	1,697	3472	555; 751	3497
11	1,6300	3764	663; 841	3777
36	1,582	3996	761; 921	4010
6	1,554	4141	850; 922	4150
4	1,475	4596	755; 933	4617
21	1,407	5051	10.2.2.	5036
4	1,378	5266	870; 10.3.2.	5269
15	1,3500	5487	10.3.3.	5503
6	1,232	6588	980; 11.4.2.	6575
7	1,219	6730	884; 12.0.0.	6715
$\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$				
41	3,263	939,2	420	939,2
100	2,920	1173	430; 500	1174
50	2,827	1251	333; 511	1268
8	2,532	1560	441; 522	1550
22	2,3900	1751	610	1238
10	2,218	2033	533	2019
33	2,168	2128	630; 542	2113
13	2,027	2434	640	2442
12	1,948	2635	642	2630
22	1,677	3556	662	3569
12	1,615	3834	833; 910	3851
20	1,452	4743	942; 10.1.0.	4743
6	1,413	5009	951	5025
6	1,375	5289	870; 10.3.2.	5307
10	1,325	5696	962; 11.0.0.	5682
6	1,271	6190	882; 10.4.4.	6199
8	1,238	6525	973; 11.3.3.	6527
9	1,199	6956	12.2.0.	6950

При расшифровке ИК-спектров цинкато-манганитов руководствовались монографией [22] и данными работы [23].

$\text{NdMg}_2\text{ZnMnO}_6$ . Полосы поглощения при 413,0; 440,0 и 500,0  $\text{cm}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{Nd-O})$ ,  $\delta(\text{Mg-O})$ ,  $\delta(\text{Zn-O})$ ,  $\delta(\text{Mn-O})$ ; 620,31  $\text{cm}^{-1}$  – к колебанию  $\nu_t(\text{MnO}_6)$ ; 958,38; 998,47 и 1096,03  $\text{cm}^{-1}$  – к гармоническим частотам групп  $W_e(\text{Zn-O})$  и  $W_e(\text{Mn-O})$ ; 1281,62; 1400,0  $\text{cm}^{-1}$  к изменениям симметрии группы  $\text{MnO}_3$ .

$\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6$ . Полосы поглощения при 450,08; 412,62, 424,53; 434,96; 448,28 и 457,32  $\text{cm}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{Nd-O})$ ,  $\delta(\text{Ca-O})$ ,  $\delta(\text{Zn-O})$  и  $\delta(\text{Mn-O})$ ; 586,87  $\text{cm}^{-1}$  – к колебанию  $\nu_t(\text{MnO}_6)$ ; 900,0 и 1000  $\text{cm}^{-1}$  – к гармоническим частотам групп  $W_e(\text{Zn-O})$  и  $W_e(\text{Mn-O})$ ; 1366,35 и 1446,38  $\text{cm}^{-1}$  – к изменениям симметрии групп  $\text{MnO}_3$ .

$\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$ . Полосы поглощения при 405,94; 417,44; 441,95 и 456,70  $\text{cm}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{Nd-O})$ ,  $\delta(\text{Sr-O})$ ,  $\delta(\text{Zn-O})$  и  $\delta(\text{Mn-O})$ ; 558,13  $\text{cm}^{-1}$  – к колебанию  $\nu_t(\text{MnO}_6)$ ; 839,80 и 870,0  $\text{cm}^{-1}$  – к гармоническим частотам групп  $(\text{Zn-O})$  и  $W_e(\text{Mn-O})$ ; 1366,35 и 1446,38  $\text{cm}^{-1}$  к изменениям симметрии группы  $\text{MnO}_3$ .

$\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$ . Полосы поглощения при 400,0; 430,0; 437,41 и 527,49  $\text{cm}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям  $\delta(\text{Nd-O})$ ,  $\delta(\text{Ba-O})$ ,  $\delta(\text{Zn-O})$ ,  $\delta(\text{Mn-O})$ ; 578,27  $\text{cm}^{-1}$  – к колебанию  $\nu_t(\text{MnO}_6)$ ; 1426,21  $\text{cm}^{-1}$  – к изменению симметрии группы  $\text{MnO}_3$ .

*Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования 2126/ГФ4 «Физико-химические основы получения ряда новых полифункциональных соединений из оксидов s-, d- f-элементов», финансируемого согласно договора ГФ № 93 от 20 апреля 2016 г. между Комитетом науки МОН РК и филиала РГП «НЦ КИМС РК» «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева».*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Портной К.И., Тимофеев Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Metallurgia, 1986. – 480 с.
- [2] Смит Я. Вейн Х. Ферриты. М.: Изд-во иностр. Литературы, 1962. – 504 с.
- [3] Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал РХО им. Д.И. Менделеева. 2000. Т.45. №4. С. 10-16.
- [4] Ерин Ю. Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости // Химия и химии. – 2000. – Т.45, №4. – С.10-16.
- [5] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Караганда: «Тенгри», 2012. 317 с.
- [6] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагитаева Ж.И., Абилдаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконников Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 112 с.
- [7] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Давренбеков С.Ж., Сагитаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «TENGRILtd», 2013. – 172.
- [8] Ермагамбетов К.Т., Чиркова Л.В., Касенов Б.К. Магнитные свойства и явления переноса в манганитах. – Караганда: Изд-во КарГУ им. Е.А. Букетова, 2016. – 137 с.
- [9] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. Манганиты, хромиты и ферриты редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов. – Караганда: Типография ТОО «Litega», 2016. – 616 с.
- [10] Инновационный патент РК №28710 от 19.06.2014 г. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Сагитаева Ж.И. и др. «Способ получения наноразмерных частиц двойных хромитов редкоземельных и щелочноземельных металлов».
- [11] Инновационный патент РК №29247 от 20.11.2014 г. Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Толымбеков М.Ж., Ермагамбет Б.Т. и др. «Способ получения наноструктурированных частиц манганито-ферритов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов с общими формулами  $\text{LnM}^{\text{I}}\text{MnFeO}_5$  и  $\text{LnM}^{\text{II}}\text{MnFeO}_{5,5}$  где Ln – редкоземельный, M(I) – щелочной, M(II) – щелочноземельный металл».
- [12] Заключение о выдаче Инновационного патента РК (№заявки 2013/1355.1 от 04.05.2014 г.). «Способ получения наноразмерных частиц купрато-манганитов щелочноземельных редкоземельных металлов состава  $\text{LnM}_2^{\text{II}}\text{CuMnO}_6$  (Ln – La, Nd; M<sup>II</sup> – Mg, Ca, Sr, Ba)» (Б.К. Касенов, Н.С. Бектурганов, М.Ж. Толымбеков и др.).
- [13] Предпатент РК №20897. Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Адекенов С.М. и др. «Способ получения манганитов редкоземельных металлов с общей формулой  $\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Ln – PЗЭ, M<sup>I</sup> – щелочной, M<sup>II</sup> – щелочноземельный металл)».



- [14] Инновационный патент РК №30231. Касенов Б.К., Адеkenов С.М., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. «Способ получения хромито-манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов».
- [15] Заключение о выдаче Патента на полезную модель от 29.09.2016 г. №2832 выдано РГП на ПХВ Национальным институтом Интеллектуальной собственности МЮ РК на «Способ получения наноразмерных частиц ферро-хромо-манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов составов  $\text{LnM}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ,  $\text{LnM}_{0,5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  (Ln – La, Nd;  $\text{M}^{\text{I}}$  – Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba)» (Б.К. Касенов, Н.С. Бектурганов, Б.Т. Ермагамбет и др.).
- [16] Заключение о выдаче Патента на полезную модель от 12.10.2016 г. №30012 выдано РГП на ПХВ Национальным институтом Интеллектуальной собственности МЮ РК на «Способ получения двойных цинкато-манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов составов  $\text{LnM}_2^{\text{I}}\text{ZnMnO}_5$ ,  $\text{LnM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$  (Ln – La, Nd;  $\text{M}^{\text{I}}$  – Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba)» (Б.К. Касенов, Н.С. Бектурганов, Б.Т. Ермагамбет и др.).
- [17] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.
- [18] Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
- [19] Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1. М.: Мир, 1988. – 588 с.
- [20] Мустафин Е.С., Оралова А.Т., Касенов Б.К. Рентгенографическое и термодинамическое исследование  $\text{DySrMn}_2\text{O}_{5,5}$  // Неорган. материалы. – 1995. – Т.31, №7. – С. 991-992.
- [21] Касенов Б.К., Оралова А.Т., Мустафин Е.С., Жумадилов Е.К. Рентгенографическое и исследование  $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5,5}$  (Ln – Ho, Er, Lu) // Журнал неорган. химии. – 1998. – Т.43, №2. – С. 196-197.
- [22] Касенов Б.К., Оралова А.Т., Мустафин Е.С., Жумадилов Е.К. Рентгенографическое и исследование  $\text{LnSrMn}_2\text{O}_{5,5}$  (Ln – Ho, Er, Lu) // Журнал неорган. химии. – 1998. – Т.43, №9. – С. 1420-1422.
- [23] Накомото И.К. ИК-спектры и КР спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991 – 536 с.
- [24] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Новые наноразмерные ферро-хромо-манганиты  $\text{NdMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  (Ln – La, Nd;  $\text{M}^{\text{I}}$  – Li, Na, K) и их рентгенографическое исследование // Изв. НАН РК. Серия химии и технологии. – 2015. - №5(143). – С.57-62.

## REFERENCES

- [1] Portnoj K.I., Timofeev N.I. Oxides compounds of rare earth elements. – М.: *Metallurgija*. – 1986. 480 (in Russ).
- [2] Smit Ja. Vejn H. Ferrity. М.: *Izd-vo inostr. Literatury*, 1962. 504(in Russ).
- [3] Tret'jakov Ju.D., Bryljov O.A. // *Zhurnal RHO im. D.I. Mendeleeva*. 2000. 45. 4. 10-16 (in Russ).
- [4] Erin Ju. // *Himija i himiki*. – 2000. 45, 4. 10-16 (in Russ).
- [5] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. Double and triple manganites of alkali, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, 2012. 317 (in Russ).
- [6] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B., Davrenbekov S.Zh., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A.Zh., Edil'baeva S.T., Sergazina S.M., Tolokonnikov E.G., Zhumadilov E.K. Radiography, thermodynamics and electrophysics of double irons of alkali, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, 2012. 112 (in Russ).
- [7] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S., Kasenova Sh.B., Ermagambet B.T., Davrenbekov S.Zh., Sagintaeva Zh.I., Zhumadilov E.K. Double and triple chromates of alkali, alkaline earth and rare earth metals. – *Karaganda: «TENGRITd»*, 2013. 172 (in Russ).
- [8] Ermagambetov K.T., Chirkova L.V., Kasenov B.K. Magnetic properties and transport phenomena in manganites. – *Karaganda: Izd-vo KarGu im. E.A. Buketova*, 2016. 137 (in Russ).
- [9] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. Manganites, ferrites and chromites of rare earth, alkali and alkaline earth metals. – *Karaganda: Tipografija TOO «Litera»*, 2016. 616 (in Russ).
- [10] Innovacionnyj patent RK №28710 ot 19.06.2014 g. Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. i dr. «Sposob poluchenija nanorazmernih chastic dvojnnyh hromitov redkozemel'nyh i shhelochnozemel'nyh metallov» (In Russ.).
- [11] Innovacionnyj patent RK №29247 ot 20.11.2014 g. Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Tolymbekov M.Zh., Ermagambet B.T. i dr. «Sposob poluchenija nanostrukturirovannyh chastic manganito-ferritov redkozemel'nyh, shhelochnyh i shhelochnozemel'nyh metallov s obshhimi formulami  $\text{LnM}^{\text{I}}\text{MnFeO}_5$  i  $\text{LnM}^{\text{II}}\text{MnFeO}_{5,5}$  gde Ln – redkozemel'nyj,  $\text{M}^{\text{I}}$  – shhelochnoj,  $\text{M}^{\text{II}}$  – shhelochnozemel'nyj metall» (In Russ.).
- [12] Zakljuchenie o vydache Innovacionnogo paienta RK (№zajavki 2013/1355.1 ot 04.05.2014 g.). «Sposob poluchenija nanorazmernih chastic kuprato-mn'anganitov shhelochnozemel'nyh redkozemel'nyh metallov sostava  $\text{LnM}_2^{\text{I}}\text{CuMnO}_6$  (Ln – La, Nd;  $\text{M}^{\text{I}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba)» (Б.К. Касенов, Н.С. Бектурганов, М.З. Толymbekov i dr.) (In Russ.).
- [13] Predpatent RK №20897. Kasenov B.K., Mustafin E.S., Adekenov S.M. i dr. «Sposob poluchenija manganitov redkozemel'nyh metallov s obshhej formuloj  $\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (Ln – RZE,  $\text{M}^{\text{I}}$  – shhelochnoj,  $\text{M}^{\text{II}}$  – shhelochnozemel'nyj metall)» (In Russ.).
- [14] Innovacionnyj patent RK №30231. Kasenov B.K., Adekenov S.M., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. «Sposob poluchenija hromito-manganitov redkozemel'nyh, shhelochnyh i shhelochnozemel'nyh metallov» (In Russ.).
- [15] Zakljuchenie o vydache Patenta na poleznuju model' ot 29.09.2016 g. №2832 vydano RGP na PHV Nacional'nyim institutom Intellektual'noj sobstvennosti MJu RK na «Sposob poluchenija nanorazmernih chastic ferro-hromo-manganitov redkozemel'nyh, shhelochnyh i shhelochnozemel'nyh metallov sostavov  $\text{LnM}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ ,  $\text{LnM}_{0,5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$  (Ln – La, Nd;  $\text{M}^{\text{I}}$  – Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba)» (Б.К. Касенов, Н.С. Бектурганов, Б.Т. Ермагамбет i dr.) (In Russ.).
- [16] Zakljuchenie o vydache Patenta na poleznuju model' ot 12.10.2016 g. №30012 vydano RGP na PHV Nacional'nyim institutom Intellektual'noj sobstvennosti MJu RK na «Sposob poluchenija dvojnnyh cinkato-manganitov redkozemel'nyh,

shhelochnyh i shhelochnozemel'nyh metallov sostavov  $\text{LnM}_2^{\text{I}}\text{ZnMnO}_5$ ,  $\text{LnM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$  (Ln – La, Nd;  $\text{M}^{\text{I}}$  – Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba)» (B.K. Kasenov, N.S. Bekturganov, B.T. Ermagambet i dr.) (In Russ.).

- [17] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. – *Izd-vo MGU*, 1969. 232 (In Russ.).  
[18] Kivilis S.S. The density measurement's technique of liquids and solids. – *M.: Standartgiz*, 1959. 191 (In Russ.).  
[19] Vest A. Solid state chemistry. Ch. 1. *M.: Mir*, 1988. 588 (In Russ.).  
[20] Mustafin E.S., Oralova A.T., Kasenov B.K. // *Neorgan. materialy*. 1995, 31, 7. 991-992 (In Russ.).  
[21] Kasenov B.K., Oralova A.T., Mustafin E.S., Zhumadilov E.K. // *Zhurnal neorgan. himii*. 1998. 43, 2. 196-197 (In Russ.).  
[22] Kasenov B.K., Oralova A.T., Mustafin E.S., Zhumadilov E.K. // *Zhurnal neorgan. himii*. 1998. 43, 9. 1420-1422 (In Russ.).  
[23] Nakamoto I.K. IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination Compounds. – *M.: Mir*, 1991. 536 (In Russ.).  
[24] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaevam Zh.I. i dr. // *Izv. NAN RK. Seriya himii i tehnologii*. 2015. 5(143). 57-62 (In Russ.).

**Б.Қ. Қасенов<sup>1</sup>, Ш.Б. Қасенова<sup>1</sup>, Ж.И. Сағынтаева<sup>1</sup>,  
М.О. Туртубаева<sup>1</sup>, Е.Е. Қуанышбеков<sup>2</sup>, М.А. Исабаева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.;

<sup>2</sup> С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ.

### **ЖАҢА $\text{NdMe}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ( $\text{Me}^{\text{II}}$ – Mg, Ca, Sr, Ba) ЦИНКАТ-МАНГАНИТТЕР, ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ**

Неодим, цинк, марганец (III) тотықтары мен сілтілік-жер металдары карбонаттарынан керамикалық әдіс бойынша 800-1200 °С аралығында  $\text{NdMe}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды цинкат-манганиттер синтезделінді. Рентгенографиялық әдіс (ДРОН-2,0 дифрактометрі, рентгенограммаларды индицирлеудің аналитикалық әдісі) барлық синтезделген цинкат-манганиттер кубты сингонияда ( $Pm\bar{3}m$  кеңістіктік тобы, перовскиттер) кристалданатыны анықталды:  $\text{NdMg}_2\text{ZnMnO}_6$  –  $a=13,927\pm 0,035$  Å,  $Z=4$ ,  $V^0=2701,36\pm 0,11$  Å<sup>3</sup>,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=675,34\pm 0,03$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент.}}=4,20$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=4,19\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6$  –  $a=13,910\pm 0,030$  Å,  $Z=4$ ,  $V^0=2691,45\pm 0,10$  Å<sup>3</sup>,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=672,86\pm 0,03$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент.}}=4,04$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=4,01\pm 0,08$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{NdSr}_2\text{ZnMnO}_6$  –  $a=14,651\pm 0,03$  Å,  $Z=4$ ,  $V^0=3144,86\pm 0,09$  Å<sup>3</sup>,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=786,22\pm 0,02$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент.}}=3,79$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=3,83\pm 0,05$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{NdBa}_2\text{ZnMnO}_6$  –  $a=14,593\pm 0,024$  Å,  $Z=4$ ,  $V^0=3107,79\pm 0,07$  Å<sup>3</sup>,  $V^0_{\text{эл.яч.}}=776,95\pm 0,02$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент.}}=5,04$ ,  $\rho_{\text{пикн.}}=5,09\pm 0,12$  г/см<sup>3</sup>.

ИК-спектроскопия әдісімен (“Thermo Nicolet” АҚШ фирмасының “Avatar-360” құрылғысы) қосылыстардың құрамына кіретін топтар мен байланыстардың деморфациялық және валенттік тербеулері зерттелді.

**Кілт сөздер:** неодим, сілтілік-жер металдары, цинкат-манганит, синтез, рентгенография, спектроскопия.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 131 – 140

UDC 547.834.3+541.69

**K.Dh. Praliyev<sup>1</sup>, T.K. Iskakova<sup>2</sup>, A.Ye. Malmakova<sup>1</sup>, T.M. Seilkhanov<sup>3</sup>**<sup>1</sup> ISC “Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov”, Almaty;<sup>2</sup> Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty;<sup>3</sup> Kokshetau State University named after Sh. Ualikhanov, Kokshetau )**SYNTHESIS OF 3-(3-ISOPROPOXYPROPYL)-7-[2-(3-METHOXIPHENYL)ETHYL]-3,7-DIAZABICYCLO[3.3.1]NONAN-9-ONE AND ITS DERIVATIVES**

**Annotation.** The 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one was obtained in acceptable yield by Mannich cyclocondensation of 1-(3-isopropoxypropyl)piperidin-4-one with primary amine: 3-methoxyphenethylamine and formaldehyde in the presence of acetic acid in methanol medium. In the IR spectra of the synthesized 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one the characteristic absorption bands of the carbonyl group and the ether linkage were identified. Reduction of the obtained bispidine with hydrazine hydrate was carried out by Wolff-Kischner reduction in the presence of KOH in triethylene glycol at 160-170°C for 5 hours. The synthesis was performed under the atmosphere of N<sub>2</sub>. Formation of bicyclic amine was indicated by the absence of the absorption band of the carbonyl group in the IR spectra of compound. Oxime and O-benzoyl derivatives of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one were synthesized as the viscous oils. The column chromatography (III activity alumina, the eluent is benzene:dioxane 5:1) was used for purification of novel bicyclic ketone, nonane, bicyclic oxime and O-benzoyl oxime. The completion of the reactions was monitored by TLC. <sup>13</sup>C NMR spectroscopy was used to determine the structures of the synthesized substances.

**Key words:** bispidine, Mannich cyclocondensation, 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one, Wolff-Kischner reduction, oxime, O-benzoyl oxime.

УДК 547.834.3+541.69

**К.Д. Пралиев<sup>1</sup>, Т.К. Искакова<sup>2</sup>, А.Е. Малмакова<sup>1</sup>, Т.М. Сейлханов<sup>3</sup>**<sup>1</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы;<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы;<sup>3</sup>Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова, г. Кокшетау)**СИНТЕЗ 3-(3-ИЗОПРОПОКСИПРОПИЛ)-7-[2-(3-МЕТОКСИФЕНИЛ)-ЭТИЛ]-3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9-ОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

**Аннотация.** 3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонанон был получен конденсацией 1-(3-изопропоксипропил)-4-оксопиперидина с первичным амином – 3-метоксифенэтиламин, и формальдегидом в присутствии уксусной кислоты метанольной среде. Восстановление по реакции Кижнера-Вольфа полученного биспидинона проводили гидразин гидратом в присутствии КОН в триэтиленгликоле при 160-170°C в течение 5 часов в атмосфере N<sub>2</sub>. Оксим и О-бензоилоксим производное 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она были синтезированы в виде масла. Для очистки сырых бициклических кетона, нонана, оксима и О-бензоилоксима была использована колоночная хроматография (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол:диоксан 5:1). Получение, состав и строение производных биспидина определяли по ТСХ и методами ИК и ЯМР спектроскопии.

**Ключевые слова:** Биспидин, конденсация Манниха, 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он, реакция Кижнера-Вольфа, оксим, О-бензоилоксим.

## Введение

Направленный поиск новых фармакологически активных производных 1-(2-этоксиэтил) пиперидина, последовательно проводимый в лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «ИХН им. А.Б. Бектурова», привел к созданию ряда соединений с обезболивающим, антибактериальным, спазмолитическим действием.

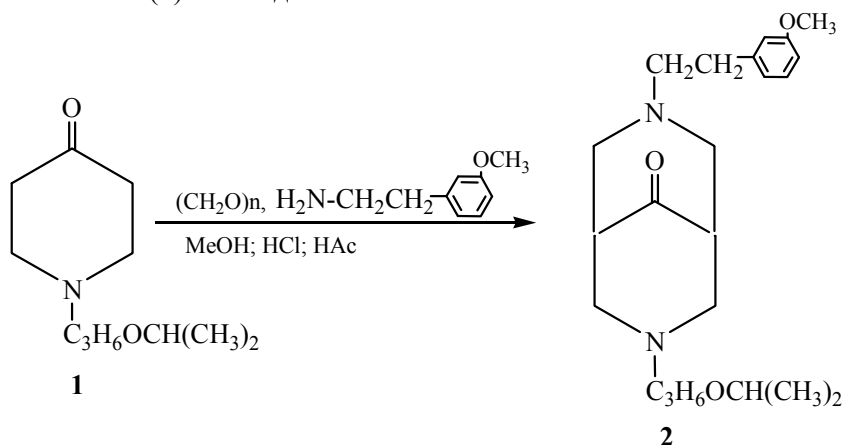
Одним из важных направлений этих исследований является синтез новых производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидина). Основная стратегия, использование которой позволяет усилить эффект и снизить негативное воздействие потенциального лекарственного средства на организм, заключается в структурной модификации биспидинового скелета. В контексте медицинской химии это означает создание уникальных, неожиданных фармакологических свойств. Используемая стратегия раскрыла огромный потенциал 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана – его структурное моделирование привело к ненаркотическим анальгетикам, антагонистам опиатов, противотуберкулезным, иммуномодулирующим препаратам, спазмолитикам и т.д. [1-17]. Поэтому логическим продолжением этих исследований является синтез новых структурных аналогов 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана [18-23], включающих в своей структуре фармакологически активные фрагменты.

## Методы исследования

Ход реакции и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на окиси алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» между пластинками KBr. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследуемых соединений в  $\text{CDCl}_3$  записаны на спектрометре «JNM-ECA400» фирмы JEOL с рабочей частотой на ядрах водорода 400 МГц. Внутренний стандарт - ГМДС. Данные элементного анализа всех синтезированных соединений приведены в соответствующих таблицах.

## Результаты исследования

Реакцией одновременной конденсации Манниха – взаимодействием N-(3-изопропоксипропил)-4-оксопиперидина (1), параформа и 3-метоксифенэтиламина в уксусно-метанольной среде был синтезирован 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нон-9-он (2) с выходом 57%.



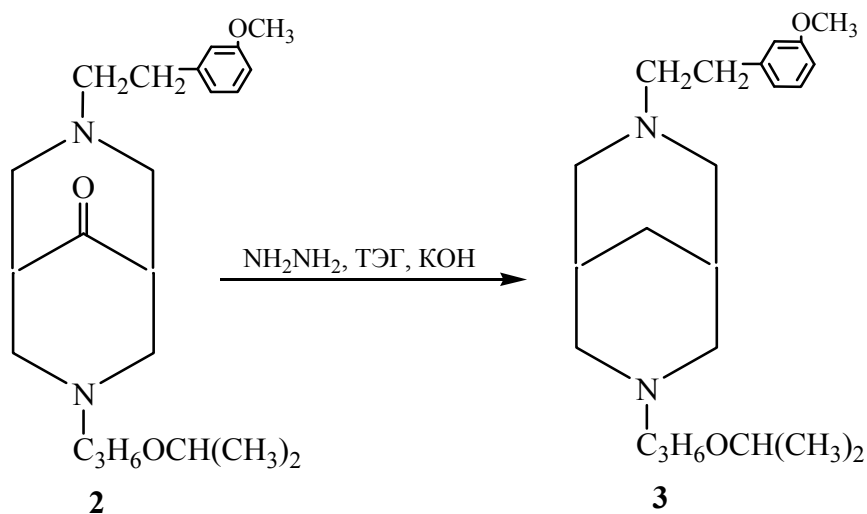
Поскольку при перегонке биспидинона в вакууме произошло разложение бициклического кетона (2), его выделение и очистку проводили с помощью колоночной хроматографии. Продукт реакции представляет собой вязкое масло. Образование, состав и строение биспидинона (2) доказано с помощью ТСХ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент – бензол:диоксан – 5:1) и методами ИК и ЯМР спектроскопии (таблицы 1, 2).

Одним из стартовых инструментальных методов определения строения вещества является ИК спектроскопия. Валентные колебания карбонильной группы и простой эфирной связи являются наиболее легко идентифицируемыми и проявляются интенсивными сигналами при  $1736$   $1114$   $\text{cm}^{-1}$ .

Ароматическое кольцо проявляется валентными колебаниями С–Н и углерод-углеродных связей в области  $3033\text{ см}^{-1}$  и  $1600$  и  $1475\text{ см}^{-1}$ , соответственно, и деформационными колебаниями С–Н при  $800\text{--}690\text{ см}^{-1}$  (таблица 1).

Поскольку другой важной характеристикой вещества является его ЯМР спектр, был проведен функциональный анализ ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектра 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (2) (таблица 2). Слабопольный синглетный сигнал карбонильной при  $214,8$  м.д., дублетный сигнал магнитно эквивалентных ангулярных углеродов  $\text{C}_{1,5}$  в области  $46,7$  м.д. с удвоенной интенсивностью и сигналы углеродов изопропоксипропильного и *m*-метоксифенилэтильного заместителей при атомах азота полностью подтверждают предполагаемое строение вещества.

Для поиска потенциальных анальгетиков и/или антагонистов опиатов восстановлением 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (2) в условиях реакции Кижнера-Вольфа действием гидразингидрата в триэтиленгликоле в присутствии KOH получен соответствующий 3,7-диазабициклононан (3) с выходом 37% (таблица 3).

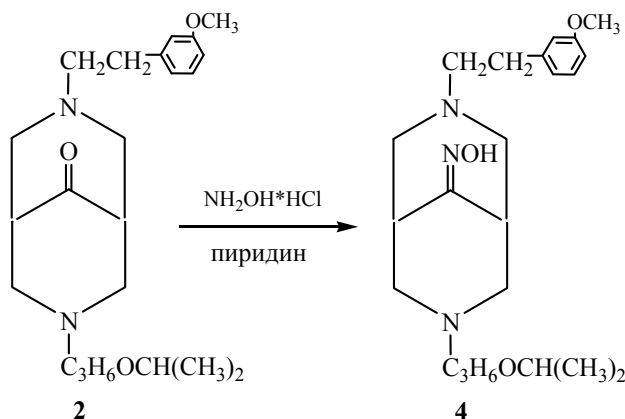


Поскольку перегонка биспидина при уменьшенном давлении сопровождалась его разложением, выделение продукта осуществлена с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия III степени активности, где в качестве элюента использовалась смесь бензола и диоксана, взятых в соотношении 5:1. Выход и физико-химические характеристики биспидина (3) представлены в таблице 3.

Состав и строение 3,7-диазабициклононана (3) подтверждается данными элементного анализа, ИК спектра и спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Об образовании бициклического амина свидетельствует отсутствие в ИК спектре соединения (3) полосы поглощения карбонильной группы. Отнесение сигналов углеродных атомов проводилось по положению и форме мультиплетов в спектрах монорезонанса ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Химические сдвиги атомов углерода в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (3) приведены в таблице 4.

При сопоставлении спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (3) со спектром исходного бициклического кетона (2) отмечено отсутствие сигнала атома углерода карбонильной группы, одновременно в сильнополюсной части спектра появляется триплетный сигнал метиленовой группы при  $32,0$  м.д. Восстановление карбонильной группы приводит к значительному смещению сигналов узловых атомов углерода  $\text{C}_{1,5}$  в более сильное поле ( $30,0$  м.д.) (таблица 4).

С целью синтеза новых производных биспидина, обладающих потенциальным анальгетическим действием, не сопровождающимся проявлением наркотического эффекта, было осуществлено взаимодействие 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (3) с солянокислым гидроксиламином.



Нагревание реакционной смеси в течение 20 ч привело к образованию продукта с выходом 50,7% (таблица 5), состав и строение образовавшегося оксима (4) подтверждены данными элементного анализа, тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  (таблица 5).

В ИК спектре бициклического оксима (4) идентифицированы полосы поглощения C=N-связи ( $1668\text{ см}^{-1}$ ) и OH-группы ( $3214\text{ см}^{-1}$ ).

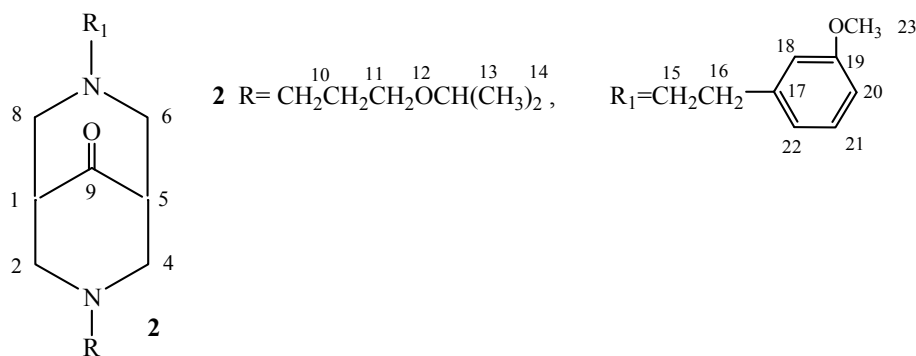
Отсутствие сигнала атома углерода карбонильной группы и появление сигнала в области  $161,1$  м.д., характерного для C=N-связи, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (таблица 6) полученного соединения надежно доказывает образование оксима (4).

Таблица 1 – Выход и физико-химические характеристики 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенилэтил)]-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-она (2)

Соединение	Выход, %	$R_f^*$	Вычислено Найдено, %		ИК-спектр, $\text{см}^{-1}$			
			C	H	C=O	C-O-C	C-C ар.	C-H ар.
<b>2</b>	57	0,44	$\frac{64,58}{64,47}$	$\frac{9,93}{9,92}$	1736	1114	1600, 1475	3033, 800–690

Примечание –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , элюент бензол:изопропанол 6:1

Таблица 2 – Химические сдвиги атомов углерода ( $\delta$ , м.д.) 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-она (2) в  $\text{CDCl}_3$

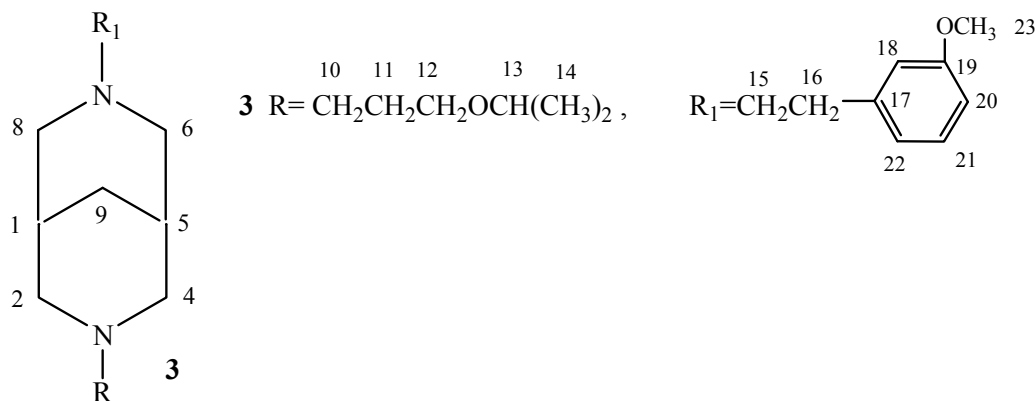


Соединение	$\text{C}_{1,5}$ д.	$\text{C}_{2,4,6,8}$ т.	$\text{C}_9$ с.	$\text{C}_{10}$ т.	$\text{C}_{11}$ т.	$\text{C}_{12}$ т.	$\text{C}_{13}$	$\text{C}_{14}$ кв.	$\text{C}_{15}$ т.	$\text{C}_{16}$ т.	$\text{C}_{17}$ т.	$\text{C}_{18}$	$\text{C}_{19}$	$\text{C}_{20}$	$\text{C}_{21}$	$\text{C}_{22}$	$\text{C}_{23}$
<b>2</b>	46,7	58,4	214,8	56,0	27,9	66,1	71,4 д.	22,1	53,8*	53,4*	51,5	114,6	159,7	111,3	129,3	121,1	55,2

Примечание – \* Сигналы можно поменять местами

Таблица 3 – Выход и данные элементного анализа 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (3)

Соединение	Выход, %	R <sub>f</sub>	Вычислено, %		Найдено, %		ИК-спектр, см <sup>-1</sup>	
			С	Н	С	Н	C=O	C-O-C
<b>3</b>	37	0,35	64,45	9,94	64,14	9,38	-	1114

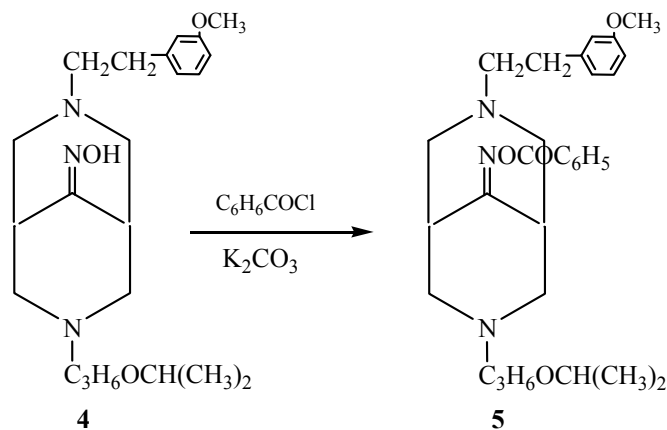
Таблица 4 - Химические сдвиги атомов углерода (δ, м.д.) 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (3) в CDCl<sub>3</sub>

Соединение	C <sub>1,5</sub>	C <sub>2,4</sub>	C <sub>6,8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub> д.	C <sub>14</sub> кв.	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>
<b>3</b>	30,0	58,6	58,4	32,0	56,3	27,6	66,0	72,4	22,1	54,8*	53,4*	54,8	46,3	159,0	111,3	129,3	121,1	56,2

Примечание -\* Сигналы можно поменять местами

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C оксима 4 сигнала атомов углерода C<sub>1</sub> и C<sub>5</sub> вследствие магнитной неэквивалентности проявляются в виде отдельных сигналов при 30,4 и 37,0 м.д. Аналогичное влияние испытывают и атомы углерода цикла C<sub>2,4,6,8</sub>, которые также становятся неэквивалентными и проявляются в виде отдельных триплетных сигналов при 58,7; 58,5; 54,5; 54,2 (5).

Так, взаимодействием оксима 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (4) с хлористым бензоилом в абсолютном бензоле последующей обработкой полученного гидрохлорида поташом получен соответствующий О-бензоилоксим (5).



Состав и строение продукта этерификации согласуются с данными элементного анализа, ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C. В ИК спектр эфира исчезает полоса поглощения гидрок-

сильной группы и появляются интенсивные полосы поглощения, характерные для С=О связи сложноэфирной группы (1742 см<sup>-1</sup>) и арильного радикала.

### Экспериментальная часть

Ход реакции и индивидуальность соединений контролируют методом ТСХ на окиси алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в таблетках КВг и между пластинками КВг. Спектры ЯМР <sup>13</sup>С исследуемых соединений в CDCl<sub>3</sub> записаны на спектрометре «JNM-ECA400» фирмы JEOL с рабочей частотой на ядрах водорода 400 МГц. Внутренний стандарт – ГМДС.

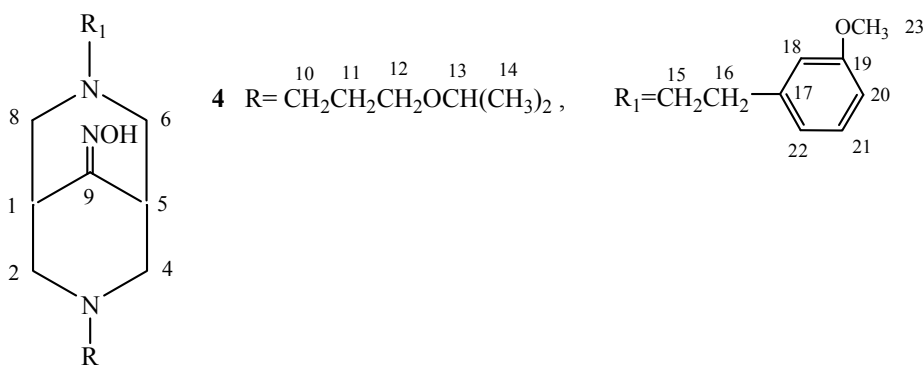
**3-(3-Изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он (2).** В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой деоксигенизируют 80 мл метанола под током азота. Через 30 мин вносят смесь 12 г (0,08 моль) 3-(3-метоксифенил)этиламина, 9,75 г параформа, 4,3 мл концентрированной соляной кислоты, 6,2 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают в течение 15 мин в атмосфере азота. Добавляют по каплям раствор 15 г (0,08 моль) 1-(3-изопропоксипропил)пиперидин-4-она (1) и 6,2 мл ледяной уксусной кислоты в 21 мл метанола. После 10-ти часового нагревания реакционной смеси при 60-65°С добавляют второй эквивалент параформа и выдерживают еще 12 ч при той же температуре. В течение всей реакции реакционная смесь продувается током азота. Растворитель упаривают, остаток растворяют в 125 мл воды. Экстракцию нейтральных

Таблица 5 - Физико-химические характеристики оксима 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (4)

Соединение	Выход, %	R <sub>ф</sub>	Найдено, %		Вычислено, %		ИК-спектр, ν, см <sup>-1</sup>	
			С	Н	С	Н	ОН	С=N
<b>4</b>	50,7	0,188	61,09	9,71	60,12	9,08	3214	1668

Примечание - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент бензол : изопропиловый спирт - 20 : 1

Таблица 6 - Химические сдвиги атомов углерода (δ, м.д.) оксима 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (4) в CDCl<sub>3</sub> продуктов осуществляют диэтиловым эфиром. Водный слой при охлаждении подщелачивают NaOH до pH 12, экстрагируют хлороформом, сушат над безводным MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, полученный продукт очищают колоночной хроматографией на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол : диоксан - 5:1. Получают 16,27 г (56,9 % от теоретического) 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (2).



Соединение	C <sub>1</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>2,4</sub>	C <sub>6,8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>
<b>4</b>	30,4	37,0	58,7 58,4	54,5 54,2	161,1	54	27,6	66,3	71,4	22,2	56,9	38,6	142	114,5	159,6	11,2	129,3	121,3	55,2



**3-(3-Изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)-этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (3).** К смеси из 4,0 г (0,011 моль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (2) и 1,76 г (0,055 моль) гидразингидрата (99%-ный р-р) в 32 мл триэтиленгликоля при 60°C добавляют 7,64 г (0,1364 моль) КОН. Реакционную смесь нагревают до 150°C и перемешивают при этой температуре в течение 4-х часов. При температуре 190–200°C отгоняют воду и избыток гидразина. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 52 мл дистиллированной воды, экстрагируют диэтиловым эфиром, сушат над безводным MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, полученный продукт очищают с помощью колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол:изопропанол- 7:1. Получают 1,4 г (37% от теоретического) 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (3).

**Оксим 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (4).** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 7,09 г (0,02 моль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (2) в 128 мл этилового спирта и 2,37 г (0,03 моль) пиридина. При перемешивании добавляют 3,61 г (0,05 моль) солянокислого гидросиламина. Реакционную смесь нагревают при 85-90°C в течение 20 ч. Растворитель упаривают, а остаток растворяют в 15 мл воды, подщелачивают NaOH до pH 12, экстрагируют хлороформом, сушат MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент- бензол : диоксан – 5:1. Получают 3,75 г (50,7 % от теоретического) оксима 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (4).

**О-бензоилоксим 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)-этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (5).** Смесь 2,10 г (0,006 моль) оксима 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (4) в 20 мл абсолютного бензола и 1,36 г (0,8 моль) хлористого бензоила кипятят 5 часов. Из реакционной смеси отгоняют растворитель, остаток обрабатывают водным поташом. Водно-щелочной раствор экстрагируют хлороформом, сушат над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол : диоксан 5:1. Получают 0,37 г (13,4% от теоретического) О-бензоилоксима 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (5).

### Заключение

Был синтезирован ряд нового 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она. Исследовано поведение 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она в условиях реакции Кижнера-Вольфа, получен соответствующий 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан. Оксимированием был получен оксим 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-она и бензоилированием оксима синтезирован соответствующий О-бензоилпроизводное.

### Источники финансирования

Работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова: «Направленный молекулярный дизайн потенциальных иммуномодуляторов и геропротекторов в ряду новых насыщенных карбо- и гетеро(аза-, окса- и/или тиа-)циклических систем» 2013 г. (0213 РК 01741).

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Предпат. 10442 РК. Малеат 3,7-ди(2-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана, обладающий местноанестезирующей и противоаритмической активностью, и полупродукт его получения /Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Исагулова Н.А., Ю В.К., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 16.07.01, Бюл. №7.- 5 с.
- [2] Предпат. 10443 РК. Оксалат 3-(2-этоксипропил)-7-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана, обладающий фармакологической активностью, и полупродукт его получения /Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Исагулова Н.А., Ю В.К., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 16.07.01, Бюл. №7. - 5 с.
- [3] Предпат. 11200 РК. Оксалат 3,7-ди(изопропоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана и промежуточный продукт для его получения /Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Ю В.К., Исагулова Н.А., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 15.03.02, Бюл. №2.-5 с.
- [4] Предпат. 11319 РК. Сложные эфиры 3-(2-этоксипропил)-7-(3-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она и полупродукт его получения /Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Ю В.К., Исагулова Н.А., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубл. 15.03.02, Бюл. №3. - 6 с.

- [5] Предпат. 11320 РК. Гидрохлорид уксусного эфира 3,7-ди(изопро-поксипропил)-3,7-диазабицикло [3.3.1]нонан-9-ола и полупродукт его получения / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Ю В.К., Исмагулова Н.А., Шин С.Н., Берлин К.Д.; опубл. 15.03.02, Бюл. №3. - 6 с.
- [6] Исакова Т.К., Шин С.Н., Жуманова Н.А., Жаксибаева Ж.М., Пралиев К.Д., Ю В.К., Берлин Даррел К. 7-Замещенные 3-алкоксиалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны как фармакологически активные вещества //Мат. конф. по состоянию и персп. развития орг. химии в РК. - Шымкент, 2002. - С. 155-158.
- [7] Предпат. 13146 РК. Пропионовый эфир 3-(2-этоксиэтил)-7-[3-(2-метилпиперидил-1)пропил]-3,7-диазабицикло [3.3.1]нонан-9-ола и промежуточный продукт его синтеза /Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Жаксибаева Ж.М., Ю В.К., Шин С.Н., Ихсанова З.А., Берлин К.Д.; опубл. 16.06.03, Бюл. №6. - 6 с.
- [8] Пралиев К.Д., Жаксибаева Ж.М., Исакова Т.К., Ю В.К. Новые 7-арил- и гетероарил- замещенные диазабицикло[3.3.1]нонаны //Мат. междуна. конф. по теорет. и экспер. химии, посвящ. 30-летию КарГУ им. Е.А. Букетова. - Караганда, 2002. - С. 7-10.
- [9] Предпат. 11198 РК. 3-(2-Этоксиэтил)-7-(2-этилморфолил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан и его полупродукт /Жаксибаева Ж.М., Исакова Т.К., Пралиев К.Д., Ю В.К., Шин С.Н., Берлин К.Д.; опубл. 15.02.2002; Бюл. №2.- 5 с.
- [10] Предпат. 13015 РК. Уксусный эфир 3-(2-этоксиэтил)-7-(2-этил-морфолил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола и промежуточное соединение /Пралиев К.Д., Ю В.К., Жаксибаева Ж.М., Шин С.Н., Исакова Т.К.; опубл. 2003. Бюл. № 5.– 5 с.
- [11] Иннов. пат. №24873 РК. Комплекс пропионового эфира 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ол с  $\beta$ -циклодекстрином в качестве антимикробного и противотуберкулезного средства /Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Тоғызбаева Н.А., Рустембеков Ж.И., Ахматуллина Н.Б., Бисмильда В.Л.; опубл. 15.11.2011, Бюл. №11, 2011.
- [12] Иннов. пат. №24872 РК. Антимикробное и противотуберкулезное средство / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Тоғызбаева Н.А., Рустембеков Ж.И., Ахматуллина Н.Б., Бисмильда В.Л.; опубл. 15.11.2011, Бюл. №11, 2011.
- [13] Иннов. пат. №214647 РК. Комплекс О-бензоилоксима 3-(2-этоксиэтил)-7-циклопропилметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с  $\beta$ -циклодекстрином / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Астафьев Р.В., Тоғызбаева Н.А., Кемельбеков У.С., Ю В.К., Шин С.Н., Ихсанова З.А.; опубл. 12.2007, Бюл.№7.
- [14] Предпат. №55701 РК. 3-(3-Изопропоксипропил)-7-(2-морфолиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан / Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Ю В.К., Жаксибаева Ж.М., Тоғызбаева Н.А., Кемельбеков У.С., Бактыбаева Л.К., Свамбаев Е.А., опубл. 15.08.08, Бюл. №8.
- [15] Исмагулова А.Ж., Дюсенгалиева М.А., Хайырмуллина А.А., Малмакова А.Е. Новые синтоны потенциальных неопиатных анальгетиков и антагонистов опиатов /Мат. XVI Межд. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. Л. П. Кулёва «Химия и хим. технол. в XXI веке».- Томск, 2015 г.-С.152-153.
- [16] Пірәліев Қ.Ж., Исакова Т.К., Малмакова А.Е., Бактыбаева Л.К. Кейбір 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан туындыларының иммунотұрақтандырғыш белсенділігі /Изв. НАН РК, Серия химии и технол. 2016.- №3.-185-190 б.
- [17] Исмагулова А.Ж., Дюсенгалиева М.А., Малмакова А.Е. Разработка новых местноанестезирующих средств на основе производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана / XVII Межд. науч.-практ. конф. студ-в и мол. уч-х «Химия и хим. технол. в XXI веке» им. проф. Л.П. Кулёва, посв. 120-летию Томского политех. унив-а, 2016 .- Томск.- С. 174-175.
- [18] Malmakova A.E., Praliyev K.D., Welch J.T., Iskakova T.K., Ibraeva S.S. Synthesis of Novel 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane Derivatives //Euras. Chem.-Techn. J.-2014, Vol.16, №1.-P.85-89.
- [19] Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Сейлханов Т.М., Малмакова А.Е. Синтез и строение новых производных биспидина /Матер. Межд. научной конф. «Полифункц. хим. мат. и технол.».-Томск, 2015.-С.96-98.
- [20] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Ibraeva S.S., Bimurzaeva T., Bakibayev A., 4-Alkynylpiperidols as useful intermediates in the synthesis of biological active compound /Anatolian conf. on synth. org. chem.-Antalya, 2015.-P. 206.
- [21] Malmakova A.Ye., Ismagulova A.Zh., Dusengaliyeva M.A., Khairmullina A.A., Design of novel biologically active bispidine derivatives /Siberian Youth Conf. «Current topics in org. chem.».- Sheregesh, Russia, 2015. - P. 160.
- [22] Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Малмакова А.Е. Синтез новых диазабициклических соединений /Межд.научн. конф. «Персп. направ. развития хим. и хим. технол-и», посв. 70-летию ордена Труд. Крас. Знаме. Инст. хим. наук им. А.Б. Бектурова.- Хим. журн. Каз.- 2015.- 2(50) -С. 315-320.
- [23] Тоғызбаева Н.А., Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Малмакова А.Е., Кемельбеков У.С. Синтез новых 3-(2-этоксиэтил)-7-гетероциклилалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов // Изв. НТО «КАХАК». -2011. -С. 56-60.

## REFERENCES

- [1] Predpat. 10442 RK. Praliyev K.D., Iskakova T.K., Ismagulova N.A., Ju V.K., Shin C.N., Baktybaeva L.A., Berlin K.D.; opubl. 16.07.01, Bjul. №7, 5 с (in Russ.).

- [2] Predpat. 10443 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Icmagulova N.A., Ju V.K., Shin C.N., Baktybaeva L.A., Berlin K.D.; opubl. **16.07.01**, *Bjul.* №7, 5 c (in Russ.).
- [3] Predpat. 11200 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Ju V.K., Icmagulova N.A., Shin C.N., Baktybaeva L.A., Berlin K.D.; opubl. **15.03.02**, *Bjul.* №2, 5 c (in Russ.).
- [4] Predpat. 11319 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Ju V.K., Icmagulova N.A., Shin C.N., Baktybaeva L.A., Berlin K.D.; opubl. **15.03.02**, *Bjul.* №3, 6 c (in Russ.).
- [5] Predpat. 11320 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Ju V.K., Icmagulova N.A., Shin C.N., Berlin K.D.; opubl. **15.03.02**, *Bjul.* №3, 6 c (in Russ.).
- [6] Ickakova T.K., Shin C.N., Zhumanova N.A., Zhakcibaeva Zh.M., Praliev K.D., Ju V.K., Berlin Darrel K. *Mat. konf. po coctojaniju i percp. razvitija org. himii v RK*, Shymkent, **2002**, C. 155-158 (in Russ.).
- [7] Predpat. 13146 RK. Praliev K.D., Ickakova T.K., Zhakcibaeva Zh.M., Ju V.K., Shin C.N., Ihsanova Z.A., Berlin K.D.; opubl. **16.06.03**, *Bjul.* №6, 6 c (in Russ.).
- [8] Praliev K.D., Zhakcibaeva Zh.M., Ickakova T.K., Ju V.K. *Mater. mezhd. konf. po teoret. i jekcper. himii, povjashh. 30-letiju KarGU im. E.A. Buketova*, Karaganda, **2002**, C. 7-10 (in Russ.).
- [9] Predpat. 11198 RK. Zhakcibaeva Zh.M., Ickakova T.K., Praliev K.D., Ju V.K., Shin C.N., Berlin K.D.; opubl. **15.02.2002**; *Bjul.* №2, 5 c (in Russ.).
- [10] Predpat. 13015 RK. Praliev K.D., Ju V.K., Zhakcibaeva Zh.M., Shin C.N., Ickakova T.K.; opubl. **2003**. *Bjul.* № 5, 5 c (in Russ.).
- [11] Innov. Pat. №24873 RK. Praliev K.D., Iskakova T.K., Toryzbaeva N.A., Rustembekov Zh.I., Ahma-tullina N.B., Bismil'da V.L.; opubl. 15.11.2011, *Bjul.* №11, **2011** (in Russ.).
- [12] Innov. Pat. №24872 RK. Praliev K.D., Iskakova T.K., Toryzbaeva N.A., Rustembekov Zh.I., Ahmatullina N.B., Bismil'da V.L.; opubl. 15.11.2011, *Bjul.* №11, **2011** (in Russ.).
- [13] Innov. Pat. №214647 RK. Praliev K.D., Iskakova T.K., Astaf'ev R.V., Toryzbaeva N.A., Kemel'bekov U.S., Ju V.K., Shin S.N., Ihsanova Z.A.; opubl. 12.2007, *Bjul.* №7, **2007** (in Russ.).
- [14] Predpat. №55701 RK. Praliev K.D., Iskakova T.K., Ju V.K., Zhaksibaeva Zh.M., Toryzbaeva N.A., Kemel'bekov U.S., Baktybaeva L.K., Svambaev E.A.; opubl. 15.08.08, *Bjul.* №8, **2008** (in Russ.).
- [15] Ismagulova A.Zh., Djusengaliev M.A., Hajyrmullina A.A., Malmakova A.E. *Mat. XVI Mezhd. nauch.-prakt. konf. studentov i molodyh uch. im. L. P. Kuljova «Him. i him. tehnol. v XXI veke»*. Tomsk, **2015**, C.152-153 (in Russ.).
- [16] Piraliev K.Zh., Yskakova T.K., Malmakova A.E., Baktybaeva L.K. *Izvestija NAN RK, Serija him. i tehnol-i.* **2016**, №3, 185-190 b. (in Kaz.).
- [17] Ismagulova A.Zh., Djusengaliev M.A., Malmakova A.E. XVII Mezhd. nauch.-prakt. konf. studentov i molodyh uchenyh «Himija i him. tehnol. v XXI veke» im. Prof. L.P. Kuljova, posv. 120-letiju Tomskogo politeh. univer-a, **2016**, Tomsk, S. 174-175 (in Russ.).
- [18] Malmakova A.E., Praliyev K.D., Welch J.T., Iskakova T.K., Ibraeva S.S. *Euras. Chem.-Techn. J.*, **2014**, Vol.16, №1, P.85-89.
- [19] Praliev K.D., Iskakova T.K., Sejlhanov T.M., Malmakova A.E. *Mat. Mezhd. nauch. konf. «Polifunkc. him. mat. i tehnol-i»*, Tomsk, **2015**, S.96-98 (in Russ.).
- [20] Praliyev K.D., Iskakova T.K., Ibraeva S.S., Bimurzaeva T., Malmakova A.E., Bakibayev A. *Anatolian conf. on synth. org. chem.* Antalya, **2015**, P. 206.
- [21] Malmakova A.E., Ismagulova A.Zh., Dusengaliev M.A., Khairmullina A.A. *Siberian Youth Conf. «Current topics in org. chem.»*. Sheregesh, Russia, **2015**, P. 160 (in Russ.).
- [22] Praliev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.E. *Him. zhurn. Kaz.* **2015**, 2(50), C. 315-320 (in Kaz.).
- [23] Togyzbaeva N.A., Praliev K.D., Ickakova T.K., Malmakova A.E., Kemel'bekov U.C. *Izv. NTO «KANAK»*. **2011**, №1, 56-60 (in Russ.).

**Қ.Ж. Пірәліев<sup>1</sup>, Т.Қ. Ысқақова<sup>2</sup>, А.Е. Малмакова<sup>1</sup>, Т.М. Сейлханов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>«Ә.Б.Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ.

<sup>2</sup>Қ.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы қ.

<sup>3</sup>Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау қ.

### **3-(3-ИЗОПРОПОКСИПРОПИЛ)-7-[2-(3-МЕТОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛ]-3,7- ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9-ОН ЖӘНЕ ОНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ**

**Аннотация.** 3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонанон 1-(3-изопропоксипропил)-4-оксопиперидиннің біріншілік аминмен – 3-метоксибензиламинмен және формальдегидпен сірке қышқыл қатысында метанолды ортада

конденсациялану нәтижесінде алынды. Алынған биспидинонды Кижнер-Вольф реакциясы бойынша тотықсыздандыру гидразин гидратпен, КОН триэтиленгликольде 160-170°C 5 сағ N<sub>2</sub> атмосферасында жүргізілді. 3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онның оксимІ мен О-бензоилоксим туындысы май тәрізді күйде синтезделді. Шикі бициклді кетон, нонан, оксим мен О-бензоилоксимді тазалау үшін бағаналы хроматография әдісі (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол:диоксан 5:1) қолданылды. Биспидин туындыларының алынуы, құрамы және құрылысы ЖҚХ және ИҚ мен ЯМР спектроскопия әдістерімен анықталды.

**Тірек сөздер:** Биспидин, Манних конденсациясы, 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он, Кижнер-Вольф реакциясы, оксим, О-бензоилоксим.

**Сведения об авторах:**

Пралиев Калдыбай Джайлович - академик Национальной академии наук Республики Казахстан, доктор химических наук, профессор, заместитель генерального директора АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», заведующий лабораторией химии синтетических и природных лекарственных веществ, г. Алматы, ул. Валиханова 106

*Тел. раб.:* 8(727)291-47-18, *Тел. моб.:* +77017666870

*e-mail:* praliyev@rambler.ru

Искакова Тыныштык Кадыровна - доктор химических наук, профессор, *Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы,*

*Тел. раб.:* 8(727)291-24-57 (доп. 121), *Тел. дом.:* 8(727)382-66-38

*e-mail:* tynyshtyk53@mail.ru

Малмакова Айгуль Ербосыновна - доктор PhD, старший научный сотрудник лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

*Тел. раб.:* 8(727)291-24-57 (доп. 121), *Тел. моб.:* +77014536820

*e-mail:* malmakova@mail.ru

Сейлханов Тулеген Муратович – к.х.н., профессор, руководитель лаборатории ЯМР спектроскопии Кокшетауского государственного университета им. Ш.Уалиханова, г. Кокшетау)

*Тел. раб.:* +7(7162) 721104, *Тел. моб.:* +7 (702) 2217880

*e-mail:* tseilkhanov@mail.ru

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 141 – 146

UDC 378.16

L.R.Sassykova<sup>1</sup>, U.N.Otzhan<sup>1\*</sup>, A.K.Kurmansitova<sup>1</sup>,  
A.A.Serikkanov<sup>1</sup>, A.S.Zhumakanova<sup>2</sup>, A.S.Kenzhebekov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>D.V.Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

\*e-mail: u.otzhan@gmail.com

**CHEMISTRY TRAINING IN KAZAKHSTAN.  
CONNECTION OF UNIVERSITIES WITH SCIENTIFIC CENTERS –  
THE BASIS OF SUCCESSFUL PERSONNEL TRAINING**

**Annotation.** The article gives a brief outline of the formation of learning chemistry on the territory of Kazakhstan prior to the revolution and today. It describes the work of the main theorists and practitioners of chemistry teaching in the former Soviet Union, Kazakhstan. It is told about the formation of Kazakh National University and its famous graduates and staff - leading chemists of the country. The leading scientific centers of Kazakhstan: JSC "D.V.Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry and JSC "A.B.Bekturov Institute of Chemical Sciences" whose scientists participate in high-quality training of faculty of Chemistry and Chemical Technology of al-Farabi KazNU are described. Authors of article tell about a hard way of a becoming of learning of chemistry in Kazakhstan, progress in personnel training and changes in education according to integration of Kazakhstan into uniform educational space.

**Keywords:** chemistry, education, Kazakhstan, al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, D.V.Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, A.B.Bekturov Institute of Chemical Sciences.

УДК 378.16

Л.Р.Сасыкова<sup>1</sup>, У.Н.Отжан<sup>1\*</sup>, А.К.Курманситова<sup>1</sup>,  
А.Ә.Серікқанов<sup>1</sup>, А.С.Жумаканова<sup>2</sup>, А.С.Кенжебеков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан

**ҚАЗАҚСТАНДАҒЫ ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ.  
ЖОҒАРЫ ОҚУ ОРЫНДАРЫНЫҢ ҒЫЛЫМИ ОРТАЛЫҚТАРМЕН  
БАЙЛАНЫСЫ - ЕЛІМІЗДІҢ СӘТТІ КАДРЛАРЫН ДАЯРЛАУ НЕГІЗІ**

**Аннотация.** Мақалада революцияға дейінгі және қазіргі таңдағы Қазақстан территориясында химияны оқытудың қалыптасуы ұсынылған. Бұрынғы КСРО, Қазақстан территориясында химияны оқытудың негзгі теоретиктары мен практиктерінің еңбектері сипатталған. ҚазҰУ-нің құрылуы жайлы және оның атақты түлектері мен қызметкерлері туралы айтылады. Қазақстанның жетекші ғылыми орталықтары – "Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты" АҚ, "А.Б.Бектуров атындағы химия ғылымдарының институты" АҚ, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің химия және химиялық технология факультетінің сапалы кадрларын даярлауға қатысатын ғалымдар сипатталады. Мақаланың авторлары химияны оқытудың қалыптасуындағы қиын жолдарын, кадрларды оқытудағы жетістіктері мен Қазақстанның бірыңғай білім беру кеңістігіне енуіне байланысты енгізілген білім беру өзгерістері туралы әңгімелейді.

**Тірек сөздер:** химия, оқыту, Қазақстан, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, химия және химиялық технология факультеті, Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия Институты, А.Б.Бектуров атындағы химия ғылымдарының Институты.

В. И. Кузнецов атап өткендей, химиям алдында әрқашан екі міндет тұрды: 1-міндет – практикалық: қажетті қасиеттері бар заттарды алу және 2-міндет – теориялық міндет:заттардың қасиеттерін түзу.19 ғасыр соңында химия оқыту әдістемесінеелеулі әсер еткен химияның үш тұжырымдамалық жүйесі іс жүзінде қалыптасты. Химияны оқыту әдістемесініңбірінші даму кезеңі – химияны оқыт тәсілдерін қалыптастыру, М. В. Ломоносовесімімен байланыстыболуы мүмкін.Сол кезеңде химия практикалық қолдануға бағытталған еді.М. В. Ломоносов былай деп жазды: " Химиянызерттеудің екі мақсаты бар: біріншісі – бұл жаратылыстану ғылымдарын жетілдіру, және екіншісі – бұл өмірлік игіліктерті көбейту ".Ол химияны оқыту негізі ретіндеатомдық теория болуы тиіс екенін нұсқаған болатын [1].

XIX ғасырдың 30-жылдары патшалық Ресейде соңғы ғылым жетістіктері мен химияның фактілерін және теориясын түсіндіретін,жалпы оқырман қауымға арналған химия оқулығы болмаған еді. Г.И. Гесстің "Таза химия негіздері" (1831ж.) оқулығы жеті рет басып шығарылды және Ресей оқу орындарында химиядан негізгі нұсқаулық ретінде қабылданды. Оқулыққа номенклатура енгізуі және химиялық реакциялар теңдеулерінқолдануы Г.И. Гесстің ерекше еңбегі болып табылады [2].

Д.И.Менделеев химияны зерттеуде қоршаған ортаны зерттеуге негізделу қажеттілігін, химияны зерттеуде бақылау, талдау және жалпылама жүргізуді қолдануды; химиялық эксперименттің маңыздылығын; білім беру процесінде лабораториялық жұмыстарды қолдану қажеттілігін, химия ғылымының маңызды құбылыстарымен танысуды, білім беруді теориялық және тәжірибелік білімдердің өзара байланысына негіздеуді және оқушылардың дербестілігін дамытуы нұсқаған болатын. Периодтық заңының ашылуы химияны оқыту әдістемесінеелеулі әсерін тигізді: химияны оқытуда химия білімін Д.И.Менделеевтіңпериодтық заңы негізінде жүйелеу идеялары пайда бола бастайды. Химияның екінші тұжырымдамалық жүйесі, құрылымдық химияны қалыптастыруда үлкен рөл А. М. Бутлеровке тиесілі. А.М.Бутлеров идеяларының химияны оқытуәдістемесінеәсерін қайта бағалау қиынға соғады. Қазіргі таңдақолданыс тауып,заттың зерттелулері жүргізіліп жатқан құрамы→құрылымы→қасиеттері классикалық үшбұрышыныңнегізін дәл осы А. М. Бутлеров қалаған. А.М.Бутлеров теориясыхимияның үшінші тұжырымдамалық оқытуын дамытудаөз ықпалын көрсетті– химиялық процестертуралы ілімі, дәл осы А.М.Бутлеровтың оқытуында заттардың құрылымы мен реакциялық қабілеттеріалғаш рет өзара байланысқан еді заттар [3].

Қазан төңкерісінен кейінбұқаралық мектепте химияныңқалыптасуы қиын жолмен жүрді: бірнеше рет химия физикамен және жаратылыстанумен бірігіп, кейіннен дербес пән ретінде бөлініп отырды, объединялась қатысқан және естествознанием, осындай бірлестіктердіңшегі химияны кешенді зерттеумен аяқталды. Негізгі ұйымдастырушы нысаны ретінде зертханалық-практикалық сабақтар қарастырылды, алнегізгі әдісі – зертханалық-топтық (семинарско-топтық) болды.Дәрістертек кіріспе сабақтар, қорытынды шығару үшін ғана арналған еді [4].

20-ғасырдың 30-шы жылдары оқу пәнінің мазмұнымәселесі бойынша маңызды теориялық зерттеулерретінде Ю.В.Ходаков еңбектері болып табылады.Сол енгізді "білімнің политехникалығы" ілімі енгізілген еді.Сол уақытта химияны оқыту сағаттар санының артуын байқауға болады. Бұл химиялық білім беру сапасына жақсы ықпал етті ретінде. 40-жылдары фабрика-зауыттардағы жұмысқа бағытталған жеті жылдық оқудың пайда болуымен Д.М.Киришкин химия курсына химиялық процестер туралы ілімді енгізу мәселесін көтерді. Курстың технологиялық материалытеориялық мәселелерден үзілген депатап өтілді.30-40-шы жылдары жоғары оқу орындарының химия курсынаваленттік байланыстар теориясы қосылды, нақты материал көлемі өзгеріп, курс материалын түсіндіру реті өзгертілді. Осы кезеңде, тұтастай алғанда, жоғары оқу орындарындаД. И. Менделеевтің периодтық заңына негізделген элементтер химиясының жүйеленуіне сәйкес келетін негізгі екі химия оқулықтары бар еді: Н.Л.Глинка мен Б. В. Некрасов оқулықтары. 60-жылдардың басында жоо-дағыхимия курсы мектеп бағдарламасынан құралды: 20% - мектеп білімін қайталау, ал Н.Л.Глинка оқулығы- 90% [5, 6]. 1967 жылы КСРО жоғары және

орта арнайы білім беру министрлігі, Н.С.Ахметовтің түбегейлі жаңа химия курсы негізінде кейбір органикалық химия бойынша жаңа бағдарлама құруды бекітеді. Н.С.Ахметов химия курсының жүйелеудің жоғары деңгейінде қарастырады, курста термодинамикалық және кинетикалық құбылыстар ерекше орын алады (жеке бөлімдегеші ғарылған), олардың негізінде элементтер химиясы талданады. Химияның негізгі түсініктері мен заңдары басқа авторлардың негізгі курс оқулықтарында берілмеген. Курс мазмұны заманауи квант-механикалық көзқарастарды пайдалану мен баяндалады.

Г.И.Шелинский химиялық термодинамика химияға жасанды байланысқанын және заттардың өзгеру заңдылықтарын зерттегенде, олардың реакциялық қабілетін негіздемейтінін атап өткен болатын [7, 8]. 60-70 жылдардағы химия бойынша мектеп бағдарламасы химияның үшінші тұжырымдамалық ілімін көрсететіндей сұрақтар көзге түсетін- химиялық процесс туралы ілім: термодинамикалық және кинетикалық көзқарастар. Мектептегі білім әрқашан еліміздің экономикасының дамуына әсер ететін фактор ретінде қарастырылды. XX ғасырдың 60-70-жылдары жоғары сынып оқушыларының білім алуын саралау әрекеті жүзеге асырылады. Химиялық білімді оқушылардың химия бойынша білімін тереңдету мақсатында факультативтік сабақтар енгізу, сондай-ақ, химия және химиялық технологияны тереңдете оқытатын орта мектеп тәрбиешілері қамтамасыз етіледі. Әдіскер-химиктерде факультативтік курстар бойынша күрделі жұмыс жүргізу басталады, оның нәтижелері одақтық "Мектептегі химия" журналында жарияланады. Химиялық білім беру мазмұнын жетілдіру химия курсының жалпы кәсіби бағыттылығын анықтайтын химия мен арнайы пәндер арасындағы байланыстарды тереңдетумен ұштастырылады [9-11].

Қазан төңкерісіне дейін Қазақстанда химия ғылымы, химия өнеркәсібі және химиялық оқу орындары болмаған. КСРО саясаты Қазақстанды мемлекеттің химия өнеркәсібін және химия ғылымын дамыту жөніндегі көрнекті орнына қойды. ҚазПедЖОО (1923 жылы Ташкентте ашылған) және Ұлттық білім практикасы институты (1921 жылы Орынборда ашылған) негізінде 1928 жылы, кейіннен 1931 жылы Қазақ педагогикалық институтына (қазіргі ҚазҰПУ) өзгертілген бірінші университет ашылды – жалғыз педагогикалық факультеттен тұратын ҚазМУ. 1928 жылы ҚазМУ-інде небәрі бір ғана химия профессор болды - Н.Л.Караваев. 1934 жылы екінші рет ашылған ҚазМУ-де химия факультеті ұйымдастырылды [12]. Қазақстандағы химия ғылымының жетекші мамандары мен атқарушы жұмыскерлерінің негізгі бөлігі университет түлектері болып табылады. Алғашқы жылдары химия бөлімі екі бітіруші түлектер тобын шығарды (А.Н. Сембаев, А.И.Невская, А.Таджиков, А.Жумабаев, С.Арбаев, Б.Л.Майсве, А.Джамбулатова, В. Абрамова, С.Ескалиев, С.Еськов, В.Н.Васильева, Е.Вершинина, Б.А.Беремжанов және т.б.). Факультеттің ұйымдастырушысы және ең алғашқы деканы ҚазССР-дің ҒА-ның академигі А.Б.Бектуров болды. Ол Совет Одағының ірі қалаларынан жас талантты мамандарды шақырудың ұйымдастырушысы болды.

ҚазМУ-нің химия факультетінің әр жылдардағы декандары: ҚазССР-дің ҒА-ның академигі Н.Н.Ворожцов (1938-1944 жж.), ҚазССР-дің ҒА-ның член-корреспонденті И.Н.Азербайбаев (1944-1946), ҚазССР-дің ҒА-ның академигі М.И.Усанович (1946-1948), профессор А.И.Шлыгин (1948-1950), ҚазССР-дің ҒА-ның академигі М.Т.Козловский (1950-1953), доцент С.Т.Омаров, К.А.Крупенникова (1953, 1954), ҚазССР-дің ҒА-ның член-корреспонденті Б.А.Беремжанов (1954-1980). Б.А.Беремжанов 30-ы жылдары ең алғашқылардың бірі болып қазақ жастарының арасында білім тарату жұмысын бастап қазақ тілінде химиядан оқу әдебиетін шығара бастайды. Ол республиканың жоғары және орта мектептеріне арнап 10 оқулықты аударып, 6 оқулықты қайта түзетті. 1958 жылы Б.А.Беремжанов кезінде сабақтар қазақ тілінде жүргізіле бастады. Ал 1962 жылы сол кездері жоғары оқу орындарына арналған қазақ тіліндегі «Жалпы химия» деп аталатын жалғыз оқулықты шығарды және бұл оқулық үлкен танымалдылыққа ие болды. Б.А.Беремжановтың қызметіндегі ерекше орынды Қазақ мемлекеттік университетінің химия факультетінің деканы ретіндегі қызметі алады. 26 жыл бойы (1980 жылға дейін) факультеттің тұрақты деканы болған Б.А. Беремжанов факультетте сирек элементтер химиясы, табиғи қосылыстар химиясы, жоғары молекулалы қосылыстар химиясы, коллоидты химия, жалпы химия, жану және химиялық кинетика сияқты 6 жаңа кафедралардың ұйымдастырылуна көп еңбек сіңірді. Оның басшылығымен химия факультеті университеттің алдыңғы оқу және ғылыми орталығына айналды. Сол кездері КСРО бойынша ҚазМУ-дің химия факультетінің білім беру деңгейі Мәскеу және Ленинград университеттерінен кейінгі үшінші орынды иеленді. [13].

ҚазМУ-дің химия факультетінің қалыптасуына катализ және мұнай химиясы кафедрасының негізін құрушы **(1945-1970 ж.ж.-катализ және техникалық химия кафедрасы) академик Д.В.Сокольскийдің қосқан үлесі өте зор.** Ол 1937–1942 жж. доцент, кафедра меңгерушісі, Киров атындағы ҚазМУ-дің проректоры қызметтерін атқарды. 1945–1948 жж. химия ғылымдарының Институтының директорының орынбасары, 1951–1954 жж. – ҚазССР-дің ҒА-ның ғылыми хатшысы, 1965–1976 жж. ҚазССР-дің ҒА-ның вице-президенті болды. 1969–1987 жж. – ҚазССР-дің ҒА-ның 1969 жылы 1 желтоқсанда ашылған (қазір Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия Институты) органикалық катализ және электрохимия Институтының директоры қызметін атқарды. Д.В.Сокольский – катализдің ғылыми мектебінің негізін қалаушы. Д.В.Сокольский ең алғаш рет Одақ кезінде басталған газдарды каталитикалық тазалау бойынша жұмыстарға үлкен үлес қосты. Д.В.Сокольский құрған ғылыми мектеп мұнай мен газды қайта өңдеу, органикалық және бейорганикалық синтез, мұнайхимиялық процестерге арналған жаңа каталитикалық және электрохимиялық технологиялар жасау саласында зерттеу жұмыстарын жалғастыруда [14].

1980-1983 жылдары факультет деканы академик Е.Е.Ергожин болды. Кейіннен ол бірінші проректор, ректор қызметтерін атқарды. Оның кезінде университетте 11 ғылыми-зерттеу лабораториялары құрылды, 4 жатақхана салынды, спорткешен эксплуатацияға берілді. 1983-2010 жылдары факультетті проф. М.К.Наурызбаев, проф. К.Б.Мусабеков, проф. Ж.А.Абилов, проф. М.М.Буркитбаев басқарды. 2008 жылдан бастап ҚазМУ ҚазҰУ-ға өзгертілді. 2010 жылдан бастап химиялық факультетті жас профессор х.ғ.д. Е.Қ.Оңғарбаев басқарып жатыр. 2011 ж. химиялық факультет химия және химиялық технология факультетіне өзгертілді, кафедралар біріктірілді, ағылшын тілінде білім алатын топтар ашылды.

Қазақстан – Болон процесінің мүшесі және жоғары білімнің Еуропалық кеңістігінің толыққанды қатысушысы болған ең алғашқы Орталық Азиялық мемлекет. Қазақстанның алдыңғы қатарлы университеттері Университеттердің Ұлы Хартиясына қол қойды (оның ішінде Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті де бар). 2007 жылы қабылданған «Білім туралы» Қазақстан Республикасының білім жүйесінің жаңа заңы бойынша мамандарды үшдеңгейлі дайындауды жүзеге асыру мүмкіндігі қарастырылды (бакалавриат – магистратура – докторантура). Білім берудің әр циклы аяқталған болып табылады және ол келесі одан жоғары деңгейге шығуға мүмкіндік береді. Қазіргі таңда қазақстандық білім беру бағдарламалары білім беру жүйесінде қолданбалы бакалавриаттың болуын болжайтын 2011 жылғы Халықаралық білім берудің стандарттық классификациясына (ХБСК) сәйкес жасалған. Үшдеңгейлі модельді енгізу қазақстандық білім деңгейлерін шетелдерде мойындатып, білім алу мен жұмысқа орналасуға жаңа мүмкіндіктер ашады. Білім беру деңгейлерінің теңесуі жоғары оқу орындары арасында серіктестікті кеңейтіп ортақ және екідипломдық бағдарламаларды жасауға мүмкіндік береді [16, 17].

2011 ж. әл-Фараби атындағы ҚазҰУ Қазақстандағы жоғары оқу орындарының ішінде ең алғашқы болып Біріккен Ұлттар Ұйымының «Академиялық әсер ету» бағдарламасына қабылданды, сонымен қатар атақты рейтингтік агенттіктердің QS (Ұлыбритания), Thomson Reuters (АҚШ) нәтижесі бойынша әлемдегі ең атақты университеттер қатарына кірді. 2013 ж. ҚазҰУ АҚШ-тың ең үздік университеттері кіретін «Таллорес» жоғары білім берудің халықаралық ассоциациясына қабылданды. 2016 ж. ҚазҰУ әлемнің ең «экологиялық» 200 университеттерінің қатарына енді. «UI Green Metric Ranking of World Universities – 2016» беделді әлемдік рейтингіне ҚазҰУ ең алғаш рет қатысып, үздіктер қатарынан лайықты орын алды. ТОП-200 «экологиялық» университеттер қатарына енуі ұлттық университеттің «жасыл дамудағы» жоғары жетістіктері мен үлкен потенциалын көрсетеді. World University Rankings QS (Ұлыбритания) абыройлы рейтингтік агенттіктің зерттеу нәтижелері бойынша 2016 ж. әл-Фараби атындағы ҚазҰУ 236 орынды иеленіп, 250 үздік университеттер қатарына енді. Есте қаларлығы ТМД елдері ішінде бұл топқа тек қана Ломоносов атындағы ММУ және ҚазҰУ кірген [18].

Университеттегі химия мамандарын дайындау Қазақстанның алдыңғы қатарлы ғылыми институттары және орталықтарымен серіктестік негізінде жүргізіледі. Мысалы, химия және химиялық технология факультетінің бакалавр, магистрлер, докторанттардың бітіруші жұмыстары Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия Институтының (жетекші, кеңес беруші және жанама жетекші ретінде) (Бас дир. акад. М.Журинов) және А.Б.Бектуров атындағы



химия ғылымдарының Институты (Бас дир. акад. Е.Ергожин) қатысында жасалады. Институттардағы заттар мен каталикалық жүйелерді синтездеуге, өнімдерді сараптау мен шикізат пен катализаторларды физикалық-химиялық зерттеуге, реакцияның кинетикасы мен механизмін зерттеуге арналған жоғары класты құрылғылардың болуы халықаралық деңгейде сұранысқа ие болатын бәсекеге қабілетті мамандар дайындауға мүмкіндік береді. Еліміздің осы алдыңғы қатарлы ғылыми Институттарында жыл сайын бакалавр мен магистрлердің өндірістік тәжірибесі өткізіледі, ал Институттың ғалымдары қазақ, орыс, ағылшын тілдерінде лекция оқу үшін университет факультетінің жұмыскерлері мен студенттерінің жыл сайынғы конференцияларына шақырылады. ҚазҰУ-нің химия және химиялық технология факультетінің талантты түлектері бүгінде Д.В.Сокольский атындағы ЖКЭИ-да жұмыс істейді, сонымен қатар А.Б. Бектуров атындағы химия ғылымдарының Институтындағы жобаларды жүзеге асыруға қатысады.

Отандық ғылымның беделінің артуы, химия және химиялық технология факультетінің оқу лабораторияларының және Институттың ғылыми лабораторияларының материалдық базасының дамуы, жоғары оқу орындарының еліміздің ғылыми орталықтарымен байланысының болуы бұл - шетелге кетпей өз еліне қызмет етуге ұмтылатын талантты жастар мен кадрлар дайындаудың негізі [19,20].

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Педагогика народов мира: история и современность / Под ред. К.И. Соловьевой. М., 2001.- С.76.  
 [2] *Пряникова В.Г.* История образования и педагогической мысли: Учебник-справочник / В.Г. Пряникова, З.И. Равкин. М., 1995.-С.34.  
 [3] Хрестоматия по истории школы и педагогики в России / Сост. С.Ф. Егоров. М., 1983.-С.99-112.  
 [4] Химия факультеті. Қазақ ұлттық университетіне 75 жыл. – Алматы, 2009.-С.12-14.  
 [5] Кузнецов В.И. Общая химия. Тенденции развития. М.: Высшая школа, 1989. - 288с.  
 [6] Соловьев Ю.И. Герман Иванович Гесс. М.: Изд-во АН СССР, 1962.-104с.  
 [7] Бултеров А.М. Введение к полному изучению органической химии. С.Пб.: тип. В.Демакова, 1887.- 720с.  
 [8] Культурная жизнь в СССР. 1917–1927. Хроника. М., 1975.- С.24-26.  
 [9] Наука Советского Казахстана (1920–1980 гг.). Алма-Ата, 1981.  
 [10] Алматы : энциклопедия. Алматы, 1996.  
 [11] Наука в Казахстане за сорок лет Советской власти. Алма-Ата, 1957.  
 [12] Казахстан за 50 лет. Алма-Ата, 1971.  
 [13] Чокин Ш.Ч. Путь Национальной академии наук : (воспоминания и размышления). Алматы : Ғылым, 1996.  
 [14] Казахстан в период Великой Отечественной войны Советского Союза. Алма-Ата, Т. 1.-1964. -С.34-56.  
 [15] Назарбаев Н.А. Казахстан - 2030: процветание, безопасность и улучшение благосостояния всех казахстанцев. Послание Президента страны народу Казахстана. – Алматы: Білім, 1997. – 256 с.  
 [16] Мусин Е.А., Сактаганова З.Г. Система высшего образования в условиях кредитной технологии обучения в Республике Казахстан // Вестник ҚарГУ. -2.-2008.-С.19-21.  
 [17] Sassykova L.R., Zhumakanova A.S. Intensification of training in chemical disciplines of specialization in the conditions of credit system of education. // Изв.НАН РК.-1.-2017.-С.16-21.  
 [18] ҚР Президентінің халқына жолдауы: «Нұрлы жол – болашаққа бастар жол». – Астана, 11 қараша 2014 ж.  
 [19] Рахимбек Х. Перспективы компетентностного подхода в национальных моделях высшего образования // Вестн.АПН Казахстана. - 4-5.-2005.- С.39, 44.  
 [20] М. Журинов. О совершенствовании образования и науки в республике Казахстан // Вестник НАН РК 2016, 5, 272-273.

#### REFERENCES

- [1] Pedagogics of the peoples of the world: history and modernity, under the editorship of K.I. Solovyova, M., **2001**, 76. (In Russ.)  
 [2] *Pryanikov V.G. The history of education and educational thought: Tutorial Directory M., 1995, 34.* (In Russ.)  
 [3] The anthology of history of school and pedagogics in Russia, author S.Ph.Egorov, M., 99-112, **1983**, 99-112. (In Russ.)  
 [4] Chemistry faculty. 75 years of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, **2009**, 12-14. (In Kazakh.)  
 [5] Kuznetsov V.I. General chemistry. Development trends. Moscow : Higher School, **1989**, 288 p. (In Russ.)  
 [6] Soloviev Y.I., Germain Henri Hess. M.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, **1962**. 104p. (In Russ.)  
 [7] Butlerov A.M. Introduction to the complete study of organic chemistry, S.Pb., **1887**, 720 p. (In Russ.)  
 [8] Cultural life in the USSR. 1917-1927. Chronicle, M., **1975**, 24-26. (In Russ.)  
 [9] Science Soviet Kazakhstan (1920-1980), Alma-Ata, **1981**. (In Russ.)  
 [10] Almaty: Encyclopedia. Almaty, **1996**. (In Russ.)  
 [11] Science in Kazakhstan over forty years of Soviet power, Alma-Ata, **1957**. (In Russ.)  
 [12] Kazakhstan for 50 years, Alma-Ata, **1971**. (In Russ.)

- [13] Chokin Sh.Ch. Way of the National Academy of Sciences (memory and thinking), Almaty: Gylym, **1996**. (In Russ.)  
[14] Kazakhstan during The Great Patriotic War of the Soviet Union, Alma-Ata, V.1, **1964**, 34-56. (In Russ.)  
[15] Nazarbayev N.A. Kazakhstan - 2030: Prosperity, security and improvement of welfare of all Kazakhs. Message from the President to the people of Kazakhstan, Almaty: Bilim, **1997**, 256 p. (In Russ.)  
[16] Mussin E.A., Saktaganova Zh.G., *Vestnik KarGU*, 2, **2008**, 19-21. (In Russ.)  
[17] Sassykova L.R., Zhumakanova A.S., *Izvestiya NAS RK.*, **1**, **2017**, **16-21**. (In Eng.)  
[18] KR Prezidentinin halkyna zholdaуy "Nurly Zhol – bolashakka Bastar Zhol", Astana, 2014.  
[19] Rakhimbek Kh., *Vestnik APN Kazakhstan*, 4-5, **2005**, 39, 44. (In Russ.)  
[20] Zhurinov M., *Vestnik NAS RK.*, 5, **2016**, 272-273. (In Russ.)

УДК 378.16

**Л.Р.Сасыкова<sup>1</sup>, У.Н.Отжан<sup>1\*</sup>, А.К.Курманситова<sup>1</sup>,  
А.А.Серикканов<sup>1</sup>, А.С.Жумаканова<sup>2</sup>, А.С.Кенжебеков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup> Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан

**ОБУЧЕНИЕ ХИМИИ В КАЗАХСТАНЕ.  
СВЯЗЬ ВУЗОВ С НАУЧНЫМИ ЦЕНТРАМИ СТРАНЫ - ОСНОВА  
УСПЕШНОЙ ПОДГОТОВКИ КАДРОВ.**

**Аннотация.** В статье дается краткий очерк становления обучению химии на территории Казахстана до революции и на сегодняшний день. Описываются работы основных теоретиков и практиков обучения химии на территории бывшего СССР, Казахстана. Рассказывается об образовании КазНУ и его знаменитых выпускниках и сотрудниках - ведущих ученых-химиках страны. Описываются ведущие научные центры Казахстана - АО "ИТКЭ им. Д.В.Сокольского" и АО "Институт химических наук им. А.Б. Бектурова", ученые которых участвуют в качественной подготовке кадров факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби. Авторы статьи рассказывают о нелегком пути становления обучения химии в Казахстане, успехах в обучении кадров и изменениях в образовании в соответствии с интеграцией Казахстана в единое образовательное пространство.

**Ключевые слова:** химия, обучение, Казахстан, КазНУ им. аль-Фараби, факультет химии и химической технологии, ИТКЭ им. Д.В.Сокольского, ИХН им. А.Б.Бектурова.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 147 – 156

UDC 542.941.4; 547.546

L.R.Sassykova<sup>1</sup>, U.N.Otzhan<sup>1\*</sup>, A.K.Kurmansitova<sup>1</sup>, A.A.Serikkanov<sup>1</sup>,  
Y.A.Aubakirov<sup>1</sup>, A.S.Zhumakanova<sup>2</sup>, A.S.Kenzhebekov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>D.V.Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

\*e-mail: u.otzhan@gmail.com

## COMPARATIVE HYDROGENATION OF AROMATIC NITROCOMPOUNDS IN LIQUID PHASE

**Annotation.** The aim of the work is a comparative study of the kinetics of reduction process of aromatic nitro compounds: nitrobenzene, nitrophenols, nitroanilines and p-nitrodiethylaniline to select the composition of the active catalyst and mild synthesis conditions. The hydrogenation of aromatic nitro compounds on Pd and Pd-Pt catalysts on different carriers in the liquid phase was investigated. Comparative hydrogenation of nitro compounds and nitro compounds in a mixture with the corresponding amine, the reaction product was carried out. The ratio of adsorption coefficients confirmed the assumption that the products of hydrogenation - amines, which have stronger tendency to be adsorbed on the catalyst surface than the initial hydrogenated compounds, can cause decrease in the reaction rate and reduce the amount of hydrogen. Comparative hydrogenation of nitro compounds with various structures in ethanol and iso-propanol revealed the decrease of the rate of reduction at transition from nitrobenzene to the nitroaniline, p-nitrodiethylaniline and p-nitrophenol. The applicable catalysts give an opportunity to synthesize amines at low quantities of catalysts under mild conditions (pressure of hydrogen - is not greater than 3.0 MPa, temperature of process - 273-343 K (nitrobenzene, p-nitroaniline, m-nitroaniline, p-nitrophenol, o-nitrophenol, 353-368 K (p-nitrodiethylaniline), to 89-99% of target products.

**Keywords:** hydrogenation, aromatic nitrocompounds, supported catalysts.

УДК 542.941.4; 547.546

Л.Р.Сасыкова<sup>1</sup>, У.Н.Отжан<sup>1\*</sup>, А.К.Курманситова<sup>1</sup>, А.А.Серикканов<sup>1</sup>,  
Е.А.Аубакиров<sup>1</sup>, А.С.Жумаканова<sup>2</sup>, А.С.Кенжебеков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

**Аннотация.** Цель работы - сравнительное изучение кинетики процесса восстановления ароматических нитросоединений: нитробензола, нитрофенолов, нитроанилинов и п- нитродидиэтиланилина для выбора состава активного катализатора и мягких условий синтеза. Исследовано гидрирование ароматических нитросоединений на Pd и Pd-Pt катализаторах, нанесенных на различные носители, в жидкой фазе. Проведено сравнительное гидрирование нитросоединений и нитросоединений в смеси с соответствующим амином-продуктом реакции. Соотношение адсорбционных коэффициентов подтвердило предположение о том, что продукты гидрирования - амины, имеющие более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходные гидрируемые соединения, могут быть причиной уменьшения скорости процесса и снижения количества поглощенного водорода. При сравнительном гидрировании нитросоединений различного строения в этаноле и изо-пропаноле выявлено снижение скорости восстановления при переходе

от нитробензола к нитроанилинам, п-нитродидэтиланилину и нитрофенолам. Применяемые катализаторы дают возможность синтезировать амины при низких количествах катализаторов в мягких условиях (давление водорода - не выше 3,0 МПа, температура процесса - 273-343 К (нитробензол, п-нитроанилин, м-нитроанилин, п-нитрофенол, о-нитрофенол), 353-368 К (п-нитродидэтиланилин), до 89-99% целевых продуктов.

**Ключевые слова:** гидрирование, ароматические нитросоединения, нанесенные катализаторы.

### Введение

Высокие реакционные свойства ароматических нитросоединений благодаря наличию нитрогрупп в сопряжении с электронной системой ароматического кольца обуславливает их широкое применение при синтезе огромного ассортимента различных соединений [1-7]. Синтез аминов реакцией гидрирования соответствующих нитросоединений в присутствии катализаторов - наиболее перспективный способ [8-10]. Одна из основных задач катализа и теоретической органической химии - это выяснение влияния химического строения гидрируемых веществ на скорость реакций, например, в случае присоединения к ним какой-либо функциональной группы, водорода, серы, азота или кислорода [11-13]. Поскольку химической реакции в гетерогенном катализе предшествует стадия адсорбции, то огромное количество открытий в области теории катализа связано с изучением структуры молекул и их адсорбцией на поверхности катализатора. Не вызывает сомнений, что существует связь между структурой адсорбированных молекул и химией координационных соединений, химией комплексов переходных металлов, являющимися активными компонентами каталитических систем для тех или иных реакций. Заместители в любой органической молекуле, а в данном случае - в молекуле ароматического нитросоединения, оказывают существенное воздействие как на распределение электронной плотности, так и на адсорбцию соединения на поверхности катализатора. Адсорбционная способность нитросоединения в зависимости от типа заместителя может либо снижаться, либо увеличиваться и по этой причине на поверхности катализатора будут меняться соотношения между реагентами на поверхности катализатора [14].

Реакция восстановления п-нитродидэтиланилина (п-НДА) имеет большое практическое значение, так как продукт реакции п-аминодидэтиланилин (п-АДА) (рис.1) после подкисления серной кислотой (при 203 К и рН>3) используется в фото- и кинопромышленности для обработки многослойных светочувствительных материалов (рис.2).

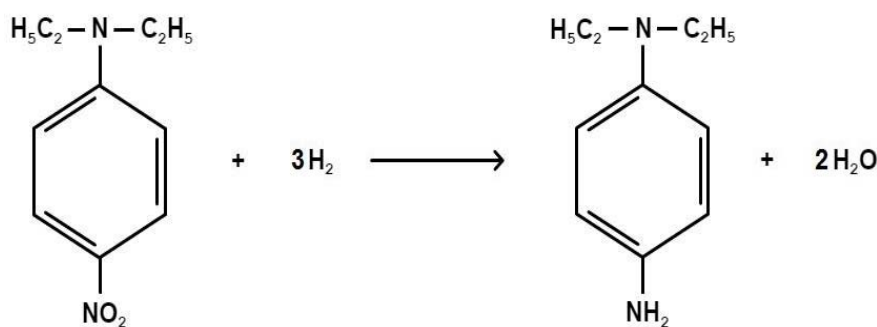


Рисунок 1 - Гидрирование п-НДА до соответствующего амина

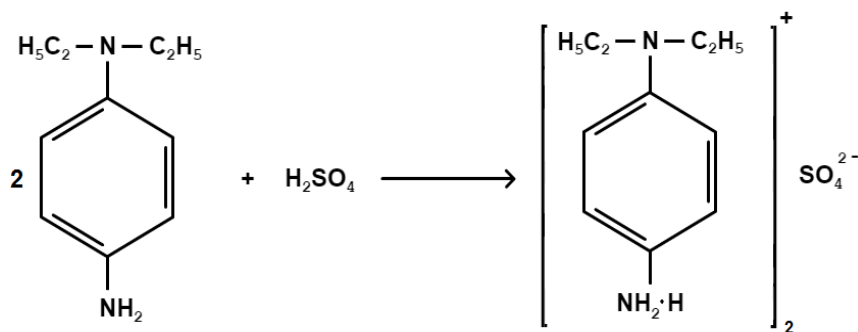


Рисунок 2- Взаимодействие п-НДА с серной кислотой с целью получения ценного продукта для фото- и кинопромышленности

В промышленности гидрирование п-НДА проводится в жестких условиях в метаноле на никелевых скелетных катализаторах, обладающих пирофорностью; реакция характеризуется длительностью и большим расходом катализатора. В литературе имеются единичные разрозненные источники об изучении гидрирования п-НДА, эти исследования не носят систематический характер, поэтому актуальным было осуществление реакции восстановления п-НДА в жидкой фазе с целью подбора высокоактивного непирофорного катализатора и мягких условий синтеза соответствующего амина.

Исследование кинетики и механизмов процессов восстановления ароматических нитросоединений в соответствующие амины, создание высокоэффективных селективных каталитических систем - это одно из актуальных направлений по созданию современных научных технологий. В частности, в настоящей работе было проведено исследование восстановления различных нитросоединений (нитроанилинов, нитрофенолов, нитробензола) в жидкой фазе на нанесенных металлических катализаторах в мягких условиях. Получаемые в результате гидрирования м-фенилендиамин (коричневый краситель для шерсти), п-фенилендиамин (черный краситель для шерсти), аминокфенолы - ценные полупродукты для синтеза кино- и фотоматериалов, красителей и лекарственных средств. Казахстан собственных предприятий для производства аминсоединений не имеет. Поэтому сравнительное изучение гидрирования нитроанилинов, нитрофенолов актуально и с теоретической, и с практической точки зрения для РК. В работе была также поставлена задача изучения влияния продукта реакции на отравление катализатора. Для этого проводилось сравнительное восстановление нитросоединений в смеси с соответствующими аминами (продуктами их восстановления).

### Экспериментальная часть

При выполнении эксперимента применяли хроматографически чистые, подготовленные перегонкой в вакууме или перекристаллизацией нитробензол (НБ), пара-, орто-нитрофенолы (п-НФ, о-НФ), мета-нитроанилин (м-НА), пара-нитроанилин (п-НА) и п-нитродизетиланилин (п-НДА). Физико-химические показатели исходных соединений соответствовали справочным. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, спирты C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> марки «ХЧ». Реакцию проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона.

Жидкофазную гидрогенизацию нитросоединений изучали при атмосферном давлении на установке с каталитическим реактором "утка". Также проводили процесс при повышенном давлении водорода на кинетических установках высокого давления на основе "утки" из стали X18H9T (рис.3) и на основе усовершенствованного автоклава Вишневого из титана [15, 16].

Для расчетов брали значения скоростей реакции по первым точкам и к моменту поглощения 1МН<sub>2</sub> водорода.

Селективность процесса вычисляли по формуле :

$$S_m = \frac{\text{Выход первичного амина} \cdot 100\%}{\text{Выход первичного амина} + \text{Выход побочных продуктов}}$$

Качественный и количественный анализ исходных соединений и продуктов реакции проводили методами ТСХ, ГЖХ, диазотметрического титрования, вольтамперометрического титрования, осциллополярграфии [17]. Применяли ИК-спектроскопический метод анализа на «Specord JR-75» и «UR-20». В работе также использовали физико-химические методы исследования катализаторов (БЭТ, электронная микроскопия, РФА).

В работе использовали нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уголь (С) различных марок, СаСО<sub>3</sub> (ракушечник) катализаторы на основе Pt и Pd. Катализаторы получали путем нанесения соответствующих соединений на носитель методом пропитки. Для предотвращения гидролиза при использовании PdCl<sub>2</sub> в раствор добавляли раствор NaCl. При синтезе Pd-Pt катализаторов в некоторых случаях применяли 2%-ный раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

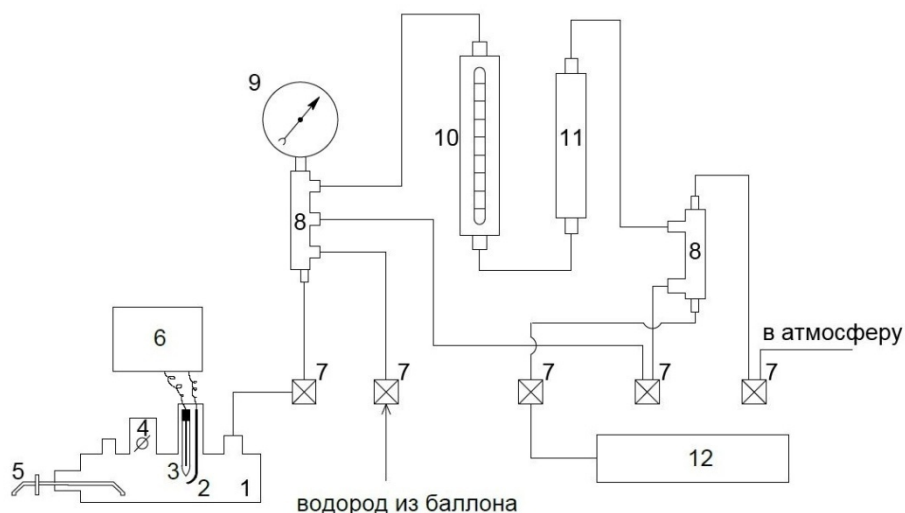


Рисунок 3- Установка для жидкофазной гидрогенизации при повышенном давлении на основе каталитической "утки":  
 1- аппарат высокого давления «утка», 2-платиновый электрод, 3-хлорсеребряный электрод сравнения, 4-загрузочное отверстие, 5- кран-пробоотборник, 6-потенциометр, 7-вентили тонкой регулировки, 8- гребенки, 9- образцовый манометр, 10- измерительная бюретка, 11- уравнильная емкость, 12-буферная емкость

### Результаты и их обсуждение

В результате исследования гидрирования п-НДА в каталитической "утке" выявлено, что изменение массы навески п-НДА не влияет на скорость реакции, значение начальной скорости реакции не зависит от количества гидрируемого вещества, т.е. порядок реакции по веществу - нулевой. Активность Pd катализаторов, нанесенных на C, выше, чем у образцов катализаторов, нанесенных на  $Al_2O_3$ , что согласуется со снижением основности носителя, которая влияет на степень электронного взаимодействия металл-носитель. По снижению активности приготовленные катализаторы расположились в ряд :  $Pd/C > Pd/CaCO_3 > Pd/\gamma-Al_2O_3$ .

Высокая каталитическая активность катализаторов на основе Pd по сравнению с Ni катализатором позволила проводить реакцию в более мягких условиях. Проведены укрупненные испытания п-НДА в автоклаве на 2%Pd/C в метаноле при давлениях водорода 0,5-3,0 МПа (Табл.1).

Таблица 1 - Укрупненные испытания по гидрированию п-НДА (31, 5 г) в метаноле

Т, К	$P_{H_2}$ , МПа	$q_{кат.}$ , г	Выход амина, %*	Продолжительность реакции, мин.
2%Pd/C				
358	2,5	0,2	86	18,0
358	2,5	0,15	84	12,0
360	2,8	0,15	90,0	14,0
360	3,0	0,2	91,0	14,5
363	3,0	0,15	91,2	14,0
368	2,8	0,2	92,0	14,0
368	2,8	0,15	92,1	13,5
промышленный Ni - Рэнея				
358-372	2,5-3,0	1,0-1,2	83,5-84,1	35,0- 45,0

\*- результат 5-ти параллельных опытов

Данные укрупненных испытаний показали высокую эффективность катализаторов на основе Pd по сравнению с промышленным Ni - Рэнея: увеличение выхода целевого продукта, сокращение продолжительности реакции, уменьшение расходов катализатора.

Гидрирование ароматических нитросоединений (НБ, НА, НФ) изучено в автоклаве при широком варьировании условий процесса. Наиболее подходящими катализаторами оказались этанол и изо-пропанол.

Форма кинетических кривых восстановления м-НА показала вероятное сильное отравление части поверхности катализатора продуктом реакции. Для подтверждения этого предположения были проведены опыты по совместному гидрированию м-НА и соответствующего амина - м-фенилендиамина (м-ФДА) - продукта восстановления (рис.4, Табл.2). при восстановлении смеси количество поглощенного водорода значительно теоретически рассчитанного. По-видимому, м-ФДА, адсорбируясь на поверхности катализатора не дает возможности доступа к поверхности водороду и гидрируемому веществу. Соотношение адсорбционных коэффициентов также показывают что м-ФДА имеет более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходное гидрируемое соединение - м-НА. Таким образом, данные исследования подтверждают предположение о том, что уменьшение скорости процесса и снижение количества поглощенного водорода может быть обусловлено влиянием присутствия продукта реакции.

Таблица 2 - Восстановление м-НА и м-НА в смеси с м-ФДА (из расчета на 800 см<sup>3</sup> водорода) в эквивалентном количестве при 1,0 МПа, T=303 К. Катализатор- Pd-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,05 г)

№ п/п	Объем поглощенного водорода, см <sup>3</sup>	Начальная скорость реакции W, см <sup>3</sup> /min.		Соотношение адсорбционных коэффициентов b <sub>1</sub> /b <sub>2</sub>
		М-НА	мНА+м-ФДА	
1	50	75,0	25,0	0,33
2	100	55,0	20,0	0,36
3	200	35,0	8,0	0,23
4	300	28,0	7,5	0,27
5	400	26,0	6,0	0,23
6	600	20,0	4,0	0,20
7	700	17,0	3,0	0,18

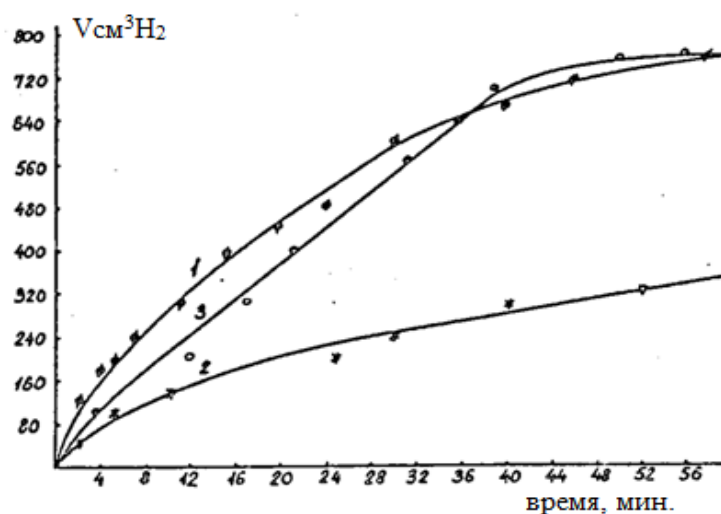


Рисунок 4- Кинетические кривые восстановления п-НА и смеси с п-ФДА в эквивалентном количестве в изо-пропанол при P<sub>H<sub>2</sub></sub>=1,0 МПа, T=303 К, A<sub>3H<sub>2</sub></sub>=800 см<sup>3</sup>, q=0,1 г.

При исследовании гидрирования п-НФ было также, как и в случае м-НА, изучено влияние продукта реакции – п-аминофенола (п-АФ), вносимого в реакцию в эквивалентном количестве. При добавлении продукта- п-АФ скорость реакции и количество поглощенного водорода снижаются (Табл.3). Такое явление объясняется блокировкой поверхности катализатора продуктом реакции – п-АФ. В этом случае, как и при гидрировании м-НА в смеси с м-ФДА, соотношение величин b<sub>1</sub> и b<sub>2</sub> свидетельствует о более сильной адсорбции п-АФ по сравнению с п-НФ. Вероятно, п-НФ имеет меньше возможностей доступа к поверхности катализатора, так как поверхность катализатора уже в первые секунды реакции занята молекулами п-АФ, которые

быстро и легко адсорбируются на поверхности катализатора. Скорость реакции гидрирования п-НФ значительно снижается в присутствии п-АФ из-за отравления поверхности катализатора продуктом реакции. По величинам констант скорости с учетом адсорбционных коэффициентов видно, что скорость реакции постоянна, и это подтверждает предположение о нулевом порядке восстановления п-НФ по субстрату.

Таблица 3 - Восстановление п-НФ и п-НФ (из расчета на 400 см<sup>3</sup> водорода) в смеси с п-АФ в эквивалентном количестве при 0,5МПа, T=60<sup>0</sup>С Катализатор- Pd-Cu/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,05 г)

№ п/п	Объем водорода, поглощенного из газовой фазы, см <sup>3</sup>	Начальная скорость реакции W, см <sup>3</sup> /min.		Соотношение адсорбционных коэффициентов b <sub>1</sub> /b <sub>2</sub>
		п-НФ	п-НФ+п-АФ	
1	100	85,0	20,0	0,23
2	150	72,0	16,0	0,22
3	180	65,0	13,5	0,21
4	250	56,0	12,0	0,21
5	300	34,0	7,7	0,22

Данные, полученные в работе, позволяют предположить механизм восстановления исследованных нитросоединений. При гидрировании о- и п-НФ, предположительно, вначале образуется соответствующее гидроксиламинопроизводное, которое сразу же превращается в хинонимин. Поскольку данный процесс протекает в очень короткий период времени, то эту частицу сложно регистрировать методом ГЖХ. После этого хиноидная группа очень быстро превращается в соответствующий аминифенол. Последняя реакция протекает значительно легче, чем превращение NO<sub>2</sub>- группы в NH<sub>2</sub>-группу.

В изученных условиях гидрирования, п-НА, вероятно, восстанавливается по следующей схеме:



При сравнительном гидрировании нитросоединений различного строения в этаноле и изопропанолу выявлено снижение скорости восстановления при переходе от НБ к НА, п-НДА и НФ. Исследованные нитросоединения по снижению начальной скорости гидрирования образуют ряд: НБ > п-НА > м-НА > п-НДА (п-НФ) >> о-НФ.

Таблица 4- Результаты укрупненных лабораторных испытаний п-НА, о-НФ, п-НФ

№ п/п	Гидрируемое нитросоединение, получаемый продукт (катализатор)	Выход, г*(%)	Расход катализатора, г	Температура опыта, К	Давление водорода, МПа	Продолжительность реакции, мин.
1	п-НФ, п-АФ (Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	114,0 (97,5%)	0,6	323-343	1,0-4,0	12-40
2	п-НФ, п-АФ (Pd-Pt/C)	105,1 (90%)	0,48	303-333	2,0-3,0	10-34
3	п-НФ, п-АФ (Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	116,9 (98,5%)	0,55	323-343	1,0-4,0	14-38
4	о-НФ, о-АФ (Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	112,0 (96%)	0,6	323-343	1,0-4,0	30-44
5	о-НФ, о-АФ (Pd-Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	116,0 (98%)	0,6	323-343	4,0-5,0	35-52
6	п-НА, п-ФДА (Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	110,8 (95,2)	0,5	303-333	2,0-3,0	10-29
7	п-НА, п-ФДА (Pd-Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	115,0 (98,7%)	0,5	323-343	1,0-4,0	12-22

\*-Выход (г)-сумма 5-ти параллельных опытов



Значительное снижение скорости гидрогенизации ароматических нитросоединений при переходе в этом ряду от нитробензола к нитроанилину и далее к ароматическим нитрофенолам, вероятно, происходит из-за снижения адсорбционной способности *o*- и *p*-НФ, наиболее заметно это в случае с *o*-НФ. Вероятно, присутствие в молекуле заместителей ОН- группы (НФ) и NH<sub>2</sub>- группы (НА) снижает скорость восстановления нитросоединений. По данным [18-20], аминогруппы-электронодоноры в молекуле повышают электронную плотность в нитрогруппах, и этот эффект проявляется более сильно в *p*-положении, по сравнению с *m*-положением.

Проведены укрупненные лабораторные испытания по синтезу *p*-ФДА, *o*- и *p*-АФ при оптимальных условиях процесса на самых эффективных и селективных катализаторах. Для испытаний гидрировали 50 г вещества в 200 мл растворителя (Таблица 7). Расход катализатора в этих исследованиях составлял 0,02-0,03% активного металла (Pd или Pd-Cu или Pd-Pt). Характеристики полученных продуктов (Ткип., Т пл., плотн.) соответствовали справочным.

Результаты таблицы 4 показывают, что при использовании сравнительно небольших количеств катализаторов (0,48-0,6 г катализатора при гидрировании 50 г ароматического нитросоединения) возможно получить высокие выходы аминов - 90-98,7%. При этом время процесса на биметаллических катализаторах при гидрировании веществ в идентичных условиях было ниже, чем в случае применения только монометаллического Pd-содержащего катализатора. При сравнении гидрирования укрупненных партий соединений выявлено, что процесс восстановления *p*-НА протекает быстрее, чем для *p*-НФ и, тем более, *o*-НФ. Следует отметить, что и при укрупненных испытаниях при использовании катализатора, нанесенного на уголь (Pd-Pt/C), было отмечено появление в пробах продукта также и 5-7% *o*-аминоциклогексанола. По этой причине выход целевого продукта - *p*-АФ был ниже ожидаемого (90%).

Синтезированные катализаторы изучены комплексом физико-химических методов. Установлено, что площадь поверхности синтезированных катализаторов, нанесенных на С, почти в 2 раза больше, чем поверхности катализаторов, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поры катализаторов с носителем  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют форму цилиндров, радиус которых в пределах 20-22 Å. Данные РФЭС показали, что палладий на угле полностью восстановлен до нуль-валентного состояния, тогда как на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> палладий полностью не восстановлен. Энергия связи электронов Pd<sup>0</sup> 3d<sub>5/2</sub> Pd/ С составляет 336,5 эв, что соответствует Pd<sup>2+</sup>.

В табл.5 приведены некоторые характеристики образцов катализаторов.

Таблица 5 - Характеристики катализаторов по данным физико-химических исследований

№ п/п	Катализатор	S м <sup>2</sup> /г	d частиц, нм	a, нм
1	Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165,0	5-18	линии $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	Pd/C	350,0	12-25	
3	Pd-Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	209,0	5-18	линии $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	Pd-Pt/C	380,0	12-25	
5	Pd-Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162,0	5-18	линии $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	Pd-Cu/C	400,0	12-25	
7	Pd-Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160,0	5-18	линии $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и нанесенные на него катализаторы (рис.5). Общеизвестно, что при нанесении металлов на носитель структура носителя может меняться, и это изменение не зависит от того, есть ли на поверхности носителя один или два, три активных соединения, существует ли взаимодействия между предшественниками активной фазы или нет. Данные ЭМ показали, что структура носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляет собой игло-подобные кристаллические образования в пределах 250-280 Å.

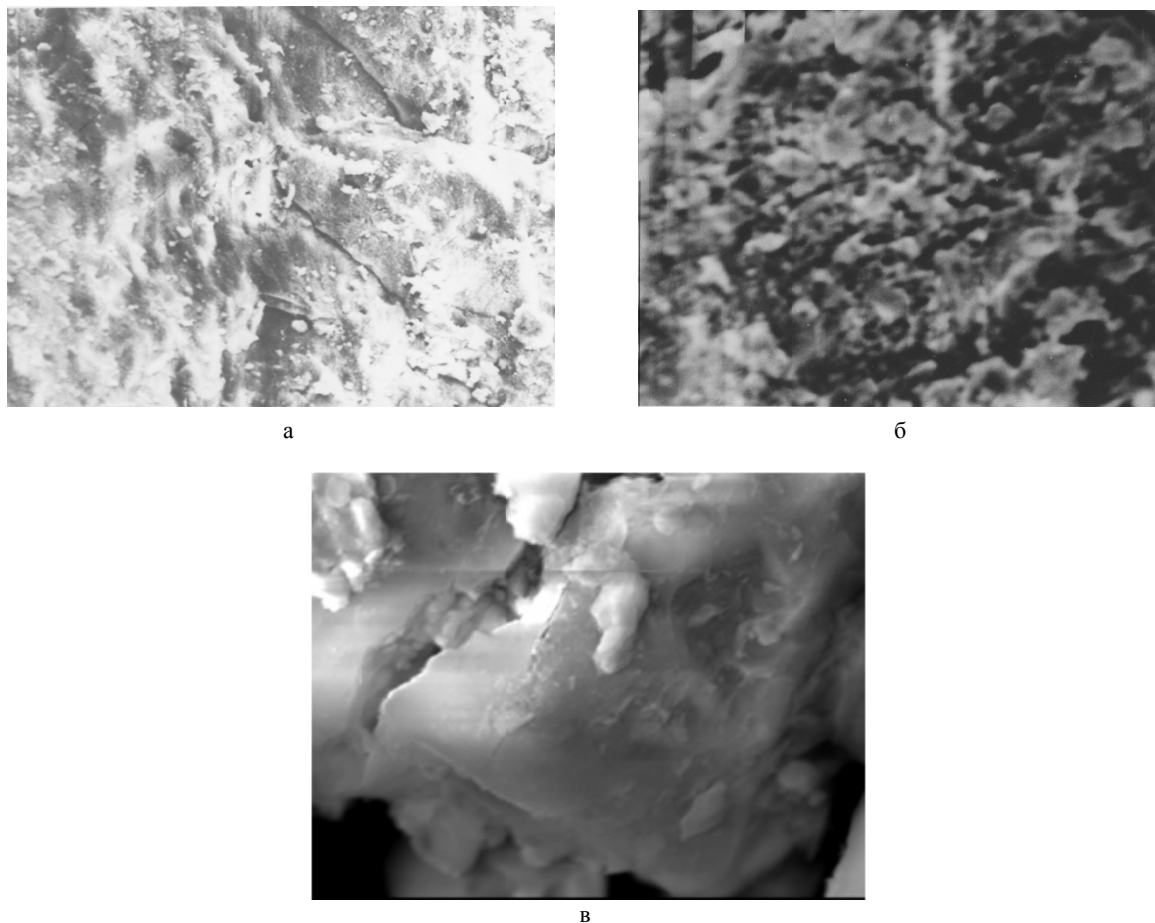


Рисунок 5 - ЭМ-снимки катализаторов: а- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , б-  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; в- 2%  $\text{Pd-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Данные ТПД водорода показывают, что для двух-компонентных металлических катализаторов на носителях число форм сорбированного водорода, характерное для каждого из компонентов активной фазы, не изменяется, но соотношения между формами водорода изменяются с варьированием состава катализатора. Выявлено, что водород с  $\text{Pd-Pt}$ -катализаторов, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , десорбируется в форме растворенного и прочно адсорбированного.

### Выводы

Таким образом, осуществлено восстановление ароматических нитросоединений: нитробензола, *p*-нитродиэтиланилина, *p*- и *m*-нитроанилинов, *p*- и *o*-нитрофенолов на  $\text{Pd}$  и  $\text{Pd-Pt}$  катализаторах, нанесенных на различные носители, в жидкой фазе. Изучено сравнительное гидрирование нитросоединений и нитросоединений в смеси с соответствующим аминпродуктом реакции. Форма кинетических кривых восстановления *m*-НА и *p*-НФ показала сильное отравление части поверхности катализатора продуктом реакции. Соотношение адсорбционных коэффициентов показало, что продукты гидрирования - амины - имеет более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходные гидрируемые соединения. Экспериментальные данные подтвердили предположение о том, что уменьшение скорости процесса и снижение количества поглощенного водорода может быть обусловлено влиянием присутствия продукта реакции. При сравнительном гидрировании нитросоединений различного строения в этаноле и изо-пропаноле, выявлено снижение скорости восстановления при переходе от *НБ* к *НА*, *п-НДА* и *НФ*. Исследованные нитросоединения по снижению начальной скорости гидрирования образуют ряд: *НБ* > *п-НА* > *м-НА* > *п-НДА* (*п-НФ*) >> *о-НФ*. Синтезированные катализаторы позволяют получать амины в мягких условиях (давление водорода - не выше 3, 0 МПа, температура процесса - 273-343 К (*НБ*, *п-НА*, *м-НА*, *п-НФ*, *о-НФ*, 353-368 К (*п-НДА*)), низких количествах катализаторов до 89-99% целевых продуктов.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rojas H., Borda G., Reyes P., Brijaldo M., Valencia J. Liquid-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene over platinum catalysts // *J. Chil. Chem. Soc.*, 56, № 3 (2011), pages.: 793-798.  
DOI.http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072011000300016
- [2] Kovacic P., Somanathan R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism // *J.Appl.Tox.*-2014.-34 (8).-P.810-824.  
DOI.http://dx.doi.org/10.1002/jat.2980.
- [3] Sangeetha P., Shanthi K., Rama Rao K.S., Viswanathan B., Selvam P. Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts-Effect of support // *Applied Catalysis A: General.*-2009.-353 (2).-P.160-165. DOI.10.1016/j.apcata.2008.10.044.
- [4] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts //4-th European Congress on Catalysis. *Europacat- IV*, Rimini, Italy (Sept.1999). Book of Abstracts, P/028, P.228.
- [5] Бижанов Ф.Б., Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т. Каталитическое восстановление о-нитрофенола на 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в жидкой фазе // *Изв.НАН РК, сер.хим.*-1995.- №1.-С.50-54.
- [6] Abdullaev M.G., Gebekova Z.G. Hydrogenation of aromatic nitro compounds on palladium-containing anion-exchange resins // *Pet.Chem.*- 2016.-56.-P.146.  
DOI.10.1134/S096554411602002X.
- [7] Obratsova, I.I., Eremenko, N.K., Simenyuk, G.Y. Bimetallic catalysts for the hydrogenation of aromatic nitro compounds // *Solid Fuel Chem.*-2012.-46.-P.364.  
DOI.10.3103/S0361521912060109.
- [8] Turakova M., Salmi T., Eranen K., Warna J., Murzin D., Kralik M. Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene // *Applied Catalysis A: General.*-2015.- 499.-66-76.  
DOI.10.1016/j.apcata.2015.04.002.
- [9] Bertolacini R.J. Valence state of platinum-alumina catalysts // *Nature.*-1961.-V.92.-P.1179-1180.
- [10] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation // *Appl.Catalysis. A.* - 1999.-Vol.185.- P.199-201.
- [11] Orozco J.M., Webb G., The adsorption and hydrogenation of benzene and toluene on alumina and silica- supported palladium and platinum catalysts // *J.Applied Catalysis.*- 1983.-1.- 67. doi:10.1016/0166-9834(83)80189-4.
- [12] Шмоница В.П. Влияние некоторых заместителей на каталитическое восстановление нитрогруппы на скелетном никеле и платиновой черни // *Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе.*-Иваново.-1970.-С.8-17.
- [13] *Advances in Catalysis and Related Subjects.*Volume XVI.Edited by D.D.Eley Herman Pines Paul B Weisz, New York and London, 1966.-P.18-32.
- [14] Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. Пер. с англ.А.А.Слинкина, Москва: Мир, 1966.-С.151-237.
- [15] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т., Жумабай Н.А., Рахметова К.С. Гидрирование ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, углеводородах и бензинах // *Изв.НАН РК, серия химии и технологии.*-2016.-1.С.-64-72.
- [16] Frolova O.A., Massenova A.T., Sasykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan // *Int. J. Chem. Sci.*- 2014.-12(2).-P.625-634.
- [17] Сасыкова Л.Р., Касенова Д.Ш., Масенова А.Т., Бижанов Ф.Б. Хроматографический анализ нитросоединений и продуктов их восстановления // *Журн.прикл.хим.* 1998.Т.71.Вып.8. С.1401-1403.
- [18] Remick A. Electronic submission in organic chemistry, M., Inostr.liter., 1950, 550p.
- [19] Guben-Veyl. Methods of organic chemistry.-V.2.M.:Khimiya.-1967.-1032 p.
- [20] Stradyn J.P., Polarography of organic nitrocompounds, Riga, Acad Latv.SSR, 68(1961).

## REFERENCES

- [1] Rojas H., Borda G., Reyes P., Brijaldo M., Valencia J., *J. Chil. Chem. Soc.*, **2011**, 56, 793-798. DOI.10.4067/S0717-97072011000300016. (In Eng.)
- [2] Kovacic P., Somanathan R., *J.Appl.Tox.*, 2014, 34 (8), 810-824.  
DOI.http://dx.doi.org/10.1002/jat.2980. (In Eng.)
- [3] Sangeetha P., Shanthi K., Rama Rao K.S., Viswanathan B., Selvam P., *Applied Catalysis A: General.*, 2009, 353, P.160-165. DOI.10.1016/j.apcata.2008.10.044. (In Eng.)
- [4] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts, *4-th European Congress on Catalysis, Europacat- IV*, Rimini, Italy, **1999**, Book of Abstracts, P/028, 228. (In Eng.)
- [5] Bizhanov Ph.B., Sasykova L.R., Masenova A.T., *News of National Academy of RK*, **1995**, 1, 50-54.(In Russ.)
- [6] Abdullaev, M.G. &Gebekova, Z.G., *Pet. Chem.*, **2016**, 56, 146.  
DOI.10.1134/S096554411602002X. (In Eng.)
- [7] Obratsova I.I., Eremenko N.K., Simenyuk G.Y., *Solid Fuel Chem.*, **2012**, 46, 364.  
DOI.10.3103/S0361521912060109. (In Eng.)
- [8] Turakova M., Salmi T., Eranen K., Warna J., Murzin D.Yu., *Appl.Catal. A*, **2015**, 499, 66-76. (In Eng.)

- [9] Bertolacini R.J., Valence state of platinum-alumina catalysts, *Nature*, **1961**, 92, 1179-1180. (In Eng.)
- [10] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et., Sulfur tolerant Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation, *Appl. Catalysis, A*, **1999**, 185, 199-201. (In Eng.)
- [11] Orozco J.M., Webb G., *J. Applied Catalysis*, **1983**, 1, 67. doi:10.1016/0166-9834(83)80189-4. (In Eng.)
- [12] Shmonina V.P., Kataliticheskoye vosstanovleniye i gidrirovaniye v zhidkoy faze, *Ivanovo*, **1970**, 8-17. (In Russ.)
- [13] Advances in Catalysis and Related Subjects. Volume XVI. Edited by D.D. Eley Herman Pines Paul B Weisz, New York and London, **1966**, 18-32. (In Eng.)
- [14] Ashmor P. Kataliz i ingibirovaniye khimicheskikh reaktsiy. Per. s angl. A.A. Slinkina, Moskva: Mir, **1966**, 151-237. (In Russ.)
- [15] Sasykova L.R., Kalykhberdyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T., Zhumabai N.A., Rakhmetova K.S., *News of National Academy of RK, series of Chemistry and Technology*, **2016**, 1, 64-72. (In Russ.)
- [16] Frolova O. A., Massenova A.T., Sasykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A., *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), **2014**, 625-634. (In Eng.)
- [17] Sasykova L.R., Kasenova D.Sh., Masenova A.T., Bizhanov F.B., *Russ. J. Appl. Chem.*, **71**, 1401-1403 (1998). (In Russ.)
- [18] Remick A., Electronic submission in organic chemistry, M., *Inostr. liter.*, **1950**, 550p. (In Russ.)
- [19] Guben-Veyl, *Methods of organic chemistry*, V.2, M., Khimiya, **1967**, 1032 p. (In Russ.)
- [20] Stradyn J.P., *Polarography of organic nitrocompounds*, Riga, Acad Latv. SSR, **1961**, 68. (In Russ.)

УДК 542.941.4; 547.546

Л.Р.Сасыкова<sup>1</sup>, У.Н.Отжан<sup>1\*</sup>, А.К.Курманситова<sup>1</sup>, А.Ә.Серікқанов<sup>1</sup>,  
Е.А.Әубәкіров<sup>1</sup>, А.С.Жумаканова<sup>2</sup>, А.С.Кенжебеков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан

#### АРОМАТТЫ НИТРОҚОСЫЛЫСТАРДЫ СҰЙЫҚ КҮЙДЕ САЛЫСТЫРМАЛЫ ГИДРЛЕУ

**Аннотация.** Жұмыс мақсаты - белсенді катализатор құрамы мен синтездің жеңіл жағдайларын табу үшін ароматты нитроқосылыстарды (нитробензол, нитрофенол, нитроанилин және п-нитродиэтиланилин) тотықтыру кинетикасын салыстырмалы зерттеу. Өртүрлі тасымалдаушыларға отырғызылған Pd және Pd-Pt катализаторларымен ароматты нитроқосылыстарының сұйық күйдегі гидрленуі зерттелген. Реакция өнімі болатын амин мен нитроқосылыс қоспасының және дара нитроқосылыстың салыстырмалы гидрленуі жүргізілген. Адсорбциондық коэффициенттерінің қатынасы, бастапқы гидрленуші қосылыстарға қарағанда катализатор бетіне адсорбциалануға икемдірек болатын гидрлеу өнімі – аминдер, процесс жылдамдығы мен сіңірілген сутегі мөлшерінің азаюына себепші болар деген болжамды дәлелдеді. Өртүрлі құрылыстағы нитроқосылыстарын этанолда және изопропанолда салыстырмалы гидрлеу кезінде нитробензолдан нитроанилинға, п-нитродиэтиланилинге және нитрофенолға өту кезеңінде тотықсыздану жылдамдығының азаюы байқалды. Қолданылған катализаторлар жеңіл жағдайда (сутегі қысымы - 3, 0 Мпа көп емес, процесс температурасы - 273-343 К (нитробензол, п-нитроанилин, м-нитроанилин, п-нитрофенол, о-нитрофенол), 353-368 К (п-нитродиэтиланилин) катализаторлардың аз мөлшерінде 89-99%-ға дейінгі мақсатты өнім – аминдерді синтездеуге мүмкіндік береді.

**Тірек сөздер:** гидрлеу, ароматты нитроқосылыстар, қапталған катализаторлар.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 157 – 165

UDC 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

L.R.Sassykova<sup>1\*</sup>, Y.A.Aubakirov<sup>1</sup>, I.Zh.Sabitova<sup>1</sup>,  
A.M.Nalibayeva<sup>2</sup>, G.N.Zhigerbaeva<sup>1</sup>, Zh.Kh.Tashmukhambetova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>JCC "D.V.Sokolski Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", Almaty, Kazakhstan

\*e-mail: larissa.rav@mail.ru

## SYNTHESIS OF EFFECTIVE CATALYSTS ON THE BASE OF NOBLE AND BASE METALS FOR NEUTRALIZATION OF VEHICLE EXHAUST GASES

**Annotation.** The purpose of the work - preparation of active and stable catalysts on metal block carriers to neutralize the harmful emissions from industry and transport. Two types of catalyst systems: on the base of noble metals colloids and of base metals compounds were synthesized. In the active phase synthesis polyethylene glycol was added. The experimental works were carried out in laboratory conditions in the complex process of cleaning gases CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO and complete oxidation of propane-butane, CO, as well as on the diesel engine exhaust gases. Catalysts based on noble metals colloids (Pt, Pd, Ir, Au) had high activity in the oxidation of hydrocarbons (100% at 573-773 K) and reduction of nitrogen oxide to 65-68%. Effective catalyst for CO and propane-butane mixture oxidation is also manganese-based catalyst prepared from organometallic compounds of manganese with the addition of PEG: at 523 K CO is oxidized to 94.6% carbon monoxide, and hydrocarbons - up to 83.2% at 623 K, 100% CO oxidation - at 623 K temperature, the maximum conversion of propane-butane mixture (95.4%) was observed at 773 K.

**Keywords:** catalyst, vehicles, ecology, metal blocks, neutralization.

УДК 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

Л.Р.Сасыкова<sup>1\*</sup>, Е.А.Әубәкіров<sup>1</sup>, И.Ж.Сабитова<sup>1</sup>,  
А.М.Налибаева<sup>2</sup>, Г.Н.Жігербаева<sup>1</sup>, Ж.Х.Ташмұхамбетова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ., Қазақстан

<sup>2</sup>Д.В.Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан

## АВТОКӨЛІКТЕН ШЫҒАРЫЛАТЫН ГАЗДАРДЫ ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУ ҮШІН БАҒАЛЫ ЖӘНЕ БАҒАЛЫ ЕМЕС МЕТАЛДАР НЕГІЗІНДЕ ТИІМДІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

**Аннотация.** Жұмыстың мақсаты – автокөліктен және өндірістен шығарылатын газдар мен зиянды заттарды залалсыздандыру үшін металды блокты тасымалдағышқа қондырылған активті, тұрақты катализаторларды дайындау. Бағалы металдардың коллоиды мен бағалы емес металдардың қосылыстары негізінде екі типті катализдік жүйелер синтезделді. Активті фазаны синтездегенде полиэтиленгликоль (ПЭГ) қосылды. Зертханалық жағдайда газдардан СО, С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, NO кешенді тазалау және пропан-бутанды, СО, сонымен бірге дизелді двигателден шығарылатын газдарды толық тотықтыру процестері жүргізілді. Бағалы металдар (Pt, Pd, Ir, Au) коллоиды негізіндегі катализаторлар көмірсутектерді тотықтыру реакциясында (100% при 573-773

К) және азот оксидтерін тотықсыздандыруда жоғары активтілік 65-68% дейін көрсетті. Пропан-бутан қоспасы мен СО тотықтыруда марганецтің металорганикалық қосылыстарына ПЭГ қосу арқылы дайындалған марганец негізіндегі катализатор тиімді: 523 К температурада СО 94,6% дейін, ал көмірсутектер 623 К 83,2 % дейін тотығады, 100% СО тотығыуы 623 К температурада, пропан-бутан қоспасының максималды өзгерісі (95,4%) 773 К температурада байқалды.

**Тірек сөздер:** катализатор, автокөлік, экология, металды блоктар, нейтрализация.

### **Кіріспе**

Ауа бассейнінің ластануы тұрғындардың денсаулығына әсер етіп көптеген аурулардың туындауына себепші болады. Автокөліктен шығарылатын газдардың құрамында адам денсаулығына зиянды әртүрлі улы заттар (көмірсутектер, көміртек оксиді, азот оксидтері, канцерогенді заттар және т.б.) болады [1-3]. Бұл табиғи жел болмайтын қалалар үшін ерекше білінеді, мұндай қалалар санатына Қазақстанның көптеген қалалары (Өскемен, Павлодар, Алматы, Тараз) жатады. Қазақстанда автокөліктің үлесі атмосфераны ластайтын барлық техногенді көздерден шығарылатын зиянды заттардың орташа есеппен 40% , өндірістік қалдықтар 2% құрайды. Тек қана Алматыда атмосфераға шығарылатын зиянды заттардың мөлшері жылына 200 мың тонна, оның 70% астамы автокөлікке қатысты [4-10]. Алматы атмосферасының ластану мәліметін басқа қалалардың зиянды заттардың концентрациясымен салыстырғанда Алматы ТМД қалалары бойынша ең ластанған қала болып табылады. Атмосфераның жоғары және тұрақты ластануының негізгі себебі Алматының климаттық жағдайының қолайсыздығы болып табылады. Оған әлсіз жел ағысы (желдің орташа жылдық жылдамдығы 1,7 м/сек ) және қала атмосферасында зиянды компоненттердің жинақталуын қамтамасыз ететін қуатты температуралық инверсия. Алматы шатқалында қала қолайсыз орналасқандықтан түнде таудан соғатын суық ауа көшелер мен алаңда тұрып қалуынан қысқы периодта бірнеше тәулік бойы тұрақты температуралық инверсия қалыптасады. Жылдың суық маусымында шаң, күйе және көміртек оксидінің концентрациясы күндізгі уақытпен салыстырғанда таңертең және кешке жоғары болуы жерүсті инверсиясымен байланысты. Азот диоксидінің концентрациясы күндіз (12 сағ.) және кешке (18 сағ.) жоғары болуы көлік қозғалысының интенсивтілігімен байланыстыруға болады. Күкіртті газдың концентрациясы түстен кейін жоғарылайды. Суық мезгілмен салыстырғанда жылдың жылы мезгілінде зиянды заттардың концентрациясы төмендейді. Сонымен бірге таза судың көп мөлшері қалыптасатын Іле Алатауында экологиялық ахуал нашарлайды. Атмосфераға стационарлы көздерден шығарылатын зиянды заттардың мөлшері бойынша ТМД-да Қазақстан Ресей мен Украинадан кейін үшінші орында [10]. Сондықтан автокөліктен және өндірістен шығарылатын газдарды залалсыздандыру үшін тиімді, тұрақты катализаторлар жасау - республика масштабында, оның ішінде Алматы қаласы үшін өзекті мәселе болып табылады.

Автокөлік және өндірістен шығарылатын зиянды заттарды залалсыздандырумен утилизациялау үшін белгілі әдістердің ішінде органикалық заттарды көмірқышқыл газымен суға дейін терең катализдік тотықтыру болып табылады [11]. Әлемде дамыған елдерде шығарылатын автомобилдерге блокты тасымалдағыштар негізінде катализдік нейтрализатор (немесе катализдік конвертер) орнатылады. Қазіргі уақытта термиялық және механикалық жоғары тұрақты монолитті блоктар - автокөлік және өндірістен шығарылатын газдарды залалсыздандыру үшін қолданылатын катализаторларға нағыз оңтайлы тасымалдағыш. Олардың негізіндегі катализаторлар сынақ кезінде реакторға орналастыруға және автокөлікке, өндірістік объектіге қолдануға ыңғайлы [12]. Қазіргі кезде алюминий оксидімен жабылған керамикалық немесе металдық блоктарға қондырылған платина, палладий, родий негізіндегі үшкомпонентті катализаторлар тиімді болып табылады. Бірақ бұл металдардың бағасы жоғары және уларға тұрақтылығы жоғары емес болғандықтан катализдік нейтрализаторды дайындау жолы мен оңтайлы құрамын жасауға бағытталған ғылыми зерттеулер жүргізу керек. Сондықтан іштен жанатын двигателден шығарылатын газдардың құрамындағы көмірсутектер, СО тотықтыру және азот оксидтерін тотықсыздандыру реакциясында тиімді катализаторлардағы платина тобы металдарының мөлшерін төмендету маңызды практикалық міндет болып табылады [13, 14]. Катализатордың активті бөлігін дайындау сатысында металл хлоридтері мен нитраттарының орынына металорганикалық кешенді қолдану катализатор дайындау кезінде түзілетін улы заттардың мөлшерін және қолданылатын қондырғының коррозиясын төмендетуге мүмкіндік береді. Біртекті өлшемді металл бөлшектерімен катализатор

дайындау бағытын көптеген катализдік процестерде қолдануға болады. Реттелетін біртекті өлшемді бөлшектері бар металл коллоидты негізінде төменайызды қондырылған катализаторлар синтезі жоғары активтілікті, селективтілікті қамтамасыз ететін, тасымалдағыш бетінде біркелкі таралуы есебінен бағалы металдың шығынын төмендететін, бастапқы қосылыстар мен еріткіштердің шеңберін ұлғайтатын катализаторлар жасауға мүмкіндік береді.

Жұмыстың мақсаты – автокөліктен және өндірістен шығарылатын газдар мен зиянды заттарды залалсыздандыру үшін металды блокты тасымалдағышқа қондырылған платина металдарының коллоиды мен бағалы емес металдардың қосылыстары негізінде тиімді, тұрақты катализаторларды жасау.

### Эксперименттік бөлім

#### Асыл металдар негізінде катализаторларды синтездеу және сынау.

Жұмыста бағалы және бағалы емес металдар негізінде катализаторлар синтезделген. Катализаторлар металды блоктарда синтезделді. Металды блокты тасымалдағыштар [14-18] жазылған әдістеме бойынша дайындалды. Металды фольгаға екіншілік жабынды ретінде алюминий оксиді қолданылды. Асыл металдардың концентрациясы 0,05-ден 0,2% дейін реттелді. Металдардың коллоидын дайындау жолын және оңтайлы құрамын жасау кезінде активті металдың мөлшері, олардың сандық арақатынасы мен металдардың коллоидын алу әдісі реттелді, сонымен бірге әдебиетте келтірілген ғалымдардың зерттеу нәтижелері ескерілді. Мәселен, [17, 19, 20] жұмыстарда металды оның кешенінен органикалық тотықсыздандырғыштар (натрий формиаты, цитраты) көмегімен монодисперсті платина, палладий бөлшектерін алюминий оксиді бетінде алуға болатыны көрсетілген. Авторлар натрий цитраты көмегімен алюминий оксиді бетінде 473 К температурада платинахлорсутек қышқылынан бөлшектің өлшемі 32 Å болатын монодисперсті платинаны алған [19]. Палладий сульфидінен өлшемі 55-ден 450 Å болатын біртекті палладий бөлшектеріне алу әдісінің нәтижелері [20] жұмыста келтірілген. Натрий формиатын тотықсыздандырғыш ретінде қолданғанда өлшемі 450 Å болатын ірі бөлшектер алынатыны анықталған.

Бұл жұмыста платина және палладий негізінде катализаторларды синтездегенде активті компонент ретінде Pt, Pd ацетаты мен олардың  $\pi$ -кешені қолданылды. Палладий ацетатының ерітіндісі Pd құрамында 3%  $\text{HNO}_3$  бар сірке қышқылында ерітумен дайындалды. Азот қышқылын бөлу буландыру процесінде азот оксиді бөлінуінің толық аяқталуына дейін бақыланды.  $\pi$ -комплекс Pd мен Pt  $\pi$ -кешенін аллил спиртіні осы металдардың тұзымен әректестіру арқылы алады. Катализатордың термиялық тұрақтылығын арттыру үшін сирек-жер металдармен және қиын балқитын металдардың оксидтерімен модифицирлейді.

Катализаторды интегралды типті түтікшелі реактормен катализатор қабатының оңтайландырылған параметрімен ағынды катализдік қондырғыда сыналды [14-16]. Тестілеу үшін көлемі 2 см<sup>3</sup> металды тасымалдағыштағы коллоидты катализатордың сынамасы қолданылды. Алдын-ала катализаторды 773 К температурада 4 сағат муфелді пеште ауа қатысында құрғатады. Катализатордың көлемдік жылдамдығын 24000-36000 сағ<sup>-1</sup> реттеп зерттелді. Катализатордың активтілігі 423-773К температурада анықталды. Блокты тасымалдағыштарға қондырылған металл золдары кептіргіш шкафта 423 К температурада 4 сағат кептірілді. Катализаторды муфелді пеште 773 К температурада 2 сағат құрғатады.

Дайындалған катализаторды  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$  тотығу және азот оксидтерінің тотықсыздану реакцияларында ауадағы оттегі қатысында сыналды. Катализатордың активтілігі активті металдың мөлшеріне және оны қондыру жолына (коллоидты дайындау үшін кешентүзгіштің құрамына) тәуелді екені анықталды. Екіншілік тасымалдағыштағы блокты металдық катализаторға бірдей жолмен платинаның мөлшерін 0,05%-ден 0,1% дейін арттырып енгізгенде катализатордың активтілігі артады. 0,05 % платина катализаторының активтілігі 773 К температурада 100%-дан 523 К 17.9% дейін төмендейді, ал өз кезегінде платинаның мөлшерін 2 есе арттырғанда активтілік тиісінше 623 К температурада 100 % және 523 К 89,3 % құрайды.

Палладийдің әртүрлі концентрациясы негізіндегі катализаторлар газдарды кешенді тазалау кезінде жоғары активтілік көрсетті (Кесте.1). Палладийдің 0,2 % концентрациясында көмірсутектердің өзгеру дәрежесі процестің температурасын 773 -тен 623 К төмендеткенде аздап төмендейді - 100%-дан (773 К) 97,4% дейін (623 К), ал Pd концентрациясы 0,1% және 0,05%

болғанда өзгеру дәрежесі шұғыл төмендейді: 100%-дан 59,5% дейін (Pd концентрациясы -0,1 үшін) және 57,6% (0,05). Палладийдің мөлшері 0,2% тең болғанда 623-773К температура аралығында көмірсутектердің өзгеру дәрежесі 97,4-100%, ал азот оксидтері 40,8-42,6% құрайды. Палладийдің мөлшері 0,1% дейін төмендегенде катализатордың активтілігі төмендейді, мәселен 623 К температурада көмірсутектердің өзгеру дәрежесі 59,5% дейін, азот оксидтері 23,0% дейін төмендейді. Палладийдің мөлшері 0,05% дейін төмендегенде көмірсутектердің толық тотығуы жоғары температурада (773 К) жүреді, ал 523 К температурада көмірсутектердің өзгеру дәрежесі 19-25% дейін төмендейді, азот оксидтерінің өзгеру дәрежесі (16,8%) аздап ғана азаяды.

Кесте 1 - Палладий-құрамды катализаторларда көмірсутектердің тотығуы және азот оксидтерінің тотықсыздануы

№	Концентрация Pd, мас. %	Өртүрлі температурада газдардың өзгеру дәрежесі CH <sub>x</sub> /NO <sub>x</sub> , %			
		773К	623К	523К	473К
1	0,2	100/40,8	97,4/42,6	31,5/30,4	18/15,6
2	0,1	100/38	59,5/23	21,6/18,3	13/9,2
3	0,05	100/24,8	57,6/21	19,2/16,8	8/9,4

Ең активті катализатор (үлгі 1) пропан-бутан қоспасының тотығу процесінде оттектің 3,0-10,0 % концентрациясында сыналды (Кесте 2). Оттектің концентрациясы артқанда көмірсутектердің толық тотығуы артады.

Кесте 2 –Палладий катализаторында пропан-бутан қоспасының өзгеру дәрежесіне оттектің концентрациясының әсері

Зерттеу температурасы, К	Оттектің әртүрлі концентрациясында пропан-бутан қоспасының өзгеру дәрежесі, %			
	3,0	5,0	7,0	10,0
773	100	100	100	100
723	100	100	100	100
673	100	100	100	100
623	17,0	94,0	100	100
573	0	2,0	53,0	68,0
523	-	-	15,0	20,0
473	-	-	3,0	13,0
423	-	-	0	0

Асыл металдар (Pt, Pd, Ir, Au) негізінде активті фазаның төмен мөлшерінде 0,01-0,1% дейін (платиналы) және 0,05-ден 0,2 % (Pd, Ir, Au) катализаторлар синтезделді. Катализаторды дайындауда екіншілік тасымалдағыш ретінде цеолит қосылған алюминий оксиді қолданылды. Активті фаза металл коллоиды негізінде дайындалды және блокты металды тасымалдағышқа отырғызылды. Алынған коллоидтың коагуляциясын болдырмау үшін белгілі концентрациялы органикалық қосылыстар таңдап алынды. Қажетті органикалық қосылыстар-стабилизатордың судағы ерітіндісі (мысалы, ПЭГ) есептелген мөлшерде алдын-ала суда ерітілген бағалы металдардың тұздарына енгізілді. Зерттеу нәтижелері бойынша Pt, Pd, Ir, Au коллоидты бөлшектерінің стабилизациялану шарты таңдалды.

Коллоидты металдың дисперсті шамасы және енгізу жолы Pt, Pd, Ir, Au коллоидтары негізіндегі катализатордың активтілігіне әсері анықталды. Мәселен, палладий негізіндегі катализаторда кешентүзгіш ретінде ПЭГ қолданғанда, 623-773К температура аралығында енгізу жолын 69,0% -ден 94,2-100% дейін өзгереді. Катализаторда металл концентрациясы артқанда оның активтілігі металл мен кешентүзгіштің табиғатына байланысты артады. Палладийдің мөлшері 0,2% болғанда 623-773К температура аралығында активтілік метан бойынша 97,4-100% құрайды. Асыл металдың мөлшері 0,1% дейін төмендегенде сынаманың активтілігі 623 К температурада метан бойынша 59,5-59,2 % төмендейді. Одан әрі палладий мөлшері 0,05% дейін төмендегенде метанның толық тотығуы жоғары температурада (623-773К) жүреді, ал 523К температурада катализатордың активтілігі көмірсутек бойынша 19-25% төмендейді, азот оксидтері бойынша өзгермейді.

Зерттеу нәтижелері бойынша бағалы металдардың (Pt, Pd, Ir, Au) коллоиды негізінде синтезделген катализаторлар көмірсутектердің тотығу реакциясында (100%, 573-773 К кезінде) жоғары активтілік көрсетеді, ал азот оксидтерінің тотықсыздануында 68% тең. Пропан-бутан

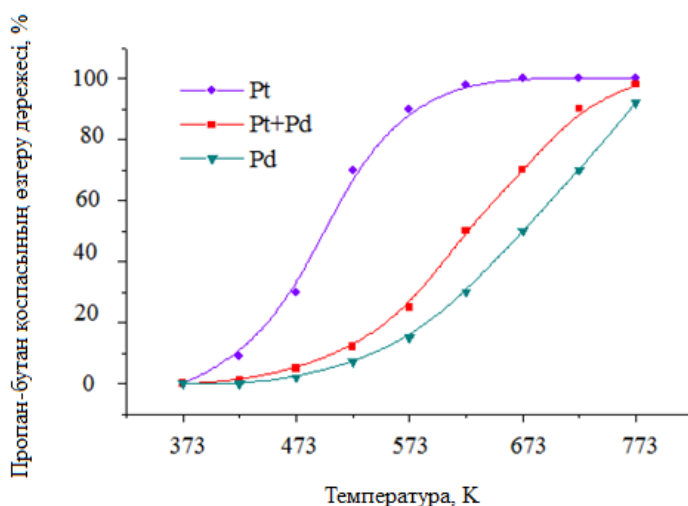


қоспасының толық тотығу реакциясында катализдік активтілігі бойынша бағалы металдар коллоиды негізіндегі катализаторлар келесі қатарды  $Pt > Pd > Ir (Au)$  құрайды, ал автокөліктен шығарылатын газдарды кешенді тазалау реакциясында CO бойынша барлық асыл металдарда өзгеру дәрежесі бірдей (98-100%, процестің шартына байланысты), азот оксидтері бойынша Pt негізіндегі ең тиімді катализатор.

ПЭГ-10000 қосу арқылы Pt, Pd және Pt+Pd- нанокұрылымды катализаторлар синтезделді. Дайындалған блокты катализаторлар әртүрлі жүктемеде дизелді двигателде (Кесте 3) және пропан-бутан қоспасында сыналды (сурет 1).

Кесте 3 - Дизелді двигателде шығарылатын газдарда бағалы металдар негізіндегі катализаторларды сынау

Катализатор құрамы	Жүктеме, %	Шығарылатын газдардың улылығы, %		
		CO	CH <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>
0,1% Pt	25	90	70	27
	50	100	92	54
	100	100	98	68
0,2% Pd	25	100	58	19
	50	100	78	33
	100	100	94	41
Pt+Pd	25	98	69	22
	50	100	90	50
	100	100	99	53



Сурет 1- Pt-, Pd- и Pt-Pd - катализаторында ауа қатысында пропан-бутан қоспасының тотығуы

Дизель-генераторда қолданғаннан кейін катализатор бетін зерттегенде катализатор бетінің барлық бетінде күйе болғанын көрсетті, сонда күйенің негізгі массасы катализатордың басында таралған. Активті фазаның тұрақтылығы ауалы ортада 773 К температурада 50 сағат құрғату жолымен зерттелді де, оның беті БЭТ әдісімен анықталды (Кесте 4).

Кесте 4 - Ауалы ортада құрғатқанда катализатор бетінің өзгеруі

Катализатор құрамы	Құрғатуға дейінгі бет, м <sup>2</sup> /г	Құрғатқаннан кейінгі бет, м <sup>2</sup> /г
1 Pt-0,1%	50,42	48,31
2 Pd-0,2%	41,67	39,59
3 Pd+Pt	50,84	48,17

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, 773 К температурада 50 сағат құрғатқанда катализатордың меншікті беті төмендейді және катализатор активтілігіне әсер етпейді.

**Бағалы емес металдар негізінде катализаторларды синтездеу және сынау**

Марганец тұздары (нитраты және ацетаты) негізінде катализатор сериясы синтезделді. Катализаторлар 373-773 К температурада көміртек оксиді мен көмірсутектердің тотығу реакциясында сыналды. Ауамен қоспасында СО мөлшері 1% құрайды, пропан-бутан – 0,5%, көлемдік жылдамдығы – 50000 сағ<sup>-1</sup>. Марганец нитраты мен ацетаты негізінде катализаторлар СО және пропан-бутан қоспасының тотығуында жоғары емес активтілік көрсетті. СО-ның максималды өзгеру дәрежесі 773 К температурада 85,8-100%, пропан-бутанда-29,5-38,0% құрайды. Егерде синтез кезінде марганецті катализатордың активті фазасына марганец тұзын полиэтиленгликолмен енгізгенде, катализатордың активтілігінің артуын қамтамасыз ететіні анықталды. Пропан-бутан қоспасының және СО тотығуының екіншілік тасымалдағыш суспензиясына марганец тұзын полиэтиленгликолмен бірге енгізіп дайындалған оңтайлы катализатор болып табылады. Бұл катализаторда көміртек оксиді және көмірсутектер төмен температурада жоғары активтілікпен тотыға бастайды. Мәселен, 523 К температурада көміртек оксиді 94,6% дейін, ал 623 К температурада көмірсутектер 83,2 % дейін тотығады. Бұл катализаторда СО-ның 100% тотығуы 623 К температурада жетеді, ал пропан-бутан қоспасының максималды өзгеруі (95,4%) 773 К температурада байқалады (Кесте 5).

Кесте 5- Мп-құрамды катализатордың СО (1%), пропан-бутан қоспасының (0,5%) тотығу реакциясында активтілігі, газ ағысының көлемдік жылдамдығы- 50000 сағ<sup>-1</sup>

№	Катализатор	Әртүрлі температурада СО өзгеру дәрежесі, %					Әртүрлі температурада пропан-бутан қоспасының өзгеру дәрежесі, %		
		773К	623К	523К	473К	423К	773К	623К	523К
1	Марганец нитраты	85,8	68,9	53,8	34,9	0,3	29,5	0	0
2	Марганец ацетаты	100	95,0	74,7	39,9	7,0	38,0	12,1	9,0
3	ПЭГ- марганец оксиді	100	100	94,6	63,0	9,7	95,4	83,2	10,0

ПЭГ қосылған 5% марганец оксиді негізіндегі катализатор ауа қатысында көлемдік жылдамдығы 35000 сағ<sup>-1</sup> болатын 1% СО және 0,5% пропиленнің тотығу реакциясында сыналды (Табл.6). Кесте 5 көрсетілгендей, газ ағысының төмен көлемдік жылдамдығында (35000 сағ<sup>-1</sup>) және пропилен қатысында катализатор 423 К температурада активтілік көрсетеді, ал 503 К температурада көміртек оксидінің толық тотығуы байқалады. Катализатордың пропиленге қатысты жоғары активтілігі 503 К температурада өзгеру дәрежесі 86,7% құрайды, ал 573 К температурада пропиленнің 100% тотығуы жүреді.

Кесте 6-5% Мп-катализаторының ауа қатысында 1% СО және 0,5% пропиленнің тотығу реакциясында активтілігі (газ ағысының көлемдік жылдамдығы- 35000 сағ<sup>-1</sup>)

Т,К	403	423	443	463	483	503	523	553	573
СО өзгеру дәрежесі, %	5,7	44,3	89,1	98,6	99,4	99,9	100	100	100
Ауа қатысында пропиленнің өзгеру дәрежесі, %	0	1,7	3,3	18,3	56,7	86,7	96,7	99,1	100

**Нәтижелер және оны талқылау**

Асыл металдар негізіндегі катализаторларды физикалық-химиялық зерттеу мыс анодты ДРОН-4-0.7 рентгенді дифрактометрде рентгенфазалы әдіспен жүргізілді. Рентгенофазовый анализ Pd және Pt рентгенфазалы анализі көрсеткендей спектрдің шашырауы, металдың жоғары дисперстілігін дәлелдейді. Катализатор үлгілері ЭМ-125 К электронды микроскопта бірсақтылы реплик әдісімен зерттелді. Pd және Pt металорганикалық кешенін 33000 есе арттырғанда өлшемі 3 нм тең дисперсті бөлшектермен толтырылған полимердің жартылай мөлдір аймағы анықталды. Үлкейткенде (62000 есе) өлшемі 5 нм тең тығыз бөлшектердің сирек жинақталуы байқалады. 2, 3 суретте ПЭГ судағы ерітіндісіне сәйкес тұздарды енгізу жолымен алынған және тасымалдағыш бетіне қондырылған Pt және Pd наноөлшемді бөлшектері көрсетілген. Pt бөлшектерінің өлшемі 7-8 нм, Pd-11 нм (сурет 300000-есе үлкейтілген) құрайды.



Сурет 2  
Платинаның наноөлшемді бөлшектері



Сурет 3  
Палладийдің наноөлшемді бөлшектері

Pt, Pd, Ir, Au коллоиды негізіндегі катализаторлар сериясында жоғары дисперстілік (25-30 нм), бөлме температурасында 1-2 ай барысында коллоидтың тұрақтылығы анықталды. По данным РФЭС және электронды микроскоп мәліметтері бойынша бастапқы монодисперсті катализаторда асыл металдар тасымалдағышта тотыққан күйдегі тепе-теңдікпен біркелкі таралған металл бөлшектері түрінде болады және жоғары термиялық тұрақтылықпен сипатталады.

ЭМ әдісімен ПЭГ негізіндегі марганец катализаторы тасымалдағыш бетінде ұсақ дисперсті тепе-теңдікті біркелкі таралған бөлшектер түзетіндігі анықталды, бұл өз кезегінде рентгенфазалы анализ мәліметімен дәлелденген. Ацетат негізіндегі катализаторға ауысқанда, марганец нитраты негізіндегі катализатордың ерекшелігі бөлшектердің іріленуі жүреді, бұл көмірсутектер мен СО-ның тотығу реакциясында марганецті катализатордың активтілігінің төмендеуінің себебі болып табылады.

### Қорытынды

Блокты металды тасымалдағыштарға қондырылған асыл металдар коллоиды мен бағалы емес металдардың қосылыстары негізінде катализаторлар дайындалған. Асыл металдар негізіндегі катализатор активтілігі активті металдың мөлшеріне және активті металды (коллоидты дайындау үшін кешентүзгіштің құрамына) қондыру әдісіне тәуелділігі анықталды. Асыл металдардың (Pt, Pd, Ir, Au) коллоиды негізінде синтезделген катализаторлар көмірсутектердің тотығу реакциясында (100%, 573-773 К кезінде) жоғары активтілік көрсетеді, ал азот оксидтерінің тотықсыздануында 68% тең. Пропан-бутан қоспасының толық тотығу реакциясында катализдік активтілігі бойынша асыл металдар коллоиды негізіндегі катализаторлар келесі қатарда Pt > Pd > Ir (Au). Марганец негізінде дайындалған катализатор сериясында активті фазаға марганец тұзын полиэтиленгликолмен енгізгенде, катализатордың активтілігінің артуын қамтамасыз ететіні анықталды. Пропан-бутан қоспасының және СО тотығуының екіншілік тасымалдағыш суспензиясына марганец тұзын полиэтиленгликолмен бірге енгізіп дайындалған оңтайлы катализатор болып табылады. Бұл кезде көміртек оксиді және көмірсутектер төмен температурада катализаторда жоғары активтілікпен тотыға бастайды. Бұл катализаторда СО-ның 100% тотығуы 623 К температурада жетеді, ал пропан-бутан қоспасының максималды өзгеруі (95,4%) 773 К температурада байқалады. Катализаторлар дизелді двигателден шығарылатын газдарды залалсыздандыруда сыналған және жақсы тұрақтылық көрсетті.

### ӘДЕБИЕТ

[1] McGrath M. Four major cities move to ban diesel vehicles by 2025. <http://www.bbc.com/news/science-environment-38170794>.

- [2] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. Proceedings. Pt.B. 12<sup>th</sup> Int. Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.
- [3] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review) // *Appl.Catalysis*.- 7.-1983.- P.249-282.
- [4] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [5] Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология. – М.: Высшая школа, 2001. – 273 с.
- [6] Калыгин В.Г. Промышленная экология. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 239 с.
- [7] Инженерная экология / Под ред. В. Т. Медведева. – М.: Гардарики, 2002. – 687 с.
- [8] Ахатов А. Г. Экология и международное право. *Ecology&International Law*.-М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [9] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изд-во МНЭПУ, 2000.- 112с.
- [10] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [11] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // *Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.- 2003.- Vol.221, No.1-3.-P.131-134.
- [12] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12<sup>th</sup> Int. Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [13] Lucena P., Vadillo J.M., Joseana J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry // *J.Appl.Spectrosc.*, 2001, V.55, №3, P.267-272.
- [14] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // *ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals*, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121
- [15] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane // «Catalysis: Fundamentals and Application» Novosibirsk 4–8 July 2007, Abstracts, V.II.- P.532-534.
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. Development of the block catalysts of new generation for cleaning of exhaust gases of motor transport // 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 71-17 July 2012. Abstract.- PP-03- 456.
- [17] Sassykova L.R., [Gil'mundinov Sh.], Nalibayeva A.&Bogdanova I.O.Catalytic systems on metal block carriers for neutralization of exhaust gases of motor transport // *Rev.Roum.Chim.-2017-62(2)*.
- [18] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S., The Effective Catalytic Systems on the Base of Colloid Platinum Metals for Oxidation of CO, Methane and Decomposition of Nitrogen Oxides // *DGMK, Tagungsbericht.-2014.-3.-P.181-187*.
- [19] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // *Microporous and Mesoporous Mater. : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials*. - 2002. –Vol.55, № 2.-P. 217-230.
- [20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based catalysts // *Phys.Chem.Chem.Phys*, 2003, 5, №20, P.4402-4406.

## REFERENCES

- [1] McGrath M. <http://www.bbc.com/news/science-environment-38170794>. (In Eng.)
- [2] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R., *Proceedings. Pt.B. 12<sup>th</sup> Int. Congress on Catalysis*, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456 (In Eng.)
- [3] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review), *Appl.Catalysis*, 7, 1983, 249-282. (In Eng.)
- [4] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [5] Lukanin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. M.: Visshay shkola, 2001, 273 p. (In Rus).
- [6] Kalygin V.G. Industrial ecology. M.: *MNEPU*, 2000, 239 p. (In Russ).
- [7] Medvedev V.T. Engineering ecology. M.: *Gardariki*, 2002, 687 p. (In Russ).
- [8] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: *AST-PRESS*, 1996, 512 (In Russ.).
- [9] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: *Izdatelstvo MNEPU*, 2000, 112 (In Russ.)
- [10] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [11] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. *Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 221,1-3, 131-134 (In Eng.).
- [12] Gryaznov V., Serov Ju., *12<sup>th</sup> Int. Congress on Catalysis*, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, 2000, P.1583-1588. (In Eng.)
- [13] Lucena P., Vadillo J.M., Joseana J.J., *J.Appl.Spectrosc.*, 2001, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [14] Sassykova L.R., Massenova A.T. *ISCS 2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals*, Tlemcen, Algeria, 2012, 121 (In Eng.)
- [15] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., *Catalysis: Fundamentals and Application*, Novosibirsk, 2007, Abstracts, II, 532-534 (In Eng.)
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., *15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich*, 2012, PP.03,456 (In Eng.).
- [17] Sassykova L., [Gil'mundinov Sh.], Nalibayeva A.&Bogdanova I., *Rev.Roum.Chim*, 2017, 62(2) (In Eng.)

[18] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S., DGMK, *Tagungsbericht*, **2014**, 3, 181-188 (In Eng.)

[19] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. *Microporous and Mesoporous Mater.: Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials*, **2002**, 55, 2, 217-230 (In Eng.)

[20] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P., *Phys.Chem.*, **2003**, 5, 20, 4402-4406 (In Eng.)

УДК 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

**Л.Р. Сасыкова<sup>1\*</sup>, Е.А. Аубакиров<sup>1</sup>, И.Ж. Сабитова<sup>1</sup>,  
А.М. Налибаева<sup>2</sup>, Г.Н. Жигербаева<sup>1</sup>, Ж.Х. Ташмухамбетова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского", Алматы, Казахстан

**СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
НА ОСНОВЕ БЛАГОРОДНЫХ И НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА**

**Аннотация.** Цель работы - приготовление активных и стабильных катализаторов на металлических блочных носителях для обезвреживания вредных выбросов промышленности и выхлопных газов автотранспорта. Синтезированы каталитические системы двух типов : на основе коллоидов благородных металлов и соединений неблагородных металлов. При синтезе активной фазы добавляли полиэтиленгликоль. Проведены испытания в лабораторных условиях в процессах комплексной очистки газов от CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, NO и полного окисления пропан-бутана, CO, а также на выхлопных газах дизельного двигателя. Катализаторы на основе коллоидов благородных металлов (Pt, Pd, Ir, Au) имеют высокую активность в реакции окисления углеводородов (100% при 573-773 К) и восстановления оксидов азота- до 65-68%. Эффективным катализатором окисления CO и пропан-бутановой смеси является также катализатор на основе марганца, приготовленный из металлорганического соединения марганца с добавлением ПЭГ : при 523 К CO оксид углерода окисляется до 94,6%, а углеводороды – до 83,2 % при 623 К, 100%-ное окисление CO - при температуре 623 К, максимальное превращение пропан-бутановой смеси (95,4%) наблюдается при 773 К.

**Ключевые слова:** катализатор, автотранспорт, экология, металлические блоки, нейтрализация

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 166 – 177

UDC 541.128.13; 665.644.26; 665.658.62

**B.T. Tuktin<sup>1</sup>, N.N. Nurgaliyev<sup>1</sup>, B.M. Bagasharova<sup>1</sup>,  
M.T. Suleimenova<sup>2</sup>, R.Kh. Turgumbayeva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup> Kazakh National Pedagogical University named after Abay, Almaty, Kazakhstan  
E-mail: tuktin\_balga@mail.ru

## THE PROCESSING OF CRACKING GASES OVER THE MODIFIED ZEOLITE CATALYSTS

**Annotation.** Studied the process of processing sulfur-containing propane-propylene and butane-butylene fraction over zeolite catalysts such as KPM-16, KPM-19 and KTM-1.

The influence of technological parameters to conversion, yield aromatic compounds and selectivity have been studied. It found that at the processing of light hydrocarbons over these catalysts are formed aromatic compounds such as benzene, toluene, ethylbenzene, xylol, etc., and gas phase contains C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons. By increasing temperature from the 400°C to 600°C conversion C<sub>4</sub> increased 100%. The maximum yield of aromatic compounds on all studied catalysts reached to maximum at the temperature of 550-600°C.

Analysis of the results shows that the highest yield of aromatic hydrocarbons in the processing of propane – propylene fraction observed on KPM-16 catalyst: the maximum amount is formed at the temperature of 500°C and it is 33,8%.

The composition of processed products of butane-butylene and propane- propylene fraction shows, that studied catalysts have polyfunctional properties: formation of aromatic compounds occurs by one step as a result of cracking, dehydration, oligomerization and dehydrocyclization reactions. If there is some sulfur-containing crude, the desulphurization process occurs at the same time.

**Key words:** catalyst, aromatic compounds, zeolite, propane-propylene fraction, butane-butylene fraction

ӨЖ 541.128.13; 665.644.26; 665.658.62

**Б.Т.Туктин<sup>1</sup>, Н.Н.Нұрғалиев<sup>1</sup>, Б.М.Бағашарова<sup>1</sup>,  
М.Т.Сүлейменова<sup>2</sup>, Р.Х.Тургумбаева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;

<sup>2</sup>Абай атындағы Қазақ Ұлттық Педагогикалық Университеті, Алматы, Қазақстан

## КРЕКИНГ ГАЗДАРЫН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ӨНДЕУ

**Аннотация.** Құрамында күкірті бар пропан-пропилен және бутан-бутилен фракцияларын модифицирленген КПМ-16, КПМ-19 және КТМ-1 цеолитті катализаторларында өндеу процесі жүргізілді. Технологиялық параметрлердің конверсияға, ароматты көмірсутектердің шығымына және селективтілікке әсері анықталды. Жеңіл көмірсутектерді жоғарыдағы катализаторардың қатысында өндегенде сұйық фазада ароматты қосылыстар (бензол, толуол, этилбензол, ксилолдар) түзіліп, ал газ фазада C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> көмірсутектері болатыны анықталды. Температура 400°C-тан 600°C-қа жоғарылағанда конверсия 100%-ға жетеді. Қолданылған катализаторлардың барлығында ароматты көмірсутегілердің максималды шығымы 550-600°C-та анықталды.

Алынған нәтижелерге сәйкес, пропан- пропилен фракциясын өндегенде ароматты көмірсутектердің жоғары шығымы КПМ-16 катализаторында байқалды: максималды мөлшері 550°C-та түзіліп 33,8%-ға тең болды.

Бутан-бутилен және пропан-пропилен фракцияларын өндегеннен алынған өнімдердің құрамы, зерттелген катализаторлардың полифункционалды қасиетке ие екендігін көрсетеді: ароматты көмірсутектер крекинг, дегидрлеу, олигомерлеу, дегидроциклдеу реакцияларының нәтижесінде бір сатыда пайда болады. Сонымен қатар, күкіртті шикізатты өндегенде, күкірттен тазалау процесі де қатар жүреді.

**Түйін сөздер:** катализатор, ароматты қосылыстар, цеолит, пропан-пропилен фракциясы, бутан-бутилен фракциясы.

**Кіріспе.** Табиғи, ілеспе және мұнай зауыты газдарының құрамына кіретін жеңіл алкандарды тиімді пайдалану өзекті мәселе. Жеңіл көмірсутектерді каталитикалық өзгеріске ұшырауын зерттеу әлемнің көптеген ғылыми орталықтарында жүргізіліп келеді. Осы газдардың құрамындағы  $C_1-C_4$  алкандар цеолитқұрамды катализаторларда ароматты көмірсутектерге айналады. Ароматты көмірсутектер көптеген мұнайхимиялық процестерге өте маңызды шикізат болып табылады [1-9].

Қазіргі таңда мұнайхимиялық және мұнайөндеу өндірістерінде микроеуекті құрылысты және қышқылды-негізді қасиетке ие, жеңіл алкандарды мұнайхимия синтезінің бағалы өнімдеріне айналдыратын, пентасил тектес жоғарыкремнеземді цеолит негізінде жасалған цеолитті катализаторлар кеңінен қолданылады. Пентасилді құрылысты цеолиттің сутекті және модифицирленген формасын қолдану арқылы жеңіл молекулалы алкандарды ароматты көмірсутектерге айналдыру процесі жүргізілді [1-20].

Жұмыста крекинг газдарының (пропан-пропилен және бутан-бутилен фракциялары) жаңа модифицирленген цеолитті КПМ-16, КПМ-19 және КТМ-1 катализаторларында өндеу процесі зерттелінді.

### Эксперименттік бөлім

Цинк, молибден, фосформен модифицирленген және СЖЭ (сирек кездесетін жер элементтер) алюминий гидроксиді мен ZSM-5 цеолиті қоспасының және сәйкес тұздардың сіңіру арқылы жаңа цеолитті катализаторлар КПМ-16 ( $Mo-Zn-ZSM-Al_2O_3$ ), КПМ-19 ( $Mo-La-ZSM-Al_2O_3$ ) және КТМ-1 ( $Zn-La-P-Al_2O_3$ ) дайындалды. Алынған катализаторлардың үлгілерін формалап 5 сағат бойы  $150^\circ C$ -та кептіріліп, одан кейін 5 сағат  $550^\circ C$ -та күйдірілді.

Ауыр мұнай фракцияларын каталитикалық крекингке ұшыратқанда бөлінетін газдарды ароматты көмірсутектерге айналдыру процесінде катализаторлар  $400-600^\circ C$  температура аралығында, көлемдік жылдамдық  $160-1420 \text{сағ}^{-1}$  және атмосфералық қысымда зерттелді. Олардың каталитикалық активтілігі тұрақты катализатор қабаты бар ағынды қондырғыда зерттелді. Бастапқы шикізат және газ өнімдерінің анализі, «Supelco» (АҚШ) фирмасының фторланған алюминий оксидімен толтырылған колонкасы бар ( $3,5 \times 0,003 \text{ м}$ ) «Хром-5» хроматографында анықталды және капиллярлы колонкалы «Ajilient» хроматографы алынған сұйық өнімнің анализі үшін қолданылды.

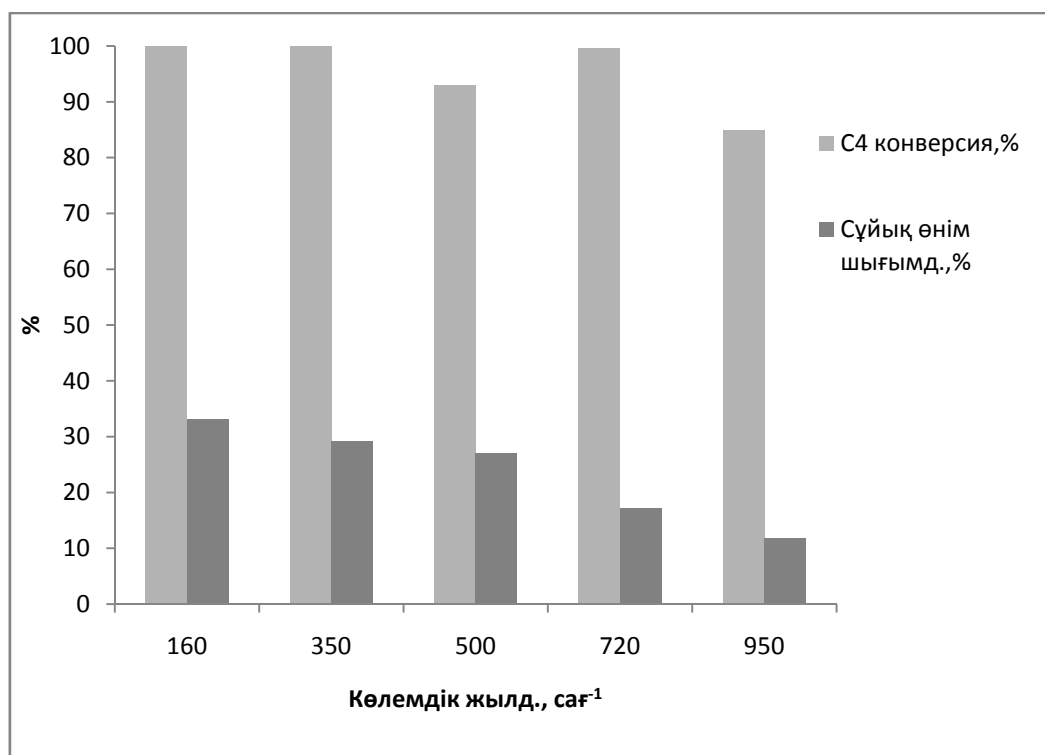
**Нәтижелер және оларды талқылау.** Құрамында күкірті бар пропан-пропилен фракциясын өндеу процесінде КПМ-16 катализаторының зерттеу нәтижелері 1-кестеде көрсетілді. КПМ-16 катализаторында пропан-пропилен фракциясын (ППФ) өндегенде ароматты қосылыстар (бензол, толуол, этилбензол, ксилолдар), газ фазасында  $C_1-C_4$  көмірсутектері түзілді. Көлемдік беру жылдамдық  $350 \text{сағ}^{-1}$ , температура  $400^\circ C$ -тан  $600^\circ C$ -қа артқанда конверсия 8,4-тен 100%-ға артады. Ароматты көмірсутектердің (АрК) шығымы 13,8-ден 29,2%-ға артады ( $550^\circ C$ ). Температура  $600^\circ C$ -қа дейін артқанда АрК шығымы 25,8%-ға дейін төмендейді. АрК бойынша максималды селективтілік  $500^\circ C$ -та байқалады және ол 33,7%-ды құрайды. Одан жоғары температурада АрК бойынша селективтілік біршама төмен 31,4-25,8% болып,  $400-600^\circ C$  аралығында толуолдың шығымы бензолмен салыстырғанда айтарлықтай жоғары. Көрсетілген жағдайдағы толуолдың мөлшері 35,6-45,3%, ал бензол 4,6-30,1%. Сұйық катализаттағы ксилолдың мөлшері 3,2-7,2%-ға тең. Этилбензолдың шығымы температура  $400-600^\circ C$  аралығында артқанда 28,9-ден 9,9%-ға төмендейді. Шикізаттың құрамындағы карбонилсульфид  $0,794$ -тен  $400^\circ C$  температурада алынған өнімнің құрамындағы карбонильсульфиді  $0,203 \text{ мг/м}^3$ -қа дейін төмендейді. Жоғары температураларда күкіртқұрамды қосылыстар анықталмады. Температура артқан сайын  $C_1-C_2$  түзіліп, крекинг процесі байқалды.

Кесте 1 – КПМ-16 катализаторында пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесіне температураның әсері

T, °C	Баст.газ	400	450	500	550	600
Конверсия C <sub>4</sub> , %		-	8,4	76,6	92,9	100
Сұйық фаза шығымд, % масс		13,8	21,7	25,8	29,2	25,8
Селект. АрК, C <sub>4</sub> %		-	-	33,7	31,4	25,8
Сұйық фаза құрамы, %						
Бензол		4,6	8,9	14,3	22,2	30,1
Толуол		35,6	42,0	41,0	45,3	45,0
Этилбензол		28,9	24,6	17,9	14,4	9,9
Ксилол		8,4	7,2	5,5	4,5	3,2
C <sub>5-6</sub> - көмірсутектері		3,6	3,7	2,3	3,6	-
C <sub>8+</sub>		18,9	13,6	19,0	10,0	11,8
Күкіртқұрамдас қосылыстар, мг/м <sup>3</sup>						
Карбонилсульфид	0,794	0,203		жоқ	жоқ	жоқ
Метилмеркаптан	2,631	0,311		0,155	жоқ	жоқ

Пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде шикізаттың көлемдік беру жылдамдығының КПМ-16 катализаторының активтілігіне және селективтілігіне әсері анықталды (1-сурет). КПМ-16 катализаторында 550°С температурада және шикізаттың көлемдік беру жылдамдығы 160 сағ<sup>-1</sup> болып пропан-пропилен фракциясын өндегенде, конверсия 100%, ароматты көмірсутектердің шығымы 33,1%-ға тең. Шикізаттың көлемдік беру жылдамдығын 950 сағ<sup>-1</sup>-ге дейін жоғарылатқанда, конверсия 84,9%-ға, сұйық фазаның шығымы 11,7%-ға дейін төмендейді.

Шикізаттың көлемдік беру жылдамдығын 160-950сағ<sup>-1</sup> аралығында арттырғанда, бензолдың шығымы 26,8-ден 16,4%-ға төмендеп, толуолдың шығымы 41,8-ден 48,5%-ға артады. Сонымен қатар этилбензолдың шығымы 10,7-ден 18,6%-ға артады. Ароматты көмірсутектердің пайда болу селективтілігі V=350 сағ<sup>-1</sup>-де 33,8%-ға жетеді.



Сурет 1 – КПМ-16 катализаторында пропан-пропилен фракциясын өңдеу кезінде шикізаттың көлемдік беру жылдамдығының конверсия мен сұйық өнім шығымдылығына әсері

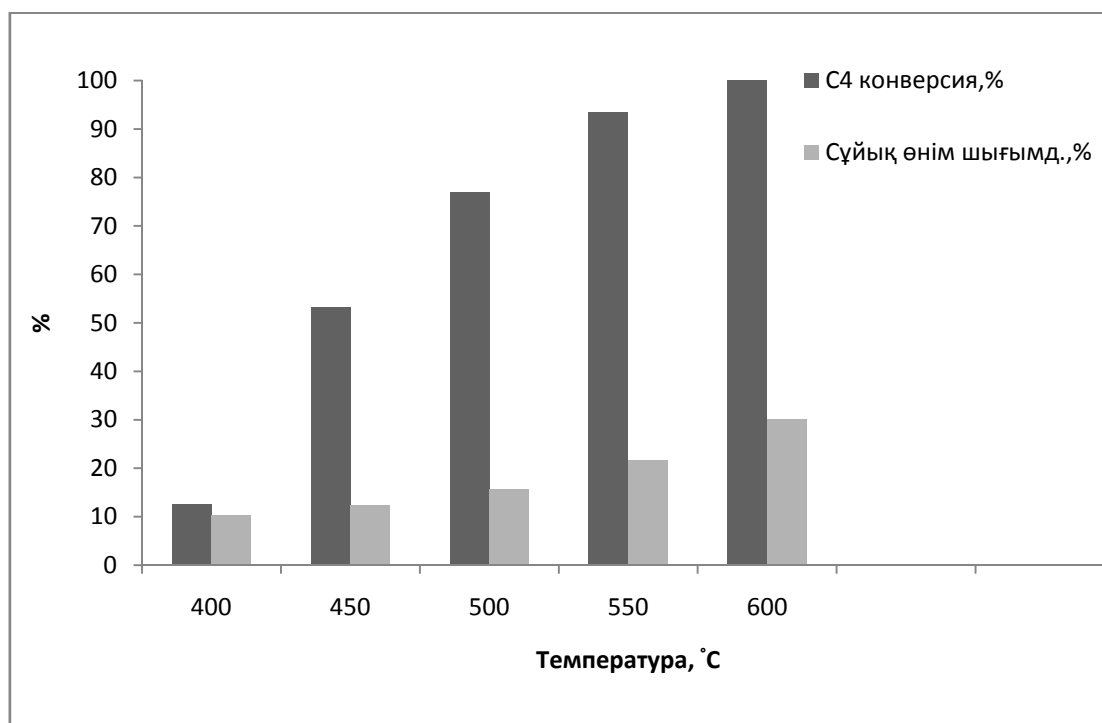
КПМ-16 катализаторының пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде жұмыс жасау тұрақтылығын анықтау үшін зерттеулер жүргізілді. Зерттеулер 550°С және V=380сағ<sup>-1</sup> жағдайында



жүргізілді (2-кесте). Кестеде көрсетілген нәтижелерге сәйкес, катализатордың бастапқы 8 сағат жұмысында конверсия тұрақты және 100%-ға тең. Содан кейін конверсия біршама төмендейді. Сұйық фазаның шығымы бастапқыда 24,1%-ды көрсетеді. Кейін, ароматты көмірсутегілердің шығымы төмендеп, тұрақталады және 19,9-21,1% аралығында болады.

Кесте 2 – Пропан -пропилен фракциясын өңдеу процесінде КПМ-16 катализаторының тұрақтылығын зерттеу

Уақыт, сағ	Баст газ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Конверсия C <sub>4</sub> , %		99,5	99,5	100	100	100	100	100	100	88,0	78,4
Сұйық фаза шығымд.,% масс		24,1	21,9	22,7	20,1	20,0	21,6	19,9	19,2	21,1	20,4
Селект. АрК, %		24,2	24,2	22,7	20,1	20,0	21,6	19,9	19,2	24,0	26,0
Сұйық фазаның құрамы, %											
Бензол		19,5	18,4	17,3	18,9	18,5	18,5	17,5	16,6	21,1	19,2
Толуол		46,7	47,0	46,8	46,8	47,1	47,8	48,4	47,0	48,6	47,2
Этилбензол.		16,3	16,9	17,4	15,8	16,3	16,8	17,3	17,6	15,2	15,9
Ксилол		5,1	5,2	5,3	4,8	4,9	5,1	5,2	5,3	4,7	5,0
C <sub>5-6</sub> -көмірсутектер		0,6	0,9	2,1	1,0	2,7	1,3	0,4	0,4	0,5	0,8
C <sub>8+</sub>		11,8	11,6	11,1	12,7	10,5	10,5	11,2	13,1	9,9	11,9
Күкіртқұрамдас қосылыстар, мг/м <sup>3</sup>											
Карбонилсульфид	0,40	0,06	0,025	0,042	0,262	-	-	-	-	-	0,31
Метилмеркаптан	0,18	0,09	0,160	0,125	0,100	-	-	-	-	-	0,17



Сурет 2 – КПМ-19 катализаторында пропан-пропилен фракциясының өңдеу кезінде температураның конверсия мен сұйық өнім шығымдылығына әсері

Бұл жағдайларда (550 °C және  $V=380\text{сағ}^{-1}$ ) катализатордың бастапқы он сағат жұмыс жасау уақытында бензолдың шығымы 18,1-19,5%-ды көрсетеді. Толуолдың шығымы бұл уақыт аралығында айтарлықтай өзгермейді, бірақ оның шығымы бензолмен салыстырғанда жоғары және 46,4-48,6% аралығында болады. Этилбензолдың шығымы 15,2-17,4%, ал ксилолдың шығымы 4,8-

5,3%-ға тең. Газ фазасында  $C_1$ - $C_4$  көмірсутектері анықталды. Метанның шығымы көп емес және реакция кезінде 19,4-тен 10,0%-ға төмендейді. Этанның мөлшері 13,1-25,7%-ға тең. Бұл жағдайларда шикізаттағы карбонилсульфидтің мөлшері 0,405-тен 0,069-0,317 мг/м<sup>3</sup>-қа, ал метилмеркаптанның мөлшері 0,18-ден 0,09-0,17 мг/м<sup>3</sup>-қа дейін төмендейді.

Шикізаттың көлемдік беру жылдамдығы 500 сағ<sup>-1</sup>, пропан-пропилен фракциясын КПМ-19 катализаторында өңдеу процесін зерттеу барысында 400°С температурада конверсия 12,5%-ға тең екендігі анықталды. Температураны ары қарай арттырғанда конверсия өседі.  $C_4$  бойынша максималды конверсия 600°С-та 100%-ды көрсетеді. Тәжірибенің температурасын 400-ден 600°С-қа арттырғанда ароматты көмірсутектердің шығымы 10,2-ден 30,2%-ға дейін артады (2-сурет). АрК максималды селективтілігі 400°С-та 81,6%-ды көрсетеді. Температураны 400-ден 550°С-қа арттырғанда толуолдың шығымы 39,0-дан 42,4%-ға артады, одан кейін 34,6%-ға дейін төмендейді (600°С). Этилбензолдың мөлшері 39,0-дан 10,0%-ға дейін бірте-бірте төмендейді. Катализаттағы бензолдың шығымы 5,2%-дан (400°С) 600°С температурада 19,5%-ға дейін артады. Катализаттағы ксилолдың мөлшері көп емес 3,3-8,6%-ды құрайды. Метанның шығымы температура артқан сайын 0,1-ден 30,0%-ға дейін өседі. Температураны 400°С-тан 600°С-қа дейін арттырғанда этанның шығымы 2,3%-дан 25,6%-ға дейін артады. Бастапқы шикізаттың көмірсутектерінің крекингіленуі КПМ-16 катализаторымен салыстырғанда КПМ-19 катализаторында жоғары. Бұл жағдайларда шикізаттағы карбонилсульфидтің мөлшері 0,794-тен 0,173 мг/м<sup>3</sup>-қа дейін, 500°С температурада метилмеркаптанның мөлшері 2,631-ден 0,298 мг/м<sup>3</sup>-қа дейін төмендейді. Температураны ары қарай жоғарылатқанда катализатта күкіртті қосылыстар болған жоқ.

КПМ-19 катализаторында пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесіне шикізаттың көлемдік беру жылдамдығының әсері зерттелінді (3-кесте). 550°С-та шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 160 сағ<sup>-1</sup> болғанда конверсиясы 99,5%, ароматты көмірсутектердің шығымы 11,9 %, селективтілігі 11,9%-ды құрады. Шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 950 сағ<sup>-1</sup>-не дейін артқанда  $C_4$  конверсиясы 56,6%-ға дейін төмендейді. Сұйық фазаның шығымдылығы өзгереді, шикізаттың көлемдік беру жылдамдығы 350 сағ<sup>-1</sup> болғанда ең жоғары мәні 22,6%, ал 950 сағ<sup>-1</sup> болғанда 7,1%-ға дейін төмендеді. 350-500сағ<sup>-1</sup> аралығында ароматты көмірсутектердің селективтілігі 23,1-23,4%-ды құрады.

Кесте 3 – КПМ-19 катализаторында пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесіне шикізаттың көлемдік беру жылдамдығының әсері

$V, \text{сағ}^{-1}$	Баст. газ	160	350	500	720	950
Конверсия $C_3, \%$		58,0	30,4	26,2	8,3	6,2
Конверсия $C_4, \%$		99,5	96,6	93,5	76,8	56,6
Сұйық фаза шығымд, % масс		12,0	22,6	21,6	11,3	7,1
Селект. АрК, $C_4\%$		11,9	23,4	23,1	14,7	12
Сұйық фаза құрамы, % масс						
Бензол		19,9	16,0	17,7	9,3	9,1
Толуол		44,8	42,3	42,4	39,1	43,9
Этилбензол		14,1	17,2	17,0	23,9	25,8
Ксилол		4,5	5,5	5,5	7,3	7,7
$C_{5-6}$		-	3,3	1,0	0,7	0,1
$C_{8+}$		16,7	15,7	16,4	19,7	13,4

Шикізаттың көлемдік беру жылдамдығын 160-тан 950 сағ<sup>-1</sup>-ге дейін арттырғанда, бензолдың шығымы 19,9-дан 9,1%-дейін төмендеп, ал толуолдың шығымы 39,1-44,8% -ға жетіп, жоғары мәнге ие болады. Сұйық катализатта этилбензолдың үлесі 14,1-25,8%-ға артады. Ксилолдың шығымы айтарлықтай төмен, 4,5-7,7%-ды құрады. Көмірсутектер крекинг шикізаттың беру жылдамдығы артқан сайын баяулап, метан мен этанның бөлінуі сәйкесінше 29,4-тен 4,5%-ға және 32,2-ден 7,5%-ға төмендейді.

КПМ-16 катализаторы қатысында шикізаттың көлемдік беру жылдамдығы 500 сағ<sup>-1</sup> болғанда, бутан-бутилен фракциясын өзгеріске ұшырау процесіне температураның әсеріне зерттеу жүргізілді

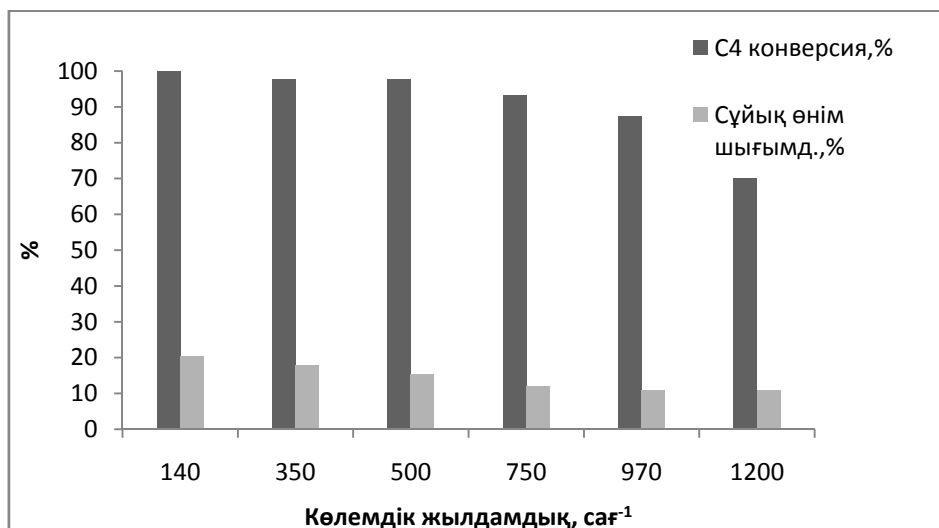
(4-кесте). КПМ-16 қатысында бутан-бутилен фракциясын өндегенде,  $C_1$ - $C_4$  газтәріздес көмірсутектер мен сұйық өнімдер (бензол, толуол, этилбензол, ксилолдар және т.б.) түзілді. Температураның 400-600°C аралығында конверсия 25,2-ден 100%-ға артты. Осы жағдайда 550°C-та ароматты көмірсутектердің шығымы 5,5-тен 15,4%-ға артады. Температура 600°C-қа дейін өскенде ароматты көмірсутектердің шығымы 12,9%-ға дейін төмендеді. 400°C-та АрК бойынша максималды селективтілігі 21,8% құрады. Температураны 600°C-қа дейін арттырғанда, АрК бойынша селективтілігі 12,9%-ға дейін төмендеді. Температураның 400-600°C интервалында толуолдың шығымы бензолдан артығырақ: толуол шығымы 37,3-47,6% болғанда, бензол 3,3-35,7%-ды құрайды. Сұйық катализаттағы ксилолдың мөлшері 2,5-10,3%-ға тең болды. Этилбензолдың шығымы 400°C-та 34,95%-ды құрайды, бірақ температураның жоғарулауымен шығымы 7,5%-ға дейін кеміді. Температура артқан сайын  $C_1$ - $C_2$  көмірсутектері түзіліп, крекинг арта түседі және де күкіртқұрамдас қосылыстардың үлесі азайды. 400°C-та бастапқы карбонилсульфидтің мөлшері 1,088 мг/м<sup>3</sup>-тан 0,818 мг/м<sup>3</sup>-қа дейін төмендеді. Осы жағдайларда 550°C-та метилмеркаптаннның үлесі күрт 4,075-тен 0,216 мг/м<sup>3</sup>-ке төмендеді (4-кесте). Бутан-бутилен фракциясын 450-600°C температурада өндегенде күкіртқұрамдас қосылыстар табылмады.

Кесте 4 – КПМ-16 катализаторында бутан-бутилен фракциясын өңдеу процесіне температураның әсері

T, °C	Баст. газ	400	450	500	550	600
Конверсия $C_3$ , %		-	-	-	-	98,0
Конверсия $C_4$ , %		25,2	37,6	76,6	97,7	100
Сұйық фаза шығымд, % масс		5,5	7,7	13,8	15,4	12,9
Селект. АрК, $C_3$ %		-	-	-	-	13,1
Селект. АрК, $C_4$ %		21,8	20,5	18,0	15,8	12,9
Сұйық фаза құрамы, % масс						
Бензол		3,3	8,0	16,7	21,8	35,7
Толуол		37,3	46,5	47,6	42,8	41,7
Этилбензол		34,9	24,9	17,8	11,4	7,5
Ксилол		10,3	7,5	5,5	3,6	2,5
$C_{5-6}$		0,5	2,1	1,0	-	0,1
$C_{8+}$		13,7	11,0	11,4	20,4	12,5
Күкіртқұрамдас қосылыстар, мг/м <sup>3</sup>						
Карбонилсульфид	1,088	0,818	жоқ	Жоқ	жоқ	жоқ
Метилмеркаптан	4,075	1,924	0,315	0,216	жоқ	жоқ

Бутан-бутилен фракциясын өңдеу процесінде шикізатты берудің көлемдік жылдамдығының КПМ-16 катализаторының активтілігі мен селективтілігіне әсері зерттелінді. (3-сурет). КПМ-16 катализаторы қатысында температура 550°C болғанда, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 140 сағ<sup>-1</sup>-де бутан-бутилен фракциясын өндегенде  $C_4$  бойынша конверсиясы 100% құрады, ал ароматты көмірсутектің шығымы 20,5% құраса, селективтілігі АрК бойынша 20,9%-ға тең болды. Шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 1200 сағ<sup>-1</sup>-ге дейін артқанда,  $C_4$  көмірсутектер конверсиясы мен сұйық фазаның шығымы сәйкесінше 70,0% бен 10,9% болды.  $V=140$  сағ<sup>-1</sup> болғанда, бензолдың шығымы 30,4%, ал  $V=1200$  сағ<sup>-1</sup> болғанда, 17,1%-ды құрады. Осы жағдайда толуолдың шығымы 42,8-50,2%-ды құрап, этилбензол мөлшері 10,0-17,6%-ға тең болды. Ксилолдың шығымы 3,2-5,1% құрап, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығына іс жүзінде тәуелді болмайды. Ароматты көмірсутектердің түзілу бойынша селективтілігі шикізатты беру жылдамдығы артқан сайын төмендейді.

Бутан-бутилен фракциясын берудің көлемдік жылдамдығы 140-тан 1200 сағ<sup>-1</sup>-ге артқанда, крекинг процесінің үлесі азайып: метанның мөлшері 44,7-тен 8,8%-ға, этанның 37,1-5,3%-ға төмендейді.



Сурет 3 – КПМ-16 катализаторында бутан-бутилен қоспасын өңдеу кезінде шикізаттың көлемдік беру жылдамдығының конверсия мен сұйық өнім шығымдылығына әсері

КПМ-16 катализаторының жұмысының тұрақтылығы бутан-бутилен фракциясын өңдеу процесінде зерттелді. Зерттеулерді температура 550°C және  $V=380\text{саġ}^{-1}$  болған жағдайда жүргізілді (5-кесте). Катализатордың алғашқы төрт сағат жұмысында конверсия тұрақты шамада болып, 93,6-97,4%-ды құрады. Он сағаттан кейін 75,8, %-ға төмендейді. Сұйық фазаның шығымы өңдеу басталғанда 20,4%-ға тең болып, кейінірек ароматты көмірсутектердің шығымы төмендейді және 18,0-19,5% аралығында өзгереді.

Осы жағдайларда катализатор он сағат жұмысы істегенде бензол шығымы 19,6-22,3% аралығында құбылады. Толуолдың шығымы аз өзгереді, бірақ та бензолдан жоғарырақ болып, 46,3-48,6%-ды құрады. Этилбензол шығымы 13,6-15,9%, ксилолдар 4,3-5,0%-ға тең. Газ фазасында C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> көмірсутектері анықталынды, олардың мөлшері реакция жүруі кезінде азаяды.

Кесте 5 – КПМ-16 катализаторының тұрақтылығын бутан-бутилен фракцияциясын өңдеу процесінде зерттеу

Уақыт, сағ	Баст. газ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Конверсия C <sub>4</sub> , %		93,6	97,4	96,2	95,4	86,4	87,1	88,3	87,7	83,7	75,8
Сұйық фаза шығымд, % масс		20,4	19,5	18,1	17,8	18,4	19,2	18,4	19,0	18,1	18,0
Селект. АрК, %		21,8	20,0	18,8	18,6	21,3	25,3	20,8	21,7	21,6	21,1
Сұйық фаза құрамы, % масс											
Бензол		21,5	22,0	19,6	22,9	22,3	19,2	20,2	21,6	20,2	21,2
Толуол		47,0	47,9	47,4	46,3	48,0	47,2	47,5	47,5	47,5	48,6
Этилбензол		14,7	13,6	15,9	13,9	16,4	15,9	15,6	15,0	15,6	15,2
Ксилолдар		4,5	4,3	5,0	4,4	4,8	5,0	4,8	4,6	4,9	4,7
C <sub>5-6</sub>		3,3	1,5	1,0	0,5	1,0	0,8	0,5	0,5	0,6	0,8
C <sub>8+</sub>		9,0	10,7	11,1	12,0	15,5	11,9	11,4	10,8	11,2	19,2

Жоғарыда келтірілген мәліметтер катализатордың регенерациясыз жұмыс істеу уақытының артуы нәтижесінде кокс түзіліп, активті орталықтар жабылып, шикізаттың конверсиясы мен ароматты көмірсутектердің шығымы кемиді.

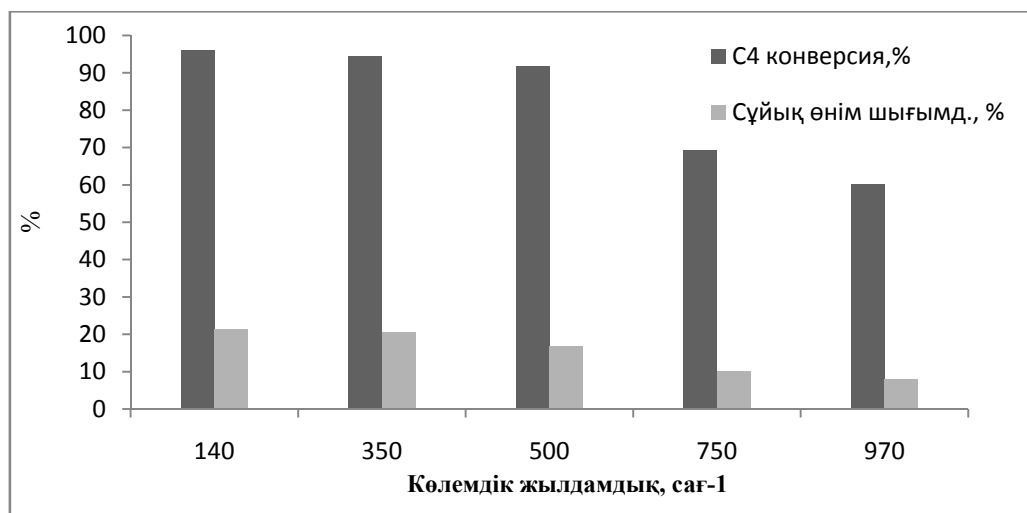
6-кестеде КПМ-19 катализаторында шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 500 саġ<sup>-1</sup>-де бутан-бутилен фракциясын өзгеріске ұшырату процесіне температураның әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген. КПМ-16 катализаторындағыдай бутан-бутилен фракциясын КПМ-19 катализаторы қатысында өндегенде де реакция нәтижесінде газтәріздес (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> көмірсутектер) және сұйық (бензол, толуол, этилбензол, ксилолдар және т.б.) өнімдер түзіледі. Температураның 400-ден 600 °C-қа жоғарылағанда, C<sub>4</sub> көмірсутектер конверсиясы 49,3-тен 95,9%-ға артады. Ароматты көмірсутектердің шығымы мен АрК бойынша селективтілігі сәйкесінше 5,5-тен 18,2% және 11,1-ден 19,9%-ға артады. 400-600°C аралығында бензол шығымы 7,3-ден 21,4%-ға, толуолдікі 37,3-тен

43,9%-ға көбейеді. Катализаттағы ксилолдың мөлшері 4,6-7,2% болды. Этилбензолдың шығымы температура 400-ден 600°C-қа артқанда, 24,4-тен 14,1%-ға кеміді.

Температура артқан сайын  $C_1$ - $C_2$  көмірсутектер түзілуі артты, крекинг күшейеді: метан үлесі 0,3-тен 26,6%-ға өсіп, ал этан 1,2-ден 24,1%-ды құрады. Тәжірибенің температурасы өскенде, әсіресе 550-600°C-та күкіртқұрамдас қосылыстардың мөлшері күрт азайды.

Кесте 6 – КППМ-19 катализаторында бутан-бутилен фракциясын өңдеу процесіне температураның әсері

T, °C	Баст. газ	400	450	500	550	600
Конверсия $C_4$ , %		49,3	71,3	83,2	91,6	95,9
Сұйық фаза шығымд., % масс		5,5	8,9	13,0	16,8	18,2
Селект. АрК, $C_4$ %		11,1	12,5	15,6	18,3	18,9
Сұйық фаза құрамы, % масс						
Бензол		7,3	9,3	13,8	19,0	21,4
Толуол		37,3	36,1	38,8	42,5	43,9
Этилбензол		24,6	22,5	19,6	16,5	14,1
Ксилол		7,2	6,9	6,1	5,2	4,6
$C_{5-6}$		1,4	2,1	3,8	3,4	0,7
$C_{8+}$		22,2	23,1	18,3	13,4	15,3
Күкіртқұрамдас қосылыстар, мг/м <sup>3</sup>						
Карбонилсульфид	1,088	0,408	0,324	0,152	із	із
Метилмеркаптан	4,075	0,428	0,298	0,203	із	із



Сурет 4 - КППМ-19 катализаторында бутан-бутилен фракциясын өңдеу кезінде шикізаттың көлемдік беру жылдамдығының конверсия мен сұйық өнімнің шығымдылығына әсері

Бутан-бутилен фракциясын өңдеу процесінде шикізаттың берудің көлемдік жылдамдықтың КППМ-19 катализаторының активтілігі мен селективтілігіне әсерін зерттеулері (4-сурет), температура 550°C, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 140саг<sup>-1</sup>-де  $C_4$  көмірсутектер конверсиясы айтарлықтай жоғары болып, 95,9%-ды құрайтынын көрсетті. Шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 970 саг<sup>-1</sup>-ге артқанда конверсиясы 60,0%-ға дейін кеміді.  $V=140$  саг<sup>-1</sup> болғанда ароматты көмірсутектердің шығымы 21,4%, ал селективтілігі АрК бойынша 22,3%-ды құрады. Көлемдік жылдамдық 970саг<sup>-1</sup>-ге артқанда, сұйық фазаның шығымы 8,0%-ға, ал селективтілігі АрК бойынша 13,3%-ға дейін төмендейді.

Бутан-бутилен фракциясын өңдеу процесінде шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы артқанда бензолдың шығымы 17,3-тен 11,2%-ға азайды. Осы жағдайларда толуолдың шығымы шикізаттың беру жылдамдығына аса тәуелді емес және 41,5-43,7%-ды құрады, ал бөлінетін

этилбензолдың мөлшері 16,4-тен 28,8%-ға артады. Ксилолдың шығымы толуолдікі сияқты шикізат беру жылдамдығына көп тәуелді емес және 5,2-6,9%-ды құрады. Бутан-бутилен фракциясын өңдеу процесінде шикізатты берудің көлемдік жылдамдығының артуымен крекинг процестерінің үлесі азайып, метанның мөлшері 26,7-ден 5,5%-ға, ал этан 23,7-ден 6,8%-ға дейін кеміді.

КПМ-19 катализаторының бутан-бутилен фракциясын 550°C,  $V=380\text{сағ}^{-1}$  жағдайында өңдеуде жұмыс істеу тұрақтылығы зерттелінді (7-кесте). Кестеде берілген мәліметтер көрсеткендей, катализатордың бастапқы үш сағат жұмысында конверсиясы тұрақты шамада 73,4-73,8% болды. Кейінірек конверсия 56,7%-ға төмендейді. Сұйық фаза шығымы процестің бастапқы кезінде 16,1-15,4%-ға тең болса, кейін шығымдылық 9,8%-ға төмендеді. Сұйық фаза өнімінің сапалық және сандық анализы іс жүзінде реакцияның жүру уақытына тәуелді емес. Катализатордың 6 сағат жұмысында бензолдың шығымы 9,2-11,1%, толуолдың шығымы жоғарылау болып, 37,5-41,9% аралығын қамтыды. Этилбензолдың шығымы 22,6-25,6%, ксилол-6,6-7,5% болды. Газ фазасында метанның шығымы көп емес, реакция кезінде 7,7-8,6 -дан 5,0%-ға, этанның мөлшері 10,5-тен 6,1%-ға азайды.

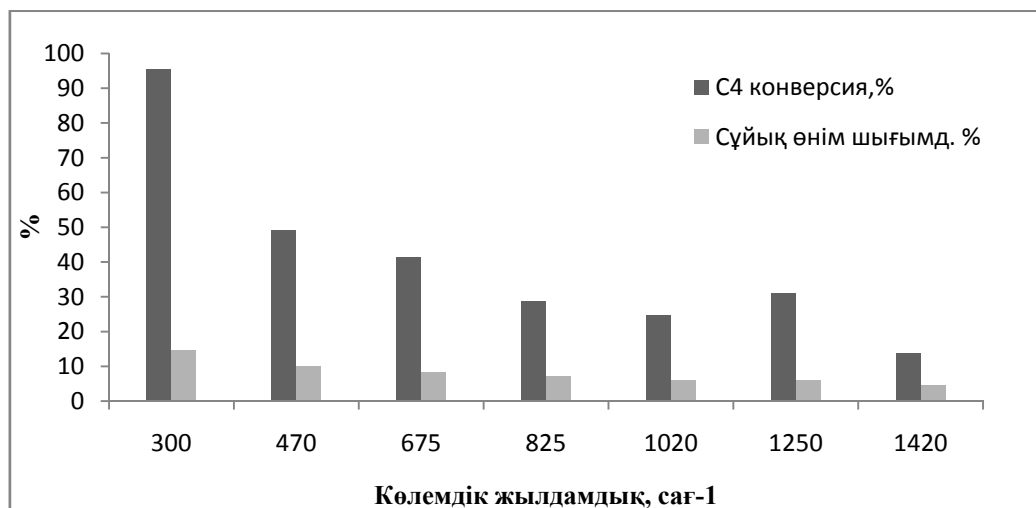
КТМ-1 катализаторында  $300\text{сағ}^{-1}$ -де, температура 400°C-тан 600°C-қа артқанда конверсия 8,6-дан 96,1%-ға дейін жоғарылайды (7-кесте). Бұл жағдайларда 550°C-та ароматты көмірсутектердің шығымы 7,8-ден 15,6%-ға дейін өседі. Температура 600°C-қа дейін өскенде, конверсия 11,1%-ға дейін төмендейді. Максимальды селективтілік 400°C-та байқалды және ол 90,7%-ды құрайды. 400-600°C аралығында толуолдың шығымдылығы бензолмен салыстырғанда біршама жоғары. Бұл жағдайларда толуолдың шығымы 22,3-50,1%-ға тең болды, ал бензолдың шығымы 2,1-31,2% болды. Сұйық катализаттағы ксилолдың мөлшері 3,0-6,2%-ды құрады. Этилбензолдың шығымы температура 450-600°C аралығында өскенде 26,0-дан 9,9%-ға төмендейді.

Кесте 7— КТМ-1 катализаторында пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесіне температураның әсері ( $V=300\text{сағ}^{-1}$ )

T, °C	Баст.газ	400	450	500	550	550	600
Конверсия C <sub>4</sub> , %		8,6	22,7	58,0	72,2	95,4	96,1
Сұйық фаза шығымы, % масс		7,8	8,3	10,1	15,6	14,5	11,1
Селект. АрК, C <sub>4</sub> %		90,7	36,6	17,4	21,6	15,2	20,0
Сұйық фазаның құрамы, %							
Бензол		2,1	5,7	10,4	17,4	24,2	31,2
Толуол		22,3	40,1	47,1	50,1	47,5	44,4
Этилбензол		24,8	26,0	21,9	17,2	13,9	9,9
Ксилол		4,8	6,2	5,2	4,4	3,8	3,0
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> көмірсутектер		14,3	3,8	3,9	0,3	1,2	0,2
C <sub>8+</sub>		31,7	18,2	11,5	10,6	9,4	11,3

Пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде шикізатты көлемдік беру жылдамдығының КТМ-1 катализаторының активтілігіне әсері зерттелді (5-сурет). Пропан-пропилен фракциясын КТМ-1 катализаторында өңдеу 550°C-та және шикізатты көлемдік беру жылдамдығы  $300\text{сағ}^{-1}$  жағдайында конверсия 95,4% болып, ароматты көмірсутектер шығымы 14,5% құрайды. Шикізаттың көлемдік беру жылдамдығын  $1420\text{сағ}^{-1}$ -ге дейін арттырғанда, конверсия 13,8%-ға дейін төмендейді, сұйық фазаның шығымы 4,5%-ды құрайды.

Шикізаттың көлемдік беру жылдамдығын  $300-1420\text{сағ}^{-1}$  аралығында арттырғанда, бензолдың шығымы 24,2-ден 12,6%-ға дейін төмендейді. Толуолдың шығымы шикізаттың көлемдік беру жылдамдығы  $300-825\text{сағ}^{-1}$  аралығында өзгергенде 47,5-тен 52,3%-ға дейін өседі де, одан кейін  $V=1420\text{сағ}^{-1}$  болғанда 49,3%-ға дейін төмендейді. Бұл жағдайларда көлемдік беру жылдамдықты  $300-825\text{сағ}^{-1}$  аралығында өзгерткенде, этилбензолдың шығымы 13,9-дан 24,5 %-ға дейін артады да,  $V=1420\text{сағ}^{-1}$ -ге жеткенде 19,8%-ға дейін төмендейді.  $V=1420\text{сағ}^{-1}$  болғанда селективтілік 32,6%-ға дейін жетеді.



5-сурет-Пропан-пропилен фракциясын КТМ-1 катализаторында өңдеу кезінде шикізаттың көлемдік беру жылдамдығының конверсия мен сұйық өнім шығымдылығына әсері ( $T = 550^{\circ}\text{C}$ )

Пропан-пропилен фракциясын өңдеу процесінде қолданылған КТМ-1 катализаторы жұмысының тұрақтылығын анықтауға зерттеу жүргізілді. Зерттеу жұмысы  $550^{\circ}\text{C}$  және  $V=300\text{саġ}^{-1}$  жағдайында жүргізілді. Катализатор алғашқы төрт сағат жұмыс істегенде, конверсия тұрақты және 100%-ды құрайды. Содан кейін конверсия төмендейді және сегіз сағат жұмыстан соң 71,3%-ды құрайды. Ароматты көмірсутектердің шығымы 1,6-12,1% аралығында болды. Катализатор ұзақ уақыт регенерациясыз жұмыс жасауының нәтижесінде кокстеліп, катализатор бетіндегі белсенді орталықтар жабылады, ол шикізат конверсиясының және ароматты көмірсутектердің шығымын төмендетуге алып келеді.

**Қорытынды.** Зерттеулер нәтижелері пропан-пропилен фракциясын өндегенде, КТМ-16 катализаторында ароматты көмірсутектердің шығымы жоғары болатынын көрсетеді, олардың максималды мөлшері  $550^{\circ}\text{C}$ -та түзіліп, 33,8%-ды құрайды.

Бутан-бутилен және пропан-пропилен фракцияларын өңдеу өнімдерінің құрамы КІМ, КТМ катализаторлары полифункционалды қасиетке ие екендігін көрсетеді: крекинг, дегидрлеу, олигомерлеу, дегидроциклдеу реакцияларының нәтижесінде ароматты көмірсутектердің пайда болуы бір сатыда жүреді. Сонымен қатар күкіртті шикізатты өндеген жағдайда, бір уақытта күкірттен тазалау процесі де жүреді.

**Зерттеулерді қаржыландыру қоры:** Жұмыс ҚР білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің 218/ҒФ4 «Олефинді және ароматты көмірсутектер алудың жаңа технологиялары» және 220/ҒФ4 «Ауыр мұнай фракцияларын моторлы отындар мен ароматты қосылыстарға кешенді қалдықсыз өңдеу» жобаларын қаржыландыруымен орындалды.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Дергачев А.А., Лapidус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Журнал Росс.хим. общества им.Д.И.Менделеева. – 2005. – Т. LII, № 4. – С. 15–21.
- [2] Ечевский Г. Получение ароматических углеводородов из ПНГ и других легких фракций // Нефтегазовые технологии. – 2012. - № 4. - С. 92-96.
- [3]Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Модифицированные пентасилсодержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел. - 2001. - № 5. - С. 33-36.
- [4] Миначев Х.М., Дергачев А.А. Создание и исследование цеолитных каталитических систем для превращения низкомолекулярных углеводородов в ценные химические продукты // Известия РАН. Сер.хим. – 1998. - № 6. - С. 1071-1080.
- [5]Лapidус А.Л., Дергачев А.А., Костина В.А., Силакова А.А. Ароматизация этана на галлийплатиновых цеолитах семейства пентасила // Нефтехимия. - 2008. – Т.48,№2. - С.83-86.
- [6] Расулов С.Р., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Перспективные катализаторы ароматизации пропана // Нефтепереработка и нефтехимия. -2012. -№ 2. -С. 36-41.
- [7] Лapidус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С., Дергачев А.А. Ароматизация пропан-бутановой фракции на модифицированном пентасиле

- // Газохимия. – 2010. - № 6. – С.16-18.
- [8] Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // Успехи химии. -2013. -Т. 82. -С. 567-585.
- [9] Ширязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Мансуров И.С. Основные проблемы, особенности и перспективы переработки нефтезаводских газов // Нефтехимия. -2010. -№1. -С. 32-35.
- [10] Мустафаева Г.Р., Салимова Н.А., Расулов С.Р. Технология переработки газов каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. -2012.- № 5. -С. 36-38.
- [11] Туктин Б., Закумбаева Г.Д., Смагулов Р., Токтабаева Н.Ф. Каталитическое превращение сжиженного нефтяного газа в ароматические углеводороды // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - № 6. - С. 35-37.
- [12] Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Виленский Л.М., Иняева Г.В., Немира К.Б., Нефедов Б.К. Новые технологии «САПРнефтехим» переработки углеводородного сырья с использованием цеолитсодержащих катализаторов. Сообщение 1. Переработка попутных нефтяных газов, широких фракций легких углеводородов и отходящих нефтезаводских парафинсодержащих газов в ароматические углеводороды // Катализ в промышленности. -2002. -№ 2. -С. 44-50.
- [13] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Превращение пропан-бутановой фракции на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2000. - №12. – С.28-34.
- [14] Каратун О.Н., Дорогочинский А.З. Использование пропан-пропиленовой фракции процесса каталитического крекинга для получения высокооктановых компонентов автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. - 1999. - №2. - С. 27-30.
- [15] Лapidус А.Л., Крылова М.В., Маслов И.А., Ментюков Д.А. Превращения пропилена в присутствии высококремнеземных цеолитов. // Нефтехимия. - 2003. – Т.43, №1. – С.38-41.
- [16] Хасанова Э.И., Назмиева И.Ф., Зиятдинов А.Ш., Салахов И.И., Копылов А.Ю. Изучение процесса ароматизации пропана на цеолитсодержащем катализаторе с различным отношением Si/Al // Нефтехимия. -2012.- Т. 52, - № 2.- С. 97-103.
- [17] Каратун О.Н. Влияние различных модификаторов на превращение фракции низкомолекулярных углеводородов // Химия и химическая технология. - 1999. – Т.42, вып.2. – С.69-73.
- [16] Восмерилов А.В., Ермаков А.Е., Восмерилов Л.Н., Федшак Т.А., Иванов Г.В. Превращение низших алканов в присутствии наночастиц металлов, нанесенных на цеолитную матрицу // Кинетика и катализ. - 2004. – Т.45, №2. – С.232-236.
- [18] Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Стабильность пентасилсодержащих катализаторов при ароматизации бутановой фракции // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - №2. - С. 32-33.
- [19] Козлов А.М., Худяков Д.С., Лapidус А.Л., Дергачев А.А. Ароматизация пропан бутановой фракции на пентасиле, модифицированном солями цинка. // Технология нефти и газа. - 2011. - №1. - С. 7-10.
- [20] Восмерикова Л.Н., Седой В.С., Восмерилов А.В. Ароматизация низших алканов в присутствии наночастиц циркония, нанесенных на цеолитную матрицу // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007. - №4. - С.20-23.

## REFERENCES

- [1] Dergachev A.A, Lapidus A.L. *D.I. Mendeleev Journal of Russ. chem.society*. **2005**, LII, 4., 15–21 ( in Russ.)
- [2] Echevskii G. *Oil-gas technology*. **2012**, 4, 92-96. ( in Russ.)
- [3] Akhmetov A.F. Karatun O.N. *Himia I tehnologia topliv I masel*, **2001**, 5, 33-36. (in Russ.)
- [4] Minachev Kh. M., Dergachev A.A. *Izvestia RAN*. **1998**, 6, 1071-1080. (in Russ.)
- [5] Lapidus A.L., Dergachev A.A, Kostina A.V., Silakova A.A. *Neftechimia*, **2008**, 48, 2, 83-86. (in Russ.)
- [6] Rasulov S.R., Mustafaev S.R., Makhmudova L.A. *Neftpererabotka i neftechimia*, **2012**, 2, 36-41. (in Russ.)
- [7] Lapidus A.L., Kozlov A.M., Khudyakov D.S., Dergachev A.A. *Gasochimia*, **2010**, 6, 16-18. (in Russ.)
- [8] Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoriev D.A., Mikhailov M.N., Kustov L.M., Alhimov S.A. *Uspehi chimii*, **2013**, 82, 567-585. (in Russ.)
- [9] Shiryazdanov R.R., Rahimov M.N., Mansurov I.S. *Neftechimia*, **2010**, 1, 32-35. (in Russ.)
- [10] Mustafaeva G.R., Salimova N.A., Rasulov S.R. *Neftpererabotka I neftechimia*, **2012**, 5, 36-38. (in Russ.)
- [11] Tuktin B., Zakumbaeva G.D., Smagulov R., Toktabaev N.F. *Nettepererabotka I neftechimia*, **2008**, 6, 35-37. (in Russ.)
- [12] Falkeevich G.S., Rostanin N.N., Vilenskii L.M., Inyayeva G.V., Nemira K.B., Nefedov B.K. *Catalysis in industry*, **2002**, 2, 44-50. (in Russ.)
- [13] Akhmetov A.F. Karatun O.N. *Neftpererabotka i neftechimia*, **2000**, 12, 28-34. (in Russ.)
- [14] Karatun O.N., Dorogochinskii A.Z. *Neftpererabotka i neftechimia*. 1999, 2, 27-30. (in Russ.)
- [15] Lapidus A.L., Krylova M.V., Maslov I.A., Mentiukov D.A.. *Neftechimia*, **2003**, 43, 1,38-41 (in Russ.).
- [16] Khasnova A.R, Zyadinov A., Salahov I.I., Kopylov A.Iu. *Neftechimia*, **2012**, 52, 2, 97-103. (in Russ.)
- [17] Karatun O.N. *Chemistry and Chemical technology*, **1999**, 42, 69-73. (in Russ.)
- [16] Vosmerikov A.V., Ermakov A.E, Vosmerikova L.N. Fedshak T.A., Ivanov G.V. *Kinetic and catalysis*, **2004**, 45, 2, 232-236. (in Russ.)
- [18] Akhmetov A.F., Karatun O.N. *Chemistry and technology of fuel and oils*, **2002**, 2, 32-33. (in Russ.)
- [19] Kozlov A.M., Khudyakov D.S., Dergachev A.A, Lapidus A.L. *Technology of petroleum and gas*, **2011**, 1, 7-10. (in Russ.)
- [20] Vosmerikova L.N., Sedoi V.S., Vosmerikov A.V. *Neftpererabotka i neftechimia*, **2007**, 4, 20-23. (in Russ.)



УДК 541.128.13; 665.644.26; 665.658.62

**Б.Т.Туктин<sup>1</sup>, Н.Н.Нұрғалиев<sup>1</sup>, Б.М.Бағашарова<sup>1</sup>, М.Т.Сулейменова<sup>2</sup>, Р.Х.Тургумбаева<sup>2</sup>**<sup>1</sup> АО Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан;<sup>2</sup> Казахский Национальный Педагогический Университет имени Абая, Алматы, Казахстан**ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВ КРЕКИНГА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Аннотация.** Проведены исследования процесса переработки серосодержащих пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах КПМ-16, КПМ-19 и КТМ-1. Изучено влияние технологических параметров на конверсию, выход ароматических углеводородов и селективность. Установлено, что при переработке легких углеводородов на этих катализаторах образуются ароматические соединения (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы), а в газовой фазе содержатся C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> углеводороды. С увеличением температуры от 400 до 600°C конверсия C<sub>4</sub> повышается 100%. Наибольший выход ароматических углеводородов на всех исследованных катализаторах достигает при 550-600°C.

Анализ полученных результатов показывает, что наибольший выход ароматических углеводородов при переработке пропан-пропиленовой фракции наблюдается на катализаторе КПМ-16: максимальное их количество образуется при 550°C и составляет 33,8%.

Состав продуктов переработки бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций показывает, что изученные катализаторы обладают полифункциональными свойствами: образование ароматических углеводородов происходит в одну стадию в результате протекания реакций крекинга, дегидрирования, олигомеризации, дегидроциклизации. Одновременно, в случае переработки серосодержащего сырья, происходит и сероочистка.

**Ключевые слова:** катализатор, ароматические соединения, цеолит, пропан-пропиленовая фракция, бутан-бутиленовая фракция.

МАЗМУНЫ

Утельбаев В.Т., Токтасын Р., Мишель О. де Соуза, Мырзаханов М. Ru - Co отырғызылған қабаттанған құрылымды саз балшықты катализаторларда Бутан-бутилен фракциясын зерттеу.....	5
Бұрашева Г.Ш., Айша Х.А., Умбетова А.К., Халменова З.Б., Нуртазина А.Н. Satureja amani өсімдігінің липофильді құрамдары.....	12
Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Дудкина А.А. Көмірдің гидроксилденген туындылардың синтезі.....	18
Чопабаева Н.Н. Молибден иондарын Лигнин негізіндегі ионалмастырғыштармен сорбциялау.....	22
Оспанова А.Қ., Везенцев А.И., Попов М.В., Максатова А.М., Жумат А., Савденбекова Б.Е., Абишева Ж., Карл Ө. Диатомит негізінде каталитикалық және сорбционды қасиетке ие кеуекті құрылымдар алу.....	29
Азат С., Сартова Ж.Е., Мансуров З.А., Whitby R.L.D. Күріш қауызының күлін кремний диоксиді нанобөлшектері өндірісінің альтернативті көзі ретінде қолдану.....	38
Темиргалиева Т.С., Нәжиқызы М., Нұрғайын А., Рахметуллина А., Динистанова Б., Мансуров З.А. Көпқабатты көміртекті нанотүтікшелерді CVD әдісімен синтездеу және оларды функционализациялау.....	44
Жақытова А.Н., Свицерский А.К., Евсеева Е.Ю., Сейтханова А.К., Мулдахметов М.З. Жылу агрегаттарын футерлеуге тиімді отқа төзімді магнезиалсиликаты.....	51
Баязитова М.М., Байгазиева Г.И., Меледина Т.В. Қазақстанда аудандастырылған тритикале астығын ұйттау процесінде азотты заттардың өзгеруі.....	57
Дюсебаева М.А., Ахмедова Ш. С. 2-морфолиноэтанолдың және оның туындыларының синтезі.....	63
Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Карилхан А.К. Күйдірілген жыныстың беттік ауданын электрохимиялық активтендіру және гумин қышқылдарының хлортуындыларын енгізу.....	68
Сарбаева Г.Т., Баешов Ә.Б., Матенова М.М., Сарбаева Қ.Т., Абдувалиева У.А., Тулешова Э.Ж. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған таллий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісіндегі еруі.....	73
Такибаева А.Т., Ибраев М.К., Рахимберлинова Ж.Б., Кабиева С.К., Балпанова Н.Ж., Акимбекова Б. β-пропион қышқылының винилоксиэтиламидтерінің синтезі мен құрылысының зерттеуі.....	79
Пустовалов И.А., Мансуров З.А., Тулепов М.И., Алиев Е.Т., Аleshкова С.В., Байсейтов Д., Габдрашева Ш.Е., Елемесова Ж.К., Руки Шен. Аммоний нитраты негізіндегі өнеркәсіптік жарылғыш құрамдардың сәйкестендірудің қазіргі мәселелері.....	83
Восмеригов А. В., Туктин Б. Т., Восмеригова Л. Н., Нурғалиев Н. Н., Коробицына Л. Л. Модифицирленген цеолитқұрамды катализаторда газтәріздес көмірсутектердің өзгеріске ұшырауы.....	91
Бектұрғанова А.Ж., Сағынтаева Ж.И., Рүстембеков К.Т., Қасенова Ш.Б., Қасенов Б.Қ., Стоев М. Жаңа La <sub>2</sub> MnTeO <sub>7</sub> (M – Mg, Ca, Sr, Ba) никелит-теллурииттердің синтезі және оларды рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу.....	99
Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Молдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсекенов А.М., Богжанова Ж.К. Әр түрлі факторлардың біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизация үрдісіне әсері.....	103
Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Молдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсекенов А.М. Композитті катализаторлар қатысында антраценнің гидрлеуі.....	110
Қасенов Б.Қ., Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Қуанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. LnMe <sup>1</sup> FeCrMnO <sub>6,5</sub> және LnMe <sup>II</sup> <sub>0,5</sub> FeCrMnO <sub>6,5</sub> (Ln – La, Nd; Me <sup>1</sup> – Li, Na, K; Me <sup>II</sup> – Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды ферро-хромо-манганиттердің стандартты термодинамикалық функцияларын бағалау.....	118
Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Қуанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. Жаңа NdMe <sup>II</sup> <sub>2</sub> ZnMnO <sub>6</sub> (Me <sup>II</sup> – Mg, Ca, Sr, Ba) Цинкат-манганиттер, оларды рентгенографиялық және ик-спектроскопиялық тұрғыдан зерттеу.....	125
Пірәлиев Қ.Ж., Ысқақова Т.Қ., Малмакова А.Е., Сейлханов Т.М. 3-(3-Изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)этил]-3,7-диазабиперидин[3.3.1]нонан-9-он және оның туындыларының синтезі.....	131
Сасықова Л.Р., Отжан У.Н., Курманситова А.К., Серікқанов А.Ә., Жумаканова А.С., Кенжебеков А.С. Қазақстандағы химияны оқыту. Жоғары оқу орындарының ғылыми орталықтармен байланысы - еліміздің сәтті кадрларын даярлау негізі.....	141
Сасықова Л.Р., Отжан У.Н., Курманситова А.К., Серікқанов А.Ә., Әубәкіров Е.А., Жумаканова А.С., Кенжебеков А.С. Ароматты нитроқосылыстарды сұйық күйде салыстырмалы гидрлеу.....	147
Сасықова Л.Р., Әубәкіров Е.А., Сабитова И.Ж., Налибаева А.М., Жігербаева Г.Н., Таשמұхамбетова Ж.Х. Автокөліктен шығарылатын газдарды залалсыздандыру үшін бағалы және бағалы емес металдар негізінде тиімді катализаторларды синтездеу.....	157
Туктин Б.Т., Нұрғалиев Н.Н., Бағашарова Б.М., Сулейменова М.Т., Тургумбаева Р.Х. Крекинг газдарын модифицирленген цеолитқұрамды катализаторларда өңдеу.....	166

## СОДЕРЖАНИЕ

Утельбаев В.Т., Токтасын Р., Мишеле О. де Соуза, Мырзаханов М. Изучение Бутан-бутиленовой фракции на Ru-Co нанесенных пилларированных глинистых катализаторах.....	5
Нуртазина А.Н., Халменова З.Б., Умбетова А.К., Бурашева Г.Ш., Айша Х.А. Липофильные компоненты saturajaamani.....	12
Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Дудкина А.А. Синтез гидроксированных производных углей.....	18
Чопабаева Н.Н. Сорбция ионов молибдена ионитами на основе Лигнина.....	22
Оспанова А.К., Везенцев А.И., Попов М.В., Максатова А.М., Жумат А., Савденбекова Б.Е., Абишева Ж., Карл О. Получение пористой платформы на основе диатомита с каталитическими и сорбционными свойствами.....	29
Азат С., Сартова Ж.Е., Мансуров З.А., Whitby R.L.D. Использование золы рисовой шелухи в качестве альтернативного источника в производстве наночастиц диоксида кремния.....	38
Темиргалиева Т.С., Нажипкызы М., Нургайын А., Рахметуллина А., Динистанова Б., Мансуров З.А. Синтез многостенных углеродных нанотрубок методом CVD и их функционализация.....	44
Жакупова А.Н., Свицерский А.К., Евсеева Е.Ю., Сейтханова А.К., Мулдахметов М.З. Износоустойчивый магнезиальносиликатный огнеупор для футеровки тепловых агрегатов.....	51
Баязитова М.М., Байгазиева Г.И., Меледина Т.В. Изменение азотистых веществ в процессе солодоращения зерна тритикале, районированных в республике Казахстан.....	57
Дюсебаева И.А., Ахмедова Ш.С. Синтез 2-морфолиноэтанола и его производных.....	63
Рахимберлинова Ж.Б., Такибаева А.Т., Мустафина Г.А., Кабиева С.К., Карилхан А.К. Электрохимическая активация поверхности горелой породы и прививка хлорпроизводных гуминовых кислот.....	68
Сарбаева Г.Т., Баешов А.Б., Матенова М.М., Сарбаева К.Т., Абдувалиева У.А., Тулешова Э.Ж. Растворение таллиевых электродов в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током.....	73
Такибаева А.Т., Ибраев М.К., Рахимберлинова Ж.Б., Кабиева С.К., Балпанова Н.Ж., Акимбекова Б. Синтез и изучения строения винилоксиэтиламинов $\beta$ -пропионовокислоты.....	79
Пустовалов И.А., Мансуров З.А., Тулепов М.И., Алиев Е.Т., Алешкова С.В., Байсеитов Д.А., Габдрашева Ш.Е., Елемесова Ж.К., Руки Шен. Современные проблемы идентификации промышленных взрывчатых составов на основе нитрата аммония.....	83
Восмериков А. В., Туктин Б. Т., Восмерикова Л. Н., Нургалиев Н. Н., Коробицына Л. Л. Превращение газообразных углеводородов на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.....	91
Бектурганова А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Рустембеков К.Т., Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Стоев М. Синтез и рентгенографическое исследование новых никелито-теллуридов $La_2MnNiTeO_7$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba).....	99
Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсеменов А.М., Богжанова Ж.К. Влияние различных факторов на процесс гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы.....	103
Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсеменов А.М. Гидрирование антрацена в присутствии композитных катализаторов.....	110
Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. Оценка стандартных термодинамических функций ферро-хром-манганитов составов $LnMe^I FeCrMnO_{6,5}$ и $LnMe^{II}_{0,5} FeCrMnO_{6,5}$ (Ln – La, Nd; $Me^I$ – Li, Na, K; $Me^{II}$ – Mg, Ca, Sr, Ba).....	118
Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е., Исабаева М.А. Новые цинкато-манганиты $NdMe^{II}_2 ZnMnO_6$ ( $Me^{II}$ – Mg, Ca, Sr, Ba) и их рентгенографическое и спектроскопическое исследование.....	125
Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Малмакова А.Е., Сейлханов Т.М. Синтез 3-(3-изопропоксипропил)-7-[2-(3-метоксифенил)-этил]-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-9-она и его производных.....	131
Сасыкова Л.Р., Отжан У.Н., Курманситова А.К., Серикканов А.А., Жумаканова А.С., Кенжебеков А.С. Обучение химии в Казахстане. Связь вузов с научными центрами страны - основа успешной подготовки кадров.....	141
Сасыкова Л.Р., Отжан У.Н., Курманситова А.К., Серикканов А.А., Аубакиров Е.А., Жумаканова А.С., Кенжебеков А.С. Сравнительное гидрирование ароматических нитросоединений в жидкой фазе.....	147
Сасыкова Л.Р., Аубакиров Е.А., Сабитова И.Ж., Налибаева А.М., Жигербаева Г.Н., Таимухамбетова Ж.Х. Синтез эффективных катализаторов на основе благородных и неблагородных металлов для обезвреживания выхлопных газов автотранспорта.....	157
Туктин Б.Т., Нургалиев Н.Н., Багашарова Б.М., Сулейменова М.Т., Тургумбаева Р.Х. Переработка газов крекинга на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.....	166

CONTENTS

<i>Utelbaev B.T., Toktassyn R., Michele O. de Souza, Myrzahanov M.</i> Study of the butane-butylene fraction on modified Ru-Co supported clay catalysts.....	5
<i>Nurtazina A.N., Halmenova Z.B., Umbetova A.K., Buresheva G.Sh., Aisa H.A.</i> Lipophilic components of satureja amani.....	12
<i>Rakhimberlinova Zh.B., Takibayeva A.T., Mustafina G.A., Kabieva S.K., Dudkina A.A.</i> Synthesis of derivatives of coal hydroxylated.....	18
<i>Chopabayeva N.N.</i> Sorption of molybdenum ions by Lignin ion-exchangers.....	22
<i>Ospanova A.K., Vezentsev A.I., Popov M.V., Maksatova A.M., Zhumat A., Savdenbekova B.E., Abisheva Zh., Karl O.</i> Obtaining of porous platform on the basis of diatomite with catalytic and sorption properties.....	29
<i>Azat S., Sartova Zh.Ye., Mansurov Z.A., Whitby R.L.D.</i> Utilization of rice husk ash as an alternative source for the production silica nanoparticles.....	38
<i>Temirgaliyeva T.S., Nazhipkyzy M., Nurgain A., Rahmetullina A., Dinistanova B., Mansurov Z.A.</i> Synthesis of multiwalled carbon nanotubes by CVD and their functionalization.....	44
<i>Zhakupova A.N., Sviderskiy A.K., Yevseyeva Y., Seitkhanova A.K., Muldakhmetov M.Z.</i> Magnetolectricity wear resistant refractory for lining thermal units.....	51
<i>Bayazitova M.M., Baigazyieva G.I., Meledina T.V.</i> Changing of the nitrogenous substances of triticale grain, zoned in republic of Kazakhstan.....	57
<i>Dyusebaeva M.A., Akhmedova Sh.S.</i> Synthesis of 2-morpholinoethanol and its derivatives.....	63
<i>Rakhimberlinova Zh.B., Takibayeva A.T., Mustafina G.A., Kabieva S.K., Karilkhan A.K.</i> Electrochemical activation of the surface burnt rocks and inoculation of chlorderivative humic acids.....	68
<i>Sarbayeva G.T., Bayeshov A.B., Matenova M.M., Sarbayeva K.T., Abduvaliyeva U.A., Tuleshova E.Zh.</i> Dissolution of thallium electrodes in hydrochloric acid solution at polarization industrial alternating current.....	73
<i>Takibayeva A.T., Ibraev M.K., Rakhimberlinova Zh.B., Kabieva S.K., Balpanova N.Zh., Akimbekova B.</i> Synthesis and study of structure of vinyloxyethylamides of the $\beta$ -propionic acid.....	79
<i>Pustovalov I.A., Mansurov Z.A., Tulepov M.I., Aliev Y.T., Aleshkova S.V., Baiseitov D.A., Gabdrasheva SH.E., Yelemessova ZH.K., Shen Ruiqi.</i> Modern problems of identification of industrial explosive composition based on ammonium nitrate.....	83
<i>Vosmerikov A.V., Tukhtin B.T., Vosmerikova L. N., Nurgaliyev N.N., Korobitcyna L.L.</i> Conversion of gaseous hydrocarbons over modified zeolite catalyst.....	91
<i>Bekturganova A.Z., Sagintaeva Zh.I., Rustembekov K.T., Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Stoev M.</i> New $\text{La}_2\text{MnTeO}_7$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) synthesis and their x-ray studies.....	99
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M., Bogzhanova Zh.K.</i> Various factors influencing the process hydrogenation of primary coal tar fractions.....	103
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Meyramov M.G., Ordabaeva A.T., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M.</i> Hydrogenation of anthracene in the presence composite catalysts.....	110
<i>Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Kuanyshbekov E.E., Isabaeva M.A.</i> Evaluation standard thermodynamic functions ferro-chrome-manganite $\text{LnMe}^{\text{I}}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ and $\text{LnMe}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (Ln – La, Nd; $\text{Me}^{\text{I}}$ – Li, Na, K; $\text{Me}^{\text{II}}$ – Mg, Ca, Sr, Ba).....	118
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.b., Sagintaeva Zh.I., Turtubaeva M.O., Kuanyshbekov E.E., Isabaeva M.A.</i> New zincate-manganites $\text{NdMe}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ( $\text{Me}^{\text{II}}$ – Mg, Ca, Sr, Ba) and their x-ray and ir- spectroscopy studies.....	125
<i>Praliyev K.Dh., Iskakova T.K., Malmakova A.Ye., Seilkhanov T.M.</i> Synthesis of 3-(3-isopropoxipropyl)-7-[2-(3-methoxyphenyl)ethyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one and its derivatives.....	131
<i>Sassykova L.R., Otzhan U.N., Kurmansitova A.K., Serikkanov A.A., Zhumakanova A.S., Kenzhebekov A.S.</i> Chemistry training in Kazakhstan. Connection of universities with scientific centers - the basis of successful personnel training.....	141
<i>Sassykova L.R., Otzhan U.N., Kurmansitova A.K., Serikkanov A.A., Aubakirov Y.A., Zhumakanova A.S., Kenzhebekov A.S.</i> Comparative hydrogenation of aromatic nitrocompounds in liquid phase.....	147
<i>Sassykova L.R., Aubakirov Y.A., Sabitova I.Zh., Nalibayeva A.M., Zhigerbaeva G.N., Tashmukhambetova Zh.Kh.</i> Synthesis of effective catalysts on the base of noble and base metals for neutralization of vehicle exhaust gases.....	157
<i>Tukhtin B.T., Nurgaliyev N.N., Bagasharova B.M., Suleimenova M.T., Turgumbayeva R.Kh.</i> The processing of cracking gases over the modified zeolite catalysts.....	166

## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации  
в журнале смотреть на сайте:

[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

**ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)**

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев, Д. С. Аленов*  
Верстка на компьютере *А. М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 15.04.2017.  
Формат 60x88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
11 п.л. Тираж 300. Заказ 2.

---

*Национальная академия наук РК*  
*050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19*