

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**

3 (423)

МАМЫР – МАУСЫМ 2017 Ж.

МАЙ – ИЮНЬ 2017 г.

MAY – JUNE 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

© 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

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

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 3, Number 423 (2017), 5 – 12

UDC 547-386

A. Tukibayeva ¹, Ł. Tabisz ², B. Łęska ², N. Abylkasymov ², S. Saparbayeva ³¹M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent, Kazakhstan;²Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland;³Academic Innovation University, *Shymkent, Kazakhstan***RESEARCH OF SYNTHESIS OF NOVEL DIPODAL SYSTEMS CONTAINING CONJUGATED PYRIDINIUM – IMINE MOTIFS**

Abstract. In this paper the results of the investigation of **novel dipodal systems containing conjugated pyridinium – imine motifs are given.** Comparison of the 3-dimensional structure and ¹H NMR spectra of organosilicon (podand 1) and purely organic (podand 2) dipodal bromide salts derived from 3-pyridinecarboxaldehyde and quaternized using benzyl bromide are given. The results of NMR spectroscopic and ESI-MS analysis confirm the composition and portion of target compounds.

Despite this fact, characterization by means of NMR techniques was impossible due to the multitude of signals present. In all cases, although siloxane dipodands were found to be somewhat more susceptible to degradation, they offer a wider assortment of compatible solvents and have better solubilities overall. All compounds are potent allergens and should be handled with gloves.

Key words: supramolecular chemistry, podands, complexes, **dipodal system**, NMR measurements.

Introduction

Both the fields of supramolecular chemistry and hybrid material science are relatively young disciplines, or rather unexplored until a few decades ago, but now a field of fierce competition and breaking ground for scientific novelty with new approaches and discoveries being published every week in some of the best international journals. Navigating each of those subjects requires vast interdisciplinary knowledge base, qualified staff and specific equipment.

Supramolecular science has become one of the more prominent research fields in the last few decades [1-3]. Partially due to the broad spectrum of problems that can be explained, or at least discussed from a supramolecular point of view, and partially because of the apparent shift of interest towards green processes, biocompatibility and the important subject of biomimetics [4], the chemistry of non-covalent interactions is now regarded as significant as the classical chemistry of the covalent bond.

Podands are a family of molecular receptors from the latter side of that spectrum; they encompass the simple ethylenediamine bidendate ligand as well as diethylene triamine pentaacetic acid. Lacking a rigid structure of a macrocycle, they cannot discriminate between guests of different sizes to such extent as crown ethers; synthetically they are however less demanding and offer the possibility of a non-symmetrical design [5]. As the prerequisite for industrial implementation is economic viability, the search for effective, but simple podand receptors for macro-scale applications proceeds in parallel to the development of somewhat more sophisticated systems designed for more specialized uses.

One way to force preorganization in a podal host is to introduce bulky substituents and double- or triple-bonded fragments in its structure, which hinder the rotation of podand's arms [6-8]. Alternatively,

because of their relative simplicity and flexibility, podal hosts can form supramolecular architectures of higher order, in some cases even non-covalently bound cage-like structures that form complexes with guests in a concerted manner [9-11]. The third possibility is to combine a flexible organic ligand with a highly rigid matrix. This can be either an organic, cross-linked polymer [12,13], metal sheets and particles [14,15] or an inorganic, porous material, such as zeolite [16], carbon [17] or silica [18,19]. These two interdisciplinary fields - supramolecular and material sciences - are being actively employed in creating new receptor-functionalized hybrid materials, usable in sensing and solid-phase extraction.

Anions are presented in many biological processes and chemicals, medicine and environmental protection. Receptors anionic molecules can be positively charged or neutral molecules capable of binding anion. There are two main groups of synthetic receptor anionic receptors: the positively charged, and that bind anions through electrostatic interaction of the ammonium groups or guanidine (also can bind via hydrogen bonding) and receptors electrically neutral, that bind anions, mainly by hydrogen bonding, the donor can be an amide group, urea, thiourea and the -NH group of the pyrrole ring. Binding different anions commonly used bio- and chemosensors usually accompanied by a change of color or fluorescence of the analyte at millimolar to nanomolar concentrations. To develop a strategy for the synthesis of molecular receptors capable of binding anions is not an easy task, but allows to obtain molecular receptor molecules with specific characteristics and abilities (ie. the host molecules) to selectively recognize molecules complexed (ie. guests). Most of supramolecular chemistry research is focusing on the development of bio- or chemosensors. The novelty anionic receptors that play an important role in increasing the dissociation of the lithium salt in high-voltage, high-energy lithium ion batteries or anionic receptors used as additives in the electrolyte solvents such as dimethyl carbonate (DMC) and propylene carbonate (PC), solubilizing agents, lithium fluoride or lithium oxide (Li_2O , Li_2O_2) and help maintain the stable solid electrolytic interface on the electrode surfaces [20]. The structure of synthesized experiment quaternary salts can distinguish specific binding $\text{CH} = \text{N}^-$.

Containing compounds, azomethine ($-\text{CH} = \text{N}-$), known as Schiff bases, they are prepared by condensing the primary amine with a carbonyl compound. They were first described by Hugo Schiff [21] in 1864, and from the name which later adopted the name. These compounds are colored yellow, orange or red, generally easy to obtain in the crystalline form.

The general formula is as follows: $\text{R}_3\text{R}_2\text{C} = \text{NR}_1$, wherein the substituents R_2 and R_3 may be alkyl, aryl, heterocyclic, hydrogen or a metal (typically silicon, aluminum, boron or tin) [21]. The Schiff bases derived from aliphatic carbonyl compounds are relatively unstable and easily polymerized, and Schiff bases synthesized from aromatic carbonyl compounds are more stable because of having a conjugated double bond system. Due to the existence of free electron pair orbital, azomethine nitrogen atom of sp^2 hybridized, these compounds have a particularly important chemical and biological properties [22]. The N-substituted imine is one of the most common ligand coordination chemistry. Di-, tri- or tetra-macrocyclic ligands of the structure or chain capable of forming highly stable complexes with transition metals are used as chiral catalysts for organic reactions, ie. Asymmetric synthesis or oxidation reactions or polymerization also have interesting magnetic properties. [23-25] The metal complexes of Schiff bases are an important class of compounds in the field of medicine and pharmacy due to the broad spectrum of biological activity, including antibacterial, herbicides, anti-fungal and anti-tumor effect [26]. Have a wide range of applications in the preparation of consumer identification, detection and determination of aldehydes and ketones, purification and amino carbonyl groups and protection of the complex and sensitive reactions. They also represent the fundamental units of certain dyes [23].

Quaternary pyridinium salts and their derivatives are an important and thoroughly researched group of products of the chemical industry. The possibility to generate the desired physical and chemical properties of a molecule by attaching a suitable substituent is used on both laboratory and industrial scale. This work discusses the characteristics of a few novel potential anion receptors, in dependence on their structure. For this purpose a synthetic strategy for the quaternization of pyridines-Schiff bases with alkyl halides was developed. Spectral analyses were performed, and the changes in respective chemical shifts of the signals between substrates and obtained products as well as between the products with different substituents were characterized.

In previously works we have established that a novel siloxane dipodand, *1,3-bis-(3-guanidylpropyl)-tetramethyldisiloxane*, can be effectively used to precipitate nitrate ions from aqueous solutions. The

obtained salt has remarkably different properties from the original hydrochloride, which suggests a supramolecular arrangement of the ions into a larger aggregate than derived from simple stoichiometric formula [27-28]. In adherence to the original plan, we have decided to focus on similar compounds in the project's second year, and establish whether these properties are shared by dipodands with and without siloxane backbone, and more elaborate functional arms, originating from biogenic compounds (e.g. amino acids) [29-31].

Experimental

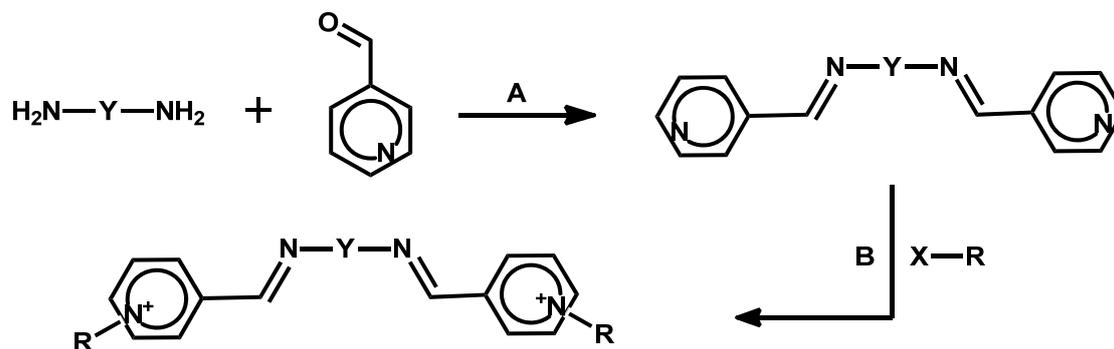
A. In a 10 mL reactor vessel 5 mmol of diamine, 3 mL of anhydrous ethanol and 10 mmol of freshly distilled pyridinecarboxaldehyde are mixed and stirred until one homogenous layer forms (this step is fairly exothermic). The vessel is then irradiated in a microwave reactor (CEM Discover®) using a three-step programme to avoid overheating: 50°C, 30 s; 75°C, 30 s; 100°C, 10 min (for disiloxane diamine) or 15 min (for hexamethylenediamine). Afterwards the solution is poured into a 25 mL round-bottom flask and evaporated under reduced pressure to a constant mass; the liquid solidifies on repeated cooling and warming to an off-white solid. It can be recrystallized (large, white needles) from petroleum ether (temperatures of around -25°C are needed to obtain higher yields).

B. In a 10 mL round-bottom flask 0.5 mmol of bis-pyridine Schiff base and 1 mmol of halide are dissolved in 2.5 mL of dried THF. The flask is filled with argon, sealed and stored at room temperature and in darkness. After 1-2 days, when the amount of precipitate or residue stops to accumulate, the product is either quickly filtered (powder), washed with diethyl ether twice and immediately returned to the flask, or the remaining THF is decanted and the residue is washed in the flask (using an ultrasonic bath) with diethyl ether twice. Afterwards the product is evaporated under reduced pressure and lyophilized, if needed, to constant mass. In some cases, a fair amount of product can be obtained from supernatant after mixing with diethyl ether.

NMR measurements. The NMR spectra were recorded in CD₃CN using a Varian Gemini 300 MHz spectrometer. All spectra were locked to deuterium resonance of CD₃CN. The error in parts per million values was 0.01. All ¹H NMR measurements were carried out at the operating frequency 600 MHz; T ¼ 293.0 K and TMS as the internal standard. No window function or zero filling was used. Digital resolution was 0.2 Hz/point. ¹³C NMR spectra were recorded at the operating frequency 75.454 MHz; pw ¼ 608; sw¼ 19,000 Hz; at ¼ 1.8 s; d1 ¼ 1.0 s; T ¼ 293.0 K and TMS as the internal standard. Line broadening parameters were 0.5 or 1 Hz.

Results and discussion

We received 16 new compounds, according to Scheme 1 (and Table 1)



Scheme 1 - General scheme of synthesis

A – EtOH 1mL/mmol, MW, 100C, 10-15min

B – THF 1.5mL/mmol, RT, 1-2 days

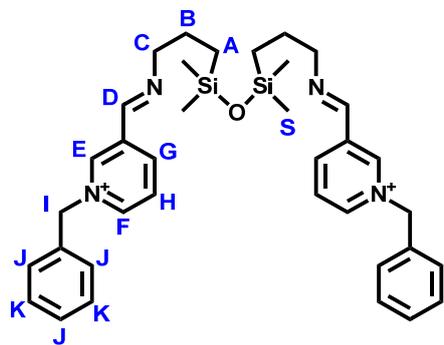
Table 1 – Characteristics of synthesized compounds

Y	Compound			Yield	Stability	Form	Color
	Pyridine isomer	X	R				
1	2	3	4	5	6	7	8
-(CH ₂) ₆ -	3	I	-CH ₃	85%	H	powder	yellow
-(CH ₂) ₆ -	3	Br	-Bn	73%	M	waxy solid	light brown
-(CH ₂) ₆ -	3	Br	-AcOMe	~30%, P	-	-	*dark orange
-(CH ₂) ₆ -	3	Br	-Bzh	-	-	-	-
-(CH ₂) ₆ -	4	I	-CH ₃	87%	M	powder	bright yellow
-(CH ₂) ₆ -	4	Br	-Bn	65%	L	low-melting solid	brown
-(CH ₂) ₆ -	4	Br	-AcOMe	P	-	-	*dark red
-(CH ₂) ₆ -	4	Br	-Bzh	P	-	-	*red
-(CH ₂) ₃ -Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -	3	I	-CH ₃	69%	M	hard foam	orange
-(CH ₂) ₃ -Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -	3	Br	-Bn	66%	L	waxy foam	brown
-(CH ₂) ₃ -Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -	3	Br	-AcOMe	P	-	-	*red
-(CH ₂) ₃ -Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -	3	Br	-Bzh	P	-	-	*dark orange
-(CH ₂) ₃ -Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -	4	I	-CH ₃	71%	M	hard foam	dark yellow
-(CH ₂) ₃ -Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -	4	Br	-Bn	70%	L	waxy foam	brownish-red
-(CH ₂) ₃ -Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -	4	Br	-AcOMe	P	-	-	*brownish-red
-(CH ₂) ₃ -Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ -	4	Br	-Bzh	P	-	-	*dark red

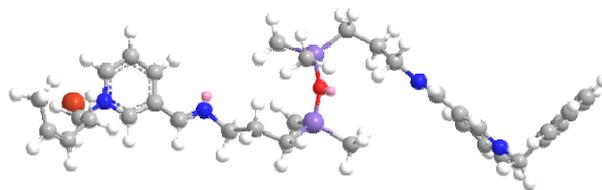
P – polymerisation products dominating, disappearance of imine 1H NMR signals; H – high; weakly hygroscopic, slowly decomposes by hydrolysis; M – medium; medium hydrolysis speed, some decomposition on dry air (redox-based); L – low; fast hydrolysis speed, fast decomposition even when stored under inert gas when not refrigerated and/or exposed to light.

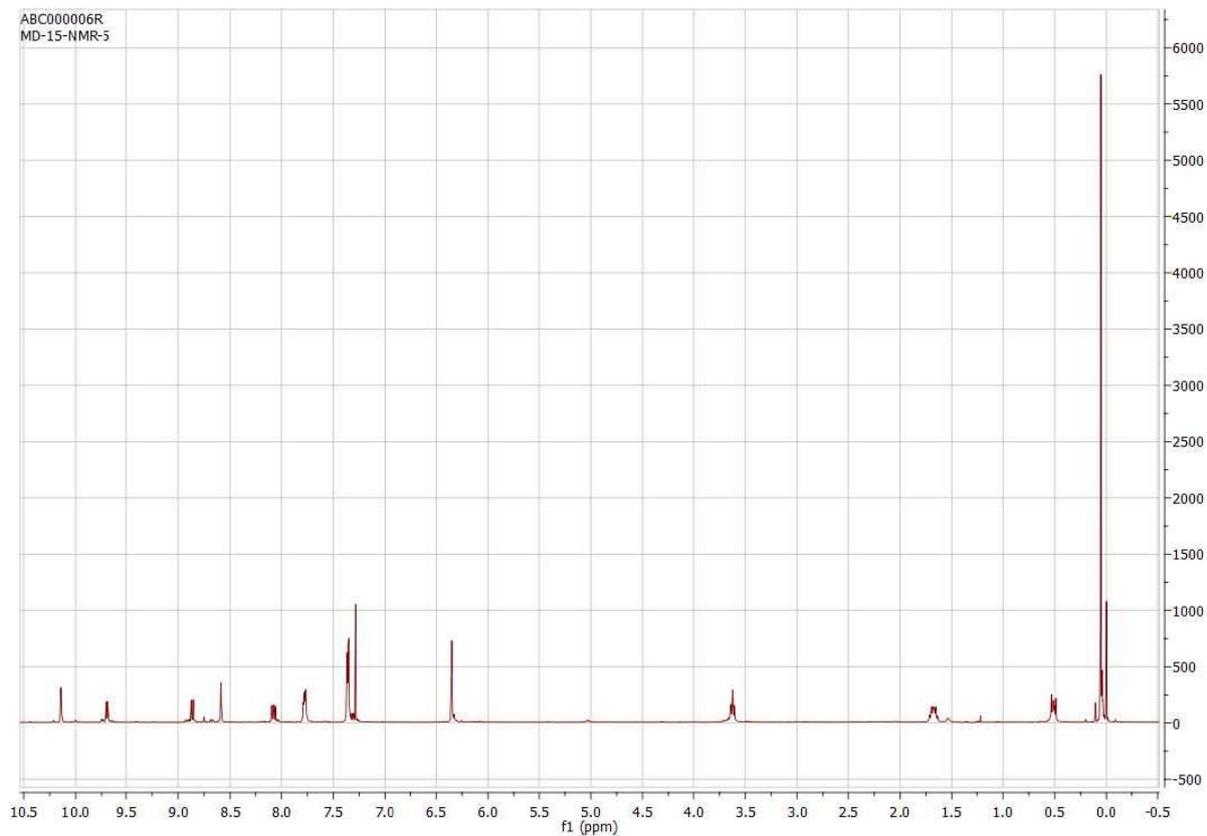
* - denotes the color of polymerized, high-weight products

Comparison of the 3-dimensional structure and ¹H NMR spectra of organosilicon (podand 1) and purely organic (podand 2) dipodal bromide salts derived from 3-pyridinecarboxaldehyde and quaternized using benzyl bromide is shown below (Figures 1-3):



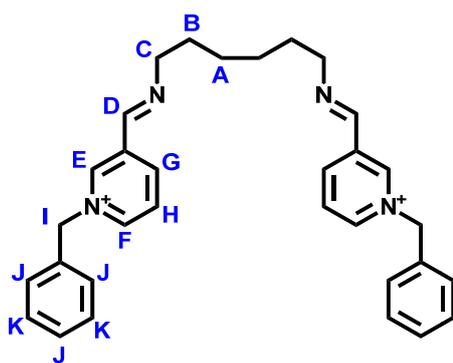
(podand 1)



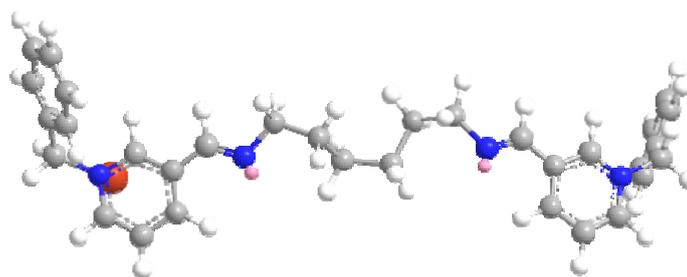


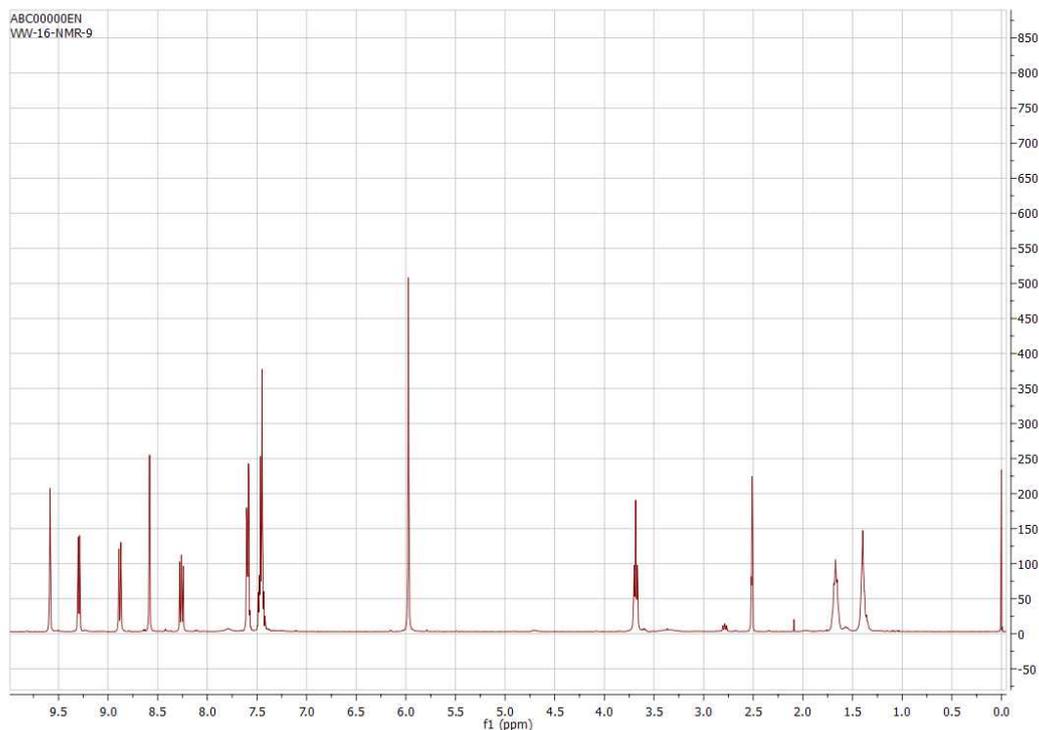
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ =0.05 (s, 12H, S); 0.51 (m, 4H, A); 1.68 (m, 4H, B); 3.62 (t, J = 6.6 Hz, 4H, C); 6.35 (s, 4H, I); 7.37 (m, 6H, J); 7.77 (m, 4H, K); 8.08 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 2H, H); 8.59 (s, 2H, D); 8.87 (dt, J = 8.1, 6.1 Hz, 2H, G); 9.68 (dt, J = 6.0, 1.2 Hz, 2H, F); 10.14 (s, 2H, E)

Figure 1 - ^1H NMR spectra of purely organic (podand 1) dipodal bromide salts



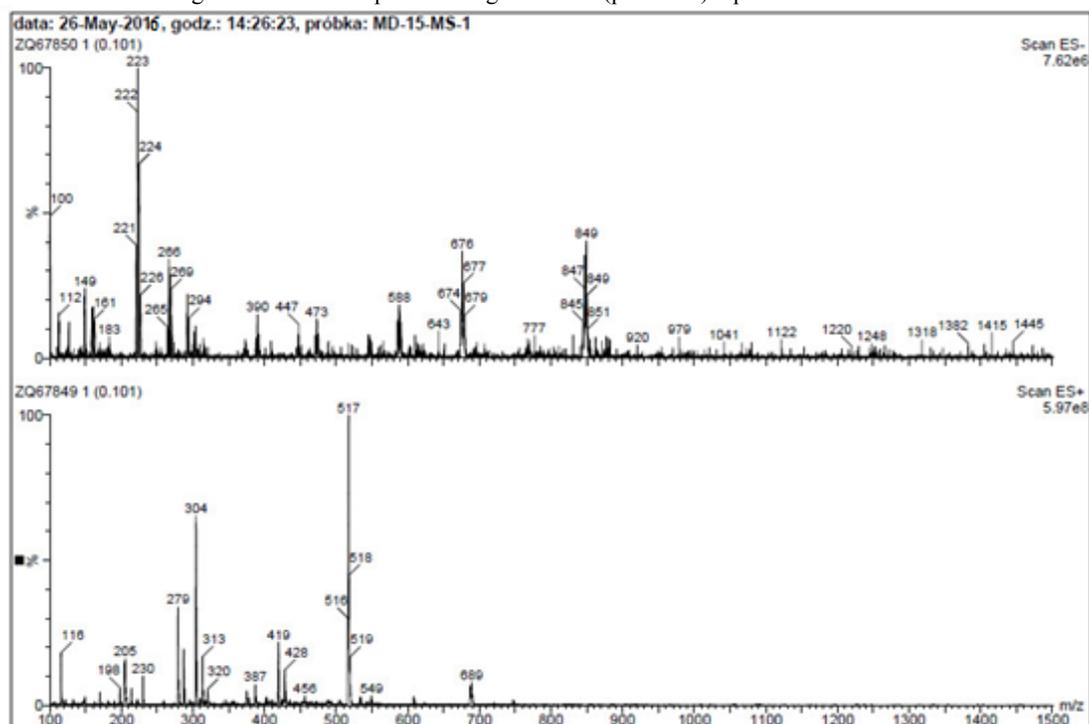
(podand 2)





^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ =1.40 (m, 4H, A); 1.67 (m, 4H, B); 3.68 (t, J = 6.5 Hz, 4H, C); 5.97 (s, 4H, I); 7.41-7.53 (m, 6H, J); 7.56-7.63 (m, 4H, K); 8.26 (dd, J = 8.0, 6.1 Hz, 2H, H); 8.58 (s, 2H, D); 8.88 (dt, J = 8.1, 1.3 Hz, 2H, G); 9.29 (dd, J = 6.1, 1.2 Hz, 2H, F); 9.59 (s, 2H, E)

Figure 2 - ^1H NMR spectra of organosilicon (podand 2) dipodal bromide salts



MS (ESI): m/z = 304 [M^{2+}] $^{2+}$; 687/689 [$\text{M}^{2+} + \text{Br}^-$] $^+$; 847/849/851 [$\text{M}^{2+} + 3\text{Br}^-$]

Figure 3 – Results of comparison of the 3-dimensional structure

Conclusion

1. Dipodal Schiff bases readily form complexes with transition metals (copper, zinc, silver, cadmium). These complexes are polymeric in nature and poorly soluble; in some cases more than one product is possible, depending on stoichiometry. Siloxane complexes display much higher solubilities (best in medium-polarity solvents, e.g. ethanol, acetone).

2. Zinc complexes are the most stable and do not react with halides as free pyridines do. Silver complexes, though near-insoluble, react fast, but produce only polymeric products lacking the imine moiety, even with reagents that normally form stable or semi-stable salts.

3. It appears that the more nucleophilic the α carbon next to pyridinium nitrogen, the less stable the compound. This in turn suggests that the decomposition is started with the appearance of ylide species.

4. Susceptibility to nucleophilic attack by the ylide species can be the reason for apparent lower stability of siloxane analogues.

5. All of the polymerization, complex products were uniquely soluble in DMSO. Despite this fact, characterization by means of NMR techniques was impossible due to the multitude of signals present.

6. In all cases, although siloxane dipodands were found to be somewhat more susceptible to degradation, they offer a wider assortment of compatible solvents and have better solubilities overall.

7. All compounds are potent allergens and should be handled with gloves. Despite being non-volatile themselves, volatile solvents have the potential to transfer them onto skin (e.g. when heated near boiling point, allowed to creep out of the vessel or shaken, producing a mist)

Acknowledgements

Authors thanks the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan for financial support under Grant No 339-34 from 13.05.2016.

REFERENCES

- [1] Tabisz L., Pankiewicz R., Rozwadowski Z., Boguslaw L., *Tetrahedron*, **2015**, 71, 2267-2272 (in Eng.)
- [2] Elemans J. A. A. W., Rowan A. E., Nolte R. J. M., *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2661-2670 (in Eng.)
- [3] Lehn J. M., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 151-160 (in Eng.)
- [4] Masselter, T.; Barthlott, W. and others. In *Biomimetics: Nature-based Innovation*; Bar-Cohen, Y., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, **2012**; pp 377-431 (in Eng.)
- [5] Swinburne A.N., Steed J.W. In *Supramolecular Chemistry: from Molecules to Nanomaterials*; Steed, J. W., Gale, P. A., Eds.; Wiley: Chichester, Great Britain, **2012**; Vol. 3, 1001-1044 (in Eng.)
- [6] Woiczehowski-Pop A., Dobra I. L., Roiban G. D., Terec A., Grosu, I. *Synth. Commun.* 2012, 42, pp.3579-3588 (in Eng.)
- [7] Kumar A., Pandey, P. S. *Org. Lett.*, **2008**, 10, 165-168 (in Eng.)
- [8] Pospieszny T. Koenig, H., Kowalczyk I., Brycki B., *Molecules*, **2014**, 19, 2557-2570 (in Eng.)
- [9] Uzarevic K., Dilovic I., Bregovic N., Tomisic V., Matkovic-Calogovic D., Cindric M. *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 10889-10897 (in Eng.)
- [10] Clever H. G., Tashiro S., Shionoya M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 7010-7012 (in Eng.)
- [11] Gimeno N., Vilar R., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 3161-3189 (in Eng.)
- [12] Santos J. L., Aparicio I., Alonso E., Callejón, M. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 550, 116-122 (in Eng.)
- [13] Claudea B., Morina P., Lafosse M., Belmont A. S., Hauptb, K., *Talanta*, **2008**, 75, 344-350 (in Eng.)
- [14] van Velzen E. U. T., Engbersen J. F. J., Reinhoudt D. N. J., *Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 3597-3598 (in Eng.)
- [15] Bergstrom J., Lofas S., Johnsson B., *U.S. Patent* 5242828, **1993** (in Eng.)
- [16] Bruhwiler D., Calzaferri G. C. R., *Chim.* **2005**, 8, 391-398 (in Eng.)
- [17] Dong Y., Wang R., Li H., Shao J., Chi Y., Lin X., Chen G., *Carbon* **2012**, 50, 2810-2815 (in Eng.)
- [18] Xiea F., Lina X., Wua X., Xiea Z., *Talanta*, **2008**, 74, 836-843 (in Eng.)
- [19] Vidal L., Parshintsev J., Hartonen K., Canals A., Riekkola M. S., *J. Chromatogr., A*, **2012**, 1226, 2-10 (in Eng.)
- [20] Reddy V. P., Blanco M., Bugga R., *Journal of Power Sources*, **2014**, 247, 813-820 (in Eng.)
- [21] Qin W., et al., *Molecules*, **2013**, 18.10, 12264-12289 (in Eng.)
- [22] Ashraf M. A., Mahmood K., Wajid A., Yusoff I.B., *International Conference on Chemistry and Chemical Process.*, **2011**, 10 (in Eng.)
- [23] Arulmurugan S., Kavitha H. P., Venkatraman R. P., *Rasayan Journal of Chemistry*, **2010**, 3(3), 385-410 (in Eng.)
- [24] Khalaji A. D., Fejfarova K., Dusek M. *Acta Chimica Slovenica*, **2010**, 57(1) (in Eng.)
- [25] Yang Z., Sun P., *Molbank*, **2006**, 6, M514 (in Eng.)
- [26] Sinha D., Tiwari A.K., Singh S., Shukla G., Mishra P., Chandra H., Mishra A.K., *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2008**, 43(1), 160-165 (in Eng.)
- [27] Tabisz Ł., Tukibayeva A., Pankiewicz R., Dobielska M., Leska B., *PLoS ONE*, **2015**, 10(12): e0145680. doi:10.1371/journal.pone.0145680 (in Eng.)

[28] Tukibayeva A., Report of the project "Development of the obtaining technology of the novel type of anionic receptors as components of hybrid materials tailored for removal of ions detrimental to the natural environment", **2015**, 70 (in Russ.)

[29] Tabisz Ł., Tukibayeva A., Pankiewicz R., Nowak I., Łęska B., In book of conference «ICITE-2016», **2016**, 248-250 (in Eng.)

[30] Tukibayeva A., Tabisz Ł., Pankiewicz R., Nowak I., Łęska B., In book of conference «ICITE-2016», **2016**, 266-269 (in Eng.)

[31] Tukibayeva A., Report of the project "Development of the obtaining technology of the novel type of anionic receptors as components of hybrid materials tailored for removal of ions detrimental to the natural environment", **2016**, 76 (in Russ.)

ӘОЖ: 547-386

А.С. Тукибаева¹, Л. Табиш², Л. Богуслава², Н. Абылкасымов¹, С. Сапарбекова³

¹М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ., Қазақстан;

²Познаньдағы Адама Мицкевич университеті, Познань қ., Польша;

³Академиялық инновациялық университеті, Шымкент қ., Қазақстан

ЖАҢА ДИПОДОЛ СИНТЕЗ ЖҮЙЕСІН ЗЕРТТЕУ, ҚҰРАМЫНДА ПИРИДИНИЯ БАР - ИМИНДІ ҚАЛДЫҚТАР

Аннотация. Жұмыста құрамында қабысқан пиридиний-имин қалдықтары бар жаңа диподал жүйеслерін зерттеу нәтижелері ұсынылған. 3-пиридинкарбоксальдегид және кватернизирленген бензилбромидтен алынған кремнийорганикалық (поданд 1) және таза органикалық (поданд 2) пдал бромид тұзарының үшөлшемді құрылымы мен ¹H ЯМР-спектроскопиясын салыстыру нәтижелері келтірілген. ЯМР- спектроскопия және ESI-МС анализ нәтижелері мақсатты қосылыстардың құрамы мен үлесін растайды. Осы деректерге қарамастан, көптеген сигналдардың болуының салдарынан ЯМР тәсілдердің көмегімен сипаттау мүмкін болмады. Дегенмен де барлық жағдайларда силоксанды диподандтар анықталып отырды, олар ыдырауға анағұрлым бейім, және салыстырмалы жоғары ерігіштікке ие. Барлық қосылыстар күшті аллергияға және қолғаппен жұмыс істеуді талап етеді.

Тірек сөздер: кремнийорганикалық химия, подандтар, комплекстер, диподал жүйесі, ЯМР-өлшеулер.

А.С. Тукибаева¹, Л. Табиш², Л. Богуслава², Н. Абылкасымов¹, С. Сапарбекова³

¹Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауезова, Шымкент,

²Университет Адама Мицкевича в Познани, Польша

³Академический инновационный университет, Шымкент

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА НОВЫХ ДИПОДАЛ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫЕ ПИРИДИНИЙ - ИМИНОВЫЕ ОСТАТКИ

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования новых диподал систем, содержащие сопряжённые пиридиний - иминовые остатки. Приведены результаты сравнения 3-мерной структуры и ¹H ЯМР спектров кремнийорганических (поданд 1) и чисто органических (поданд 2) диподал бромидов, полученные из 3-пиридинкарбоксальдегида и кватернизированного бензилбромида. Результаты ЯМР-спектроскопии и ESI-МС анализа подтверждают состав и долю целевых соединений.

Несмотря на этот факт, охарактеризовать с помощью ЯМР методов было невозможно из-за присутствия множества сигналов. Хотя во всех случаях были обнаружены силоксановые диподанды, которые могут быть несколько более восприимчивыми к разложению и представляют более широкий ассортимент совместимых растворителей и обладают относительно лучшей растворимостью. Все соединения являются сильными аллергенами и требуют работать в перчатках.

Ключевые слова: кремнийорганическая химия, поданды, комплексы, диподал система, ЯМР- измерения.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 13 – 20

R.S. Alibekov¹, M. Sikorski², K.A. Urazbayeva¹, E.A. Gabrilyants¹¹Department of Food Engineering, M. Auezov' South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan²Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznan, Poland**PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF MACRO - AND MICROELEMENT COMPOSITION OF THE ENRICHED MACARONI PRODUCTS**

Abstract. The results of organoleptic and physico-chemical studies of enriched macaroni products are presented. As dietary supplements powder of carrot and holy thistle (*Silybum*) is offered that are sources of antioxidants, flavonoids and various vitamins. By using the Raster Electronic Microscope (REM) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) devices, the macro- and microelement composition of the obtained samples were investigated. The significantly increasing in the mass fraction of the main micronutrients, such as macroelements: Na, Mg, P, K; and microelements: Fe, Al, Si, Cl were found. Additional enrichment is carried out by phenolic compounds of holy thistle (*Silybum*) of flavonoid class in the form of flavolignans (silybin, isosilybin, silidianin, silicristin, isosilicristin et al) that have hepatoprotective and antioxidant properties. Also improvement by carotenoid-carotenes, flavonoids and various vitamins in carrots are provided. The obtained study results testify that the enriched macaroni products with carrots and holy thistle (*Silybum*) powder additives can quite correspond to the functional food stuffs with biologically active properties.

Key words: antioxidants, carrot, dietary supplements, flavonoids, holy thistle (*Silybum*), micronutrients, pasta.

Introduction

Macaroni products have several advantages over the most common food products. At the storing pasta without stale food, like bread, and less hygroscopic in comparison with breadcrumbs, it is well transported and stored (up to a year and more) without deterioration of taste and food properties. Macaroni products in terms of nutritional value are superior to a wheat bread, as they are made from wheat flour with the maximum content of protein substances. They contain 9-13% of proteins, 75-79 assimilable carbohydrates, 0.9 fats, 0.6% of minerals and vitamins B1, B2, PP, etc. The calorie content of pasta is 360 kcal per 100 g. The digestibility of their by human body is a higher then digestibility of cereals. Proteins of macaroni products are digested by 85%, carbohydrates by 98% and fats by 95%. Of these, it can be quickly prepared a dish, since the duration of their cooking is 5 - 15 minutes [3, 14].

Considering that macaroni products are popular and consumes in large quantities, an effective way in the improving of a quality and the increasing of a nutritional value provide prevention of various illness by dietary vitamin supplements. Depending on the type of added raw material, possibilities in the prevention of specific diseases perform [16].

Greater consumer demand for nutritious extruded food products with enhanced bioactive compounds has shifted research focus towards incorporation of bioactive rich ingredients with traditionally extruded starch materials [2].

As known that among the genotoxic and carcinogenic substances, the most part is made up of aromatic amines that are widely used in the aniline, rubber and rubber industries, as well as in the production of plastics. For the aromatic amines are applied aminobiphenyls that after metabolic activation in the body cause the formation of tumors and are called carcinogens of indirect action. Most procancers are hydrophobic, and their excretion from the human body reduces to the formation of hydrophilic metabolites. The main reactions of biotransformation of aminobiphenyls are their oxidation processes involving peroxidases and monooxygenases [4].

Antioxidants are compounds that can delay or inhibit the oxidation of lipids or other molecules by inhibiting the initiation or propagation of oxidizing chain reactions [20].

In general, there are two basic categories of antioxidants, natural and synthetic. Recently, interest has increased considerably in finding naturally occurring antioxidants for use in foods or medicinal materials to replace synthetic antioxidants, which are being restricted due to their carcinogenicity [5].

Substances capable for the binding of free radicals of oxidized aminobiphenyls act as genoprotectors. This antimutagenic effect is specific for many phenolic compounds of plant origin. It seems expedient to investigate the possibility of the manifestation of the genoprotective properties of silymarin and individual flavolignans consisted in this substance [13].

Unique hepatoprotective and antioxidant properties have preparations based on holy thistle (*Silybum*) are associated with a high content of a rare class of phenolic compounds - flavolignanes (silybin, isosilybin, lihydrosilybin, silidainin, silicristin, isosilicristin, silimonin, siland, etc.) [7].

Silymarin, a mixture of flavanoid complexes, is the active component that protects liver and kidney cells from toxic effects of drugs, including chemotherapy [10].

Silymarin and silybin used so far mostly as hepatoprotectants were shown to have other interesting activities as e.g., anticancer and canceroprotective. These activities were demonstrated in a large variety of illnesses of different organs as e.g., prostate, lungs, CNS, kidneys, pancreas and others [7]. Moreover, various herbs along with vegetables and fruits contain numerous phytochemicals in addition to phenolic compounds, such as nitrogen compounds, carotenoids, and ascorbic acid [19].

The composition of carrots contains carotenoids-carotene, phytoene, phytofluene and lycopene; Vitamins B, B2, pantothenic acid, ascorbic acid; flavonoids, anthocyanidins, sugars (3-15%), fatty and in a small amount essential oil, umbelliferone; in the seeds - essential oil, flavone compounds and fatty oil in the colors of the content of anthocyanins and flavonoids (quercetin, kempepherol) [15].

The antioxidant activity of different vegetables was evaluated by using a widely accepted model system containing β -carotene and linoleic acid [6]. Carotenoids are not particularly good quenchers of peroxy radicals relative to phenolics and other antioxidants but are exceptional in quenching singlet oxygen, at which most other phenolics and antioxidants are relatively ineffective [11].

Carrot is one of the important root vegetables rich in bioactive compounds like carotenoids and dietary fibers with appreciable levels of several other functional components having significant health-promoting properties. The consumption of carrot and its products is increasing steadily due to its recognition as an important source of natural antioxidants having anticancer activity [12].

Mineral substances play an important role in the human body. They are contained in protoplasm and biological processes; provide constant osmotic pressure that is a necessary condition for the normal vital activity of cells and tissues. Microelements are considered vital if they are deficient or disturbed by the external normal vital activity of the organism [1].

It should be noted that the development of scientific principles for the designing of the composition and improving the technology of multicomponent products by using of non-traditional types of raw materials is one of the actual problems with scientific and practical values.

Due to the above mentioned data, the purpose of the present work was the organoleptic and physicochemical studies of the enriched macaroni products by dietary supplements, such as carrot powder and holy thistle (*Silybum*) [18].

Materials and methods

As objects of study there were selected - wheat flour of the highest grade GOST 52189-2003 *Wheat flour. General specifications* [21]. Also functional vegetable additives: red carrot and holy thistle (*Silybum*).

Quality indicators were determined in accordance with GOST 51865-2002. *Macaroni products. General specifications* [22]. Important indicators of the quality of macaroni products were: organoleptic (color, shape, taste and smell) and physicochemical parameters (moisture, acidity, ash, mass fraction of ash, dry matter and safety of the welded products shape).

The content of minerals in the pasta was determined by using the Raster Electronic Microscope (REM) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) devices. The inductively coupled plasma mass spectrometry (ISP-MS) method makes it possible to determine a number of metals and several non-metals in concentrations up to $10^{-10}\%$, i.e. one particle of 10^{12} , with an atomic mass of 7 to

250, that is, from Li to U. It is able to determine the content of nanograms per liter to 10-100 mg per liter. The method is based on the use of inductively-connected plasma as a source of ions and a mass spectrometer for their separation and detection in an argon gas medium. Unlike atomic absorption spectroscopy that determines only one element at a time, the ISP-MS device can to determine all the elements simultaneously that makes it possible to significantly accelerate the measurement process [9].

The Raster Electronic Microscope (REM) makes it possible to observe fine features using a micro-analyzer of the chemical composition, and details of the structure of microobjects at the atomic-molecular level. It also allows to obtain images of the surface of an object with a high spatial resolution (up to 0.4 nanometers), as well as information on the composition, structure and some other properties of the near-surface layers. The SEM has a large depth of focus, which allows one to observe a three-dimensional image of the structure with the possibility of its quantitative evaluation [17].

Preparation of ash samples for the analysis of the chemical composition was carried out in accordance with GOST 26929-94 [23]. The method of dry mineralization is based on the complete decomposition of organic substances by burning the sample in an electric furnace at a controlled temperature regime of 450-500 °C.

Results and discussion

Table 1 and Figures 1-4 show the ash chemical composition of macaroni product with additives obtained by the REM.

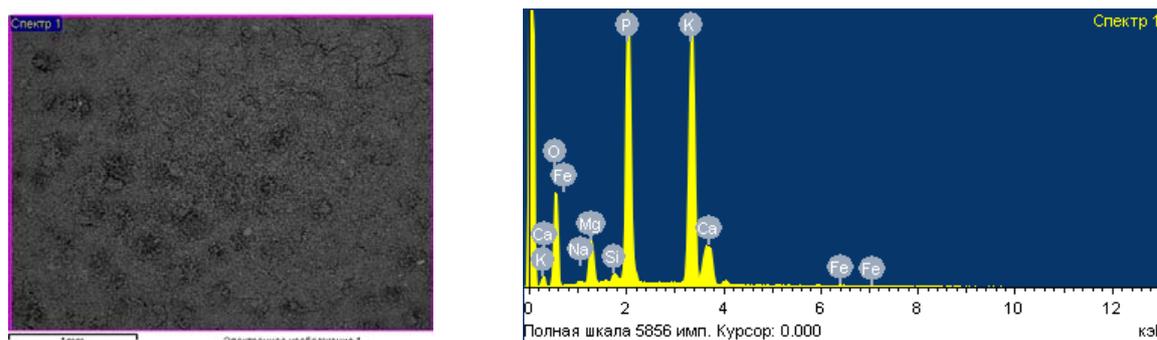


Figure 1 - Sample 1; Macaroni product without any additives

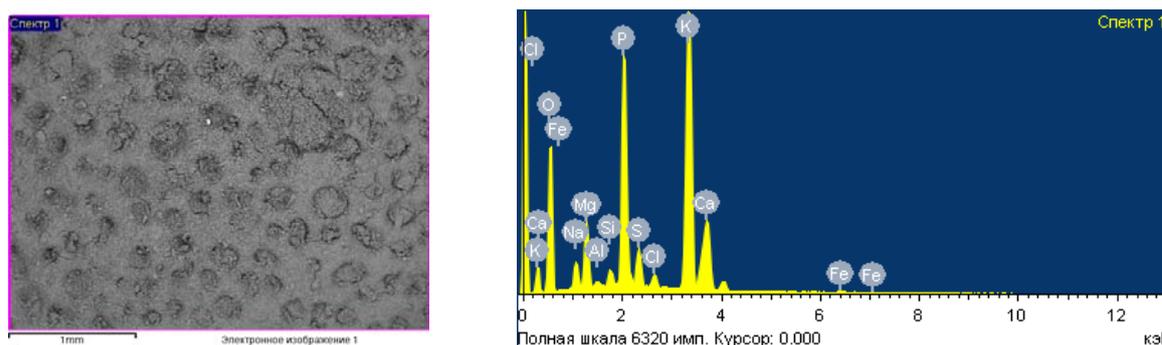


Figure 2. Sample 2; Macaroni products with carrot additives (5%) and holy thistle (*Silybum*) (5%)

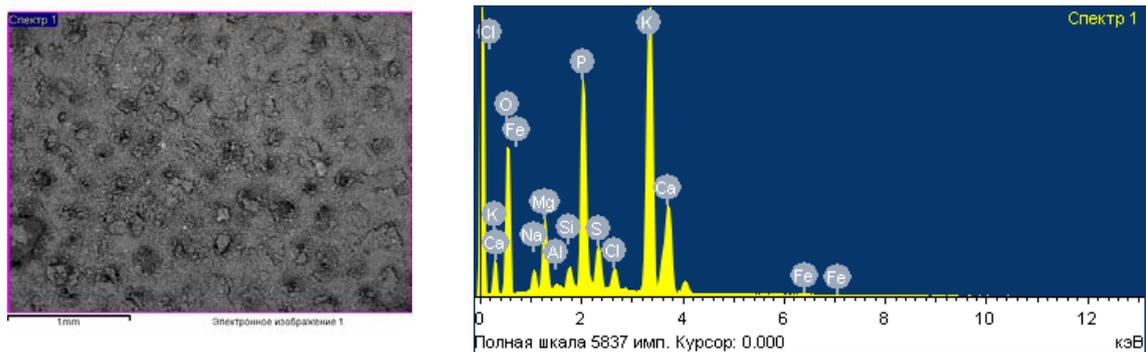


Figure 3. Sample number 3; Macaroni product with carrot additives (7%) and holy thistle (*Silybum*) (5%)

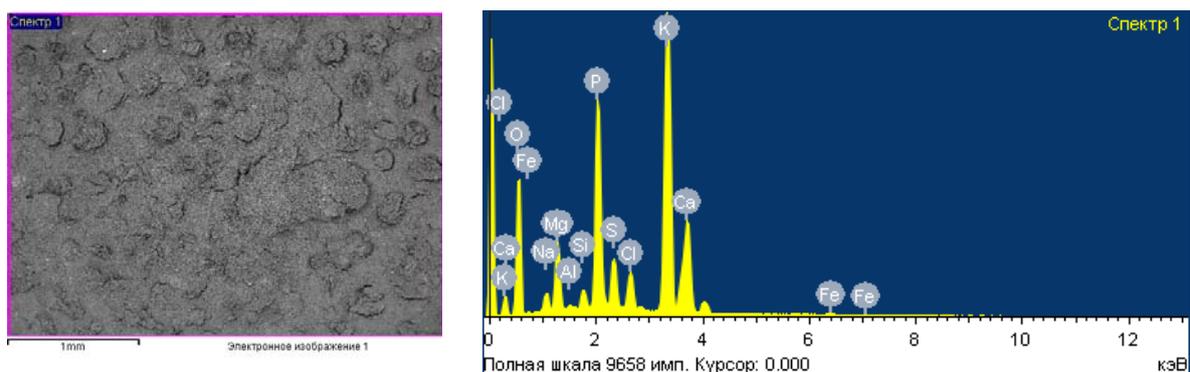


Figure 4. Sample № 4; Macaroni product with carrot additives (7%) and holy thistle (*Silybum*) (7%)

Table 1 - The chemical composition of macaroni product ashes with various additives studied by REM

Elements	№1 (initial), %	№2 (5+5), %	№3 (7+5), %	№4 (7+7), %
O	40,24	42,42	42,50	41,58
Na	0,29	2,69	2,02	1,93
Mg	3,93	4,41	4,66	4,43
Al	-	0,21	0,26	0,23
Si	0,45	0,70	1,11	0,84
P	21,31	13,96	12,06	11,86
S	-	2,51	2,81	3,16
Cl	-	0,97	1,44	2,77
K	28,58	24,54	23,79	24,00
Ca	4,94	7,25	9,07	8,83
Fe	0,26	0,31	0,26	0,32

For the comparative analysis, the sample 3 was chosen: macaroni product with carrot (7%) and holy thistle (*Silybum*) (5%) additives that by the organoleptic and physico-chemical properties, better meets the requirements of GOST.

Table 2 - Comparative analysis of macaroni product with various additives

	Elements	Macaroni product , %	Macaroni product with carrot additives (7%) and holy thistle (<i>Silybum</i>) (5%)	Increase in content,%
Macroelements	Na	0,29	2,02	697 %
	Mg	3,93	4,66	119 %
	P	21,31	12,06	- 43 %
	K	28,58	23,79	-17 %
	Ca	4,94	9,07	183 %
Microelements	Fe	0,26	0,26	0 %
	Al	-	0,26	26 %
	Si	0,45	1,11	247 %
	Cl	-	1,44	144 %

Investigation of microstructure in the form of macaroni product with various contents of carrot and holy thistle (*Silybum*) powder additives was carried out at a total moisture content of 13% for all samples (Figures 5-8).

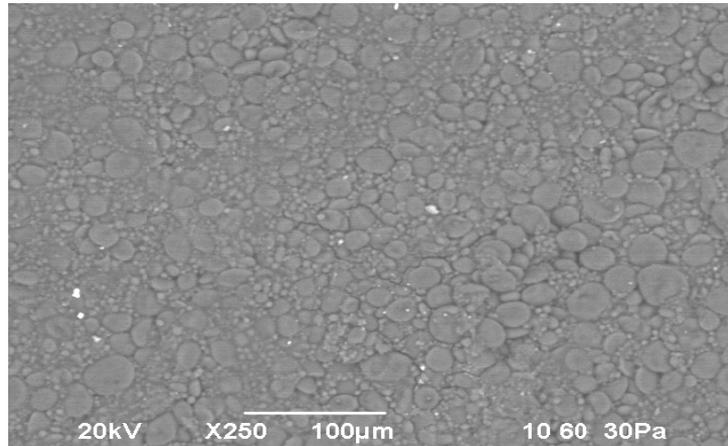


Figure 5 - Initial macaroni without additive

Figure 5 shows the microstructure of the dried initial macaroni product that has a loose structure with scattered flour grains and starch grains.

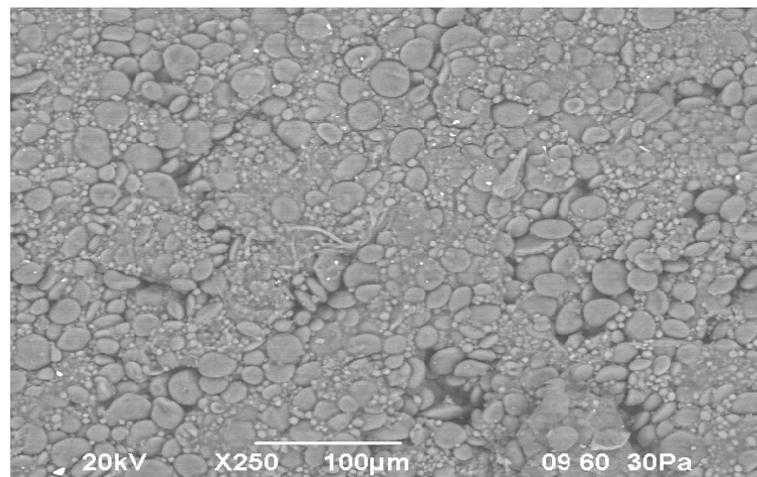


Figure 6 - Macaroni product with carrot (5%) and holy thistle (*Silybum*) (5%) additives

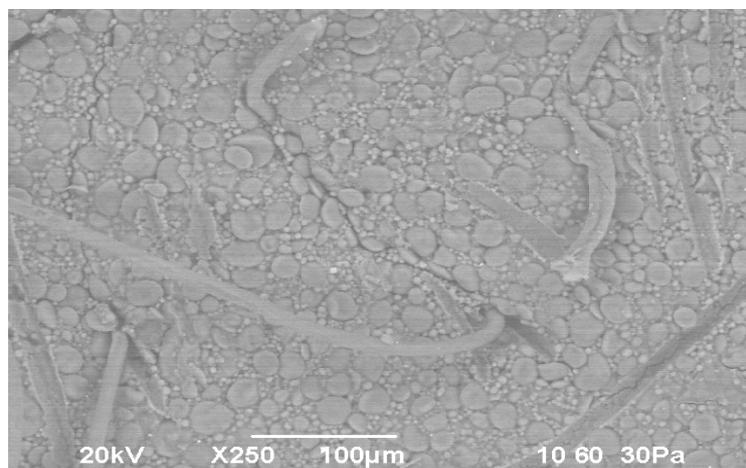


Figure 7 - Macaroni product with carrot additives (7%) and holy thistle (*Silybum*) (5%)

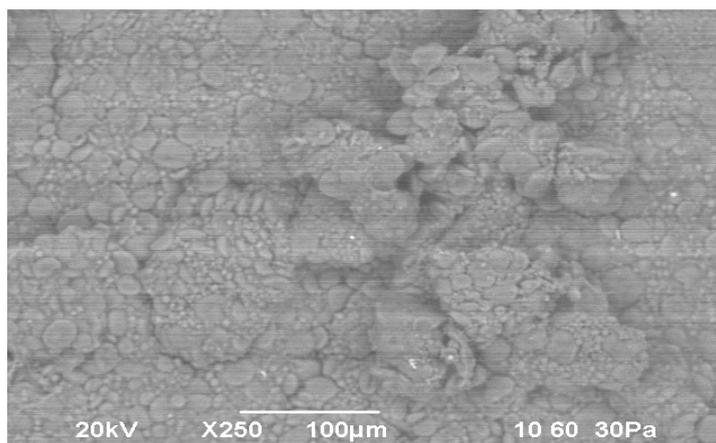


Figure 8 - Macaroni product with carrot (7%) and holy thistle (*Silybum*) (7%) additives

As well as the sample 3: Macaroni product with carrot (7%) and holy thistle (*Silybum*) (5%) additives was investigated for the organoleptic and physicochemical properties according to GOST 51865-2010.

Table 3 - Organoleptic characteristics of a new macaroni product

№	Name of the indicator	According to the requirements of GOST 51865-2010	Macaroni product with carrot (7%) and holy thistle (<i>Silybum</i>) (5%) additives
1	Color	Suitable for flour. The color of the product using additional raw materials varies depending on the type of this raw material.	Light orange, carrot
2	Forms	Corresponding to the type of products	Corrugated, long
3	Taste	Proper to this product, without foreign taste	Weak flavor of the vegetable additive
4	Smell	Characteristic of this product, without foreign smell	The faint smell of the vegetable additive

Table 4 - Physico-chemical indicators of new macaroni product

Indicators	According to the requirements of GOST 51865-2010	Macaroni product with carrot (7%) and holy thistle (<i>Silybum</i>) (5%) additives
Humidity,%, not more than	13	12
Acidity, °T, not more than	4	3,9
Ash insoluble in 10% HCl solution,%, not more than	0,2	0,2
Mass fraction of ash in terms of dry matter,%, not more than	1,4	1,5
Dry substance converted to cooking water,%, not more than	6,0	6,0
Preservation of the form of boiled products,%, not less than	100	100

Analysis of the obtained data shows that the addition of carrot (5%) and holy thistle (*Silybum*) (5%) powders gives for the macaroni product a fibrous-straw and loose structure (Fig. 6).

With the addition of carrots (7%) and holy thistle (*Silybum*) (7%), the structure of the dried pasta became uneven, due to the high content of additive powders that affects the quality of the dried pasta (Fig. 8). Therefore, the properties of macaroni product deteriorate, it becomes more elastic and firm that does not meet the requirements of macaroni semi-finished products.

However, a decrease in the amount of milk powder added from 7% to 5% (Fig. 7) gives the pasta a more homogeneous structure, but with individual sections of small discontinuities, apparently from the

influence of carrot dietary fibers. The structure of the dried pasta dough became dense, the carrot fiber binding fibers are visible [18].

The resulting stitched structure positively affects the quality of macaroni product and the process of heat treatment. The time of cooking is reduced from 8 minutes to 5 minutes. The process of cooking increases in 2 times for the total volume, but it does not boil and keep the form that is an important indicator of good quality for ready-made macaroni product.

Conclusion

The organoleptic and physicochemical studies show that the developed composition of a new macaroni product with dried carrot and holy thistle (*Silybum*) powder additives meet to the GOST requirements. Also by using the Raster Electronic Microscope (REM) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) devices, the macro- and microelement composition of the obtained samples were investigated. As a result of the addition of carrots and holy thistle (*Silybum*) the significantly increasing in the mass fraction of the main micronutrients, such as macroelements: Na, Mg, P, K; and microelements: Fe, Al, Si, Cl were found. Additional enrichment is carried out by phenolic compounds of holy thistle (*Silybum*) of flavonoid class in the form of flavolignans (silybin, isosilybin, silidianin, silicristin, isosilicristin et al) that have hepatoprotective and antioxidant properties. Also improvement by carotenoid-carotenes, flavonoids and various vitamins in carrots are provided. The obtained study results testify that the enriched macaroni products with carrots and holy thistle (*Silybum*) powder additives can quite correspond to the functional food stuffs with biologically active properties.

REFERENCES

- [1] Alibekov, R. S., & Utebaeva, A. A. (2014). Physicochemical research of macro-and microelements composition of tomato juice with various additives. ХАБАРИШЫБЫ ВЕСТНИК, Bulletin of Karaganda University, Series Chemistry 4 (76): 24-33. ISSN 0142-0843
- [2] Brennan, C., Brennan, M., Derbyshire, E., & Tiwari, B. K. (2011). Effects of extrusion on the polyphenols, vitamins and antioxidant activity of foods. Trends in Food Science & Technology, 22(10), 570-575. ISSN 09242244 <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2011.05.007>
- [3] Gallegos-Infante, J. A., Rocha-Guzman, N. E., Gonzalez-Laredo, R. F., Ochoa-Martínez, L. A., Corzo, N., Bello-Perez, L. A., ... & Peralta-Alvarez, L. E. (2010). Quality of spaghetti pasta containing Mexican common bean flour (*Phaseolus vulgaris* L.). Food Chemistry, 119(4), 1544-1549. ISSN 03088146 <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.040>
- [4] Hammons, G. J., Milton, D., Stepps, K., Guengerich, F. P., Tukey, R. H., & Kadlubar, F. F. (1997). Metabolism of carcinogenic heterocyclic and aromatic amines by recombinant human cytochrome P450 enzymes. Carcinogenesis, 18(4), 851-854. ISSN 14602180 <http://dx.doi.org/10.1093/carcin/18.4.851>
- [5] Ito, N.; Fukushima, S.; Hasegawa, A.; Shibata, M.; & Ogiso, T. Carcinogenicity of butylated hydroxy anisole in F344 rats. J. Natl. Cancer Inst. 1983, 70, 343-347.
- [6] Kaur, C., & Kapoor, H. C. (2002). Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. International Journal of Food Science & Technology, 37(2), 153-161.
- [7] Křen, V., Walterová, D. (2005). Silybin and silymarin—new effects and applications. Biomedical Papers, 149(1), 29-41.
- [8] Kurkin, V. A. (2003). Rastropsha pjatnistaja—istochnik lekarstvennyh sredstv (obzor). Himiko-farmaceuticheskij zhurnal, 37(4), 27-41. (Holy thistle is a source of medicines (review)). (in Russian)
- [9] Moris, F., Meni, L., & Tisk'e, R. (1985). Mikroanaliz i rastrovaja jelektronnaja mikroskopija. Metallurgija. (Microanalysis and raster electronic microscopy). (in Russian)
- [10] Post-White, J., Ladas, E. J., & Kelly, K. M. (2007). Advances in the use of milk thistle (*Silybum marianum*). Integrative cancer therapies, 6(2), 104-109. ISSN 15347354 <http://dx.doi.org/10.1177/1534735407301632>
- [11] Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. Journal of agricultural and food chemistry, 53(10), 4290-4302. ISSN 00218561 <http://dx.doi.org/10.1021/jf0502698>
- [12] Sharma, K. D., Karki, S., Thakur, N. S., & Attri, S. (2012). Chemical composition, functional properties and processing of carrot—a review. Journal of food science and technology, 49(1), 22-32.
- [13] Shhekatihina, A. S., Chervjakovskij, E. M., Matjunina, M. V., Vlasova, T. M., Spiridovich, E. V., & Kurchenko, V. P. (2006). Harakteristika sostava lekarstvennyh preparatov i semjan rastropshi pjatnistoj (*Silybum marianum* (L.)). Trudy BGU. Fiziologicheskie, bihimicheskie i molekularnye osnovy funkcionirovanija biosistem, 1, 280-290. (Characteristic of composition of medicines and seeds of a thistle spotty (*Silybum marianum* (L.))). (in Russian)
- [14] Shnejder D.V., (2012). Razrabotka tehnologij bezgljutenovyh makaronnyh izdelij//Pishhevaja promyshlennost', 9: S.40-41. ISSN 0235-2486
- [15] Singh, R. P., & Agarwal, R. (2002). Flavonoid antioxidant silymarin and skin cancer. Antioxidants and Redox Signaling, 4(4), 655-663. ISSN 15230864 <http://dx.doi.org/10.1089/15230860260220166>
- [16] Smirnova, N. A., Nadezhnova, L. A., Selezneva, G. D., & Vorob'eva, E. A. (1989). Tovarovedenie zernomuchnyh i konditerskih tovarov. M.: Jekonomika, 355. (Commodity Grain Flour and Confectionery Product). (in Russian)

[17]Tompson, M., Uolsh, D. N., & Gul'ko, N. I. (1988). *Rukovodstvo po spektrometricheskomu analizu s induktivno-svjazannoj plazmoj*. V. B. Beljanin (Ed.). Nedra. (The guide to the spectrometer analysis with the inductive and connected plasma). (in Russian)

[18]Urazbaeva K.A. Shambulova G.D., Alibekov R.S., Gabril'janc Je.A., & Nigmatullaeva Z.L. Sposob poluchenija makaronnyh izdelij. *Izobretenie A4 (11) 31020 A23L 1/16 (2006.01) 2015/0373.1 ot 17.03.2015*, RGPPIV M.Auezov' SKSU (Method of macaroni products obtaining). (in Russian)

[19]Velioglu, Y. S., Mazza, G., Gao, L., & Oomah, B. D. (1998). Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(10), 4113-4117. ISSN 00218561 <http://dx.doi.org/10.1021/jf9801973>

[20]Zheng, Wei, & Shioh Y. Wang. (2001)"Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs." *Journal of Agricultural and Food chemistry* 49.11: 5165-5170. ISSN 00218561 <http://dx.doi.org/10.1021/jf010697n>

[21]GOST R. 52189-2003 Wheat flour // General specifications. - 2003

[22]GOST R. 51865-2002 Macaroni products // General specifications. - 2002

[23]GOST 26929-94 Raw materials and food products. Preparation of samples. Mineralization to determine the content of toxic elements.

Р.С. Алибеков¹, М. Сикорский², К.А. Уразбаева¹, Э.А. Габрильянц¹

¹М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ., Қазақстан;

²А. Мицкевич университеті, Познань қ., Польша

БАЙЫТЫЛАТЫН МАКАРОН ӨНІМДЕРІНІҢ МАКРО ЖӘНЕ МИКРОЭЛЕМЕНТТІК ҚҰРАМЫН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Байытылған макарон өнімдерінің органолептикалық және физикалық-химиялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Тағам қоспалары ретінде антиоксиданттар, флавоноидтер және әртүрлі витаминдер көзі болып табылатын сәбіз ұнтағы және алатікен (*Silybum*) ұсынылады. Алынған үлгілердің макро және микроэлементтер құрамын растрлық электрондық микроскоп (РЭМ) және индуктивті плазмалық масс-спектрометрияны (ICP-MS) пайдалану арқылы зерттелді. Нәтижесінде негізгі микронутриенттер болып табылатын, макроэлементтер: Na, Mg, P, K; және микроэлементтер: Fe, Al, Si, Cl массалық үлесі едәуір ұлғаяды. Қосымша байыту гепатопротекторлық және антиоксиданттық қасиеттерге ие алатікеннің (*Silybum*) фенольды байланысымен жүзеге асырылады, флавоноид классының флаволигнан түрінде (силибин, изозилибин, силидианин, силикристин, изосиликристин және т. б.). Сондай-ақ, сәбіздің құрамындағы каротиноидтармен, каротинмен, флавоноидтармен және түрлі дәрумендермен жақсарту көзделген. Алынған зерттеу нәтижелері, алатікен (*Silybum*) және сәбіз қоспасымен байытылған макарон өнімдері, биологиялық белсенді қасиеттерге ие функционалдық азық-түлікке сәйкес келуі мүмкіндігін дәлелдейді.

Түйін сөздер: антиоксиданттар, сәбіз, тағамдық қоспалар, флавоноидтар, алатікен (*Silybum*), микроэлементтер, макарон өнімдері.

Р.С. Алибеков¹, М. Сикорский², К.А. Уразбаева¹, Э.А. Габрильянц¹

¹кафедра «Пищевая инженерия», Южно-Казахстанский

Государственный Университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан;

²факультет Химии, Университет им. А. Мицкевича, Познань, Польша

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОБОГАЩЕННЫХ МАКАРОННЫХ ПРОДУКТОВ

Аннотация. Приведены результаты органолептических и физико-химических исследований обогащенных макаронных изделий. В качестве пищевых добавок предлагается порошок моркови и расторопши (*Silybum*), которые являются источниками антиоксидантов, флавоноидов и различных витаминов. С использованием растрового электронного микроскопа (REM) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) был исследован состав макро- и микроэлементов полученных образцов. В результате значительно увеличивается массовая доля основных микронутриентов, таких как макроэлементы: Na, Mg, P, K; и микроэлементы: Fe, Al, Si, Cl. Дополнительное обогащение осуществляется фенольными соединениями расторопши (*Silybum*) класса флавоноидов в форме флаволигнанов (силибин, изозилибин, силидианин, силикристин, изосиликристин и др.), которые обладают гепатопротекторными и антиоксидантными свойствами. Также предусмотрено улучшение каротиноидами-каротинами, флавоноидами и различными витаминами моркови. Полученные результаты исследования свидетельствуют о том, что обогащенные макаронные изделия с добавками моркови и расторопши (*Silybum*) вполне могут соответствовать функциональным продуктам питания с биологически активными свойствами.

Ключевые слова: антиоксиданты, морковь, пищевые добавки, флавоноиды, расторопша (*Silybum*), микроэлементы, макаронные изделия.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 21 – 28

UDC 541.13

**A.B.Bayeshov¹, A.B.Srazhanova², A.K.Bayeshova³,
R.Kh.Turgumbayeva², S.S.Yegeubayeva¹**

¹«D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan;

²Kazakh National Pedagogical University named after Abay, Almaty, Kazakhstan

³Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

bayeshov@mail.ru, srajani92@mail.ru, azhar_b@bk.ru, rturgumbayeva@mail.ru, salamat.egeubaeva@mail.ru

CREATION OF CHEMICAL SOURCE OF CURRENT ON THE BASIS OF GALVANIC PAIR "LEAD-GRAPHITE" IN SULFURIC MEDIUM

Abstract. In this paper, the regularities of the formation of EMF and SCC between electrodes in a galvanic pair "lead-graphite" are presented. The lead electrode is immersed in a solution of sulfuric acid, and the graphite into the sulfate solution of iron sulfate (III) and the space between the electrodes is separated by the anionite membrane MA-40. The presented circuit of a galvanic cell allows the creation of a secondary chemical current source. The influence of the time duration on the change in the EMF and SCC values formed between the electrodes in the galvanic pair "lead-graphite (Fe²⁺ + -Fe³⁺)" is shown. The values of the EMF and SCC values were measured for 1 hour, in solutions with a concentration of sulfuric acid: 50 g / l, 100 g / l, 150 g / l. Thus, the optimal concentration is 100 g / l, because at a given concentration, the value of the EMF during charging remains unchanged, and the magnitude of the THC increases. According to the results of the research, it was found that the highest EMF value is 1400 mV, and SCC - 34 mA. The maximum initial value of the EMF and SCC values between the electrodes after charging (I = 0.1 A, E = 2.0 V, τ = 1 hour) of the galvanic couple in the saturated solution of ferrous sulfate is 1400 mV and 38 mA, respectively. It is shown that in the presented galvanic cell, as a result of the recovery reaction of ferric ions to iron (II) on a graphite electrode and the reaction of lead oxidation to lead sulfate (II) due to the conversion of chemical energy into electrical energy, a cheap source of electric current can be created. Since the electrode processes are reversible, such a system can operate as a battery.

Key words: electromotive force (EMF), short-circuit current (SCC), graphite and lead electrodes, lead (II) sulfate and iron (III), chemical sources of current (CSC).

УДК: 541.13

**А.Б.Баешов¹, А.Б.Сражанова², А.К.Баешова³,
Р.Х.Тургумбаева², С.С.Егеубаева¹**

¹«Институт топлива катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» АО, Алматы, Казахстан;

²«Казахский Национальный Педагогический Университет им. Абая» Алматы, Казахстан;

³«Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби» Алматы, Казахстан

СОЗДАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ «СВИНЕЦ- ГРАФИТ» В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Аннотация. В настоящей работе приведены закономерности формирования ЭДС и ТКЗ между электродами в гальванической паре «свинец- графит». Свинцовый электрод погружается в раствор серной кислоты, а графит в сернокислый раствор сульфата железа (III) и пространство между электродами разделено анионитовой мембраной МА-40. Представленная схема гальванического элемента, дает возможность соз-

дания вторичного химического источника тока. Показано влияние продолжительности на изменение величин ЭДС и ТКЗ формируемых между электродами в гальванической паре «свинец – графит ($\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$). Значения величин ЭДС и ТКЗ измерялись в течение 1 ч, в растворах с концентрацией серной кислоты: 50 г/л., 100 г/л, 150 г/л. Таким образом, оптимальной является концентрация 100 г/л, т.к. при данной концентрации значение ЭДС при зарядке остается неизменным, а величина ТКЗ увеличивается. По результатам исследований установлено, что самое высокое значение ЭДС составляет 1400 мВ, а ТКЗ - 34 мА. Максимальное начальное значение величин ЭДС и ТКЗ между электродами после зарядки ($I=0,1$ А, $E=2,0$ В, $\tau=1$ ч.) гальванической пары в насыщенном растворе сульфата железа составляют 1400 мВ и 38 мА соответственно. Показано, что в представленном гальваническом элементе в результате реакции восстановления ионов трехвалентного железа до железа (II) на графитовом электроде и реакции окисления свинца до сульфата свинца (II) за счет превращения химической энергии в электрическую, можно создать дешевый источник электрического тока. Так как электродные процессы являются обратимыми, такая система может работать как аккумулятор.

Ключевые слова: электродвижущая сила (ЭДС), ток короткого замыкания (ТКЗ), графитовый и свинцовый электроды, сульфат свинца (II) и железа (III), химические источники тока (ХИТ).

Химические источники тока (ХИТ) - приспособления, в которых энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрическую. Другие их названия – электрохимический элемент, гальванический элемент, электрохимическая ячейка. Принцип их действия заключается в следующем: в результате протекания окислительно-восстановительных реакций на электродах происходит формирование электродвижущей силы (ЭДС) между электродами [1-5].

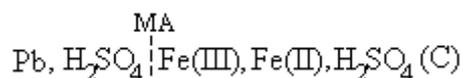
Действие химических источников тока основано на протекании при замкнутой внешней цепи пространственно-разделённых электродных процессов: на отрицательном аноде восстановитель окисляется, образующиеся свободные электроны переходят по внешней цепи к положительному катоду, создавая разрядный ток, где они участвуют в реакции восстановления окислителя. Таким образом, поток отрицательно заряженных электронов по внешней цепи идет от анода к катоду, то есть от отрицательного электрода (отрицательного полюса химического источника тока) к положительному. Это соответствует протеканию электрического тока в направлении от положительного полюса к отрицательному, так как направление тока совпадает с направлением движения положительных зарядов в проводнике [6-9].

В настоящее время существует очень большое количество типов аккумуляторов: свинцовые серноокислые, никель-кадмиевые (Ni-Cd), металловоздушные, литий-ионные (Li-ion), литий-полимерные (Li-pol), никель-металлогидридные (Ni-MH) и др. [10,11].

Химические источники тока используются во всех областях техники и народного хозяйства. Количество элементов и аккумуляторов, изготавливаемых ежегодно во всем мире, исчисляется миллиардами. При одновременном их включении можно было бы получить электрическую мощность, сравнимую с мощностью всех электростанций мира (около 109 КВт). В отличие от непрерывно работающих электростанций, химические источники тока работают кратковременно, с перерывами и самое главное - автономно [12-18].

Ранее нами был разработан ряд химических источников тока [19-22]. В данной работе представлены результаты новых экспериментальных данных, являющихся основой для изготовления вторичных химических источников тока на основе свинцовых и графитовых электродов, погруженных в раствор серной кислоты.

Исследования проводились в электрохимической ячейке, электродные пространства разделены анионитовой мембраной – МА-40. В одном пространстве электролизера находится графитовый электрод, погруженный в насыщенный раствор соли трехвалентного железа. А во второй части электролизера свинцовый электрод, погруженный в раствор серной кислоты 100 г/л. Данную гальваническую пару можно представить следующим образом:



Исследованы условия формирования электродвижущей силы (ЭДС) и тока короткого замыкания (ТКЗ) в этой системе.

В исследуемой гальванической системе графитовый электрод ($S=3,8 \text{ см}^2$), погруженный в насыщенный раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ является положительно заряженным электродом – плюсом, а электрод – «свинец» - минусом. Эксперименты проводились на установке, представленной на рисунке 1. Электроды были присоединены к вольтметру и, таким образом, постоянно измеряли величины электродвижущей силы (ЭДС), а через определенное время (10 мин.) электроды присоединяли к миллиамперметру и определяли значения тока короткого замыкания (ТКЗ). Свинцовый электрод погружен в раствор серной кислоты.

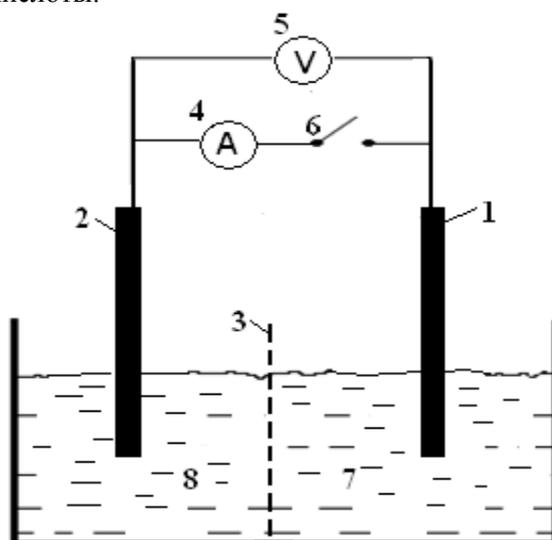


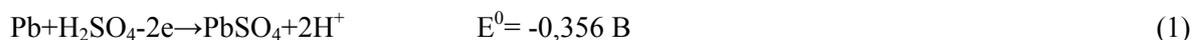
Рисунок 1 - Схема установки для исследования формирования ЭДС в гальванической паре: свинец – графит (Fe^{2+} - Fe^{3+})

1 - свинцовый электрод; 2 - графитовый электрод; 3 - анионитовая мембрана МА-40; 4 - миллиамперметр; 5 - вольтметр; 6 - ключ для измерения ТКЗ между электродами (1-2); 7 - 100 г/л раствор серной кислоты; 8 - насыщенный раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3+100 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4$;

Проводили измерение величин ЭДС и ТКЗ между электродами в вышеуказанной гальванической паре от продолжительности (τ).

На рисунке 2 показан характер изменения значения величин ЭДС и ТКЗ без нагрузки в течение от 10-60 минут. По результатам исследований установлено, что самое высокое значение ЭДС равно 1400 мВ (но сразу же падает до 1100 мВ), а максимальное значение ТКЗ 34 мА в начале эксперимента. В течение 1 часа значение ЭДС уменьшается до 1060 мВ, а значение ТКЗ до 22 мА.

На поверхности свинцового электрода устанавливается потенциал системы $\text{Pb} \leftrightarrow \text{PbSO}_4$ и при разрядке происходит реакция его окисления по реакции:

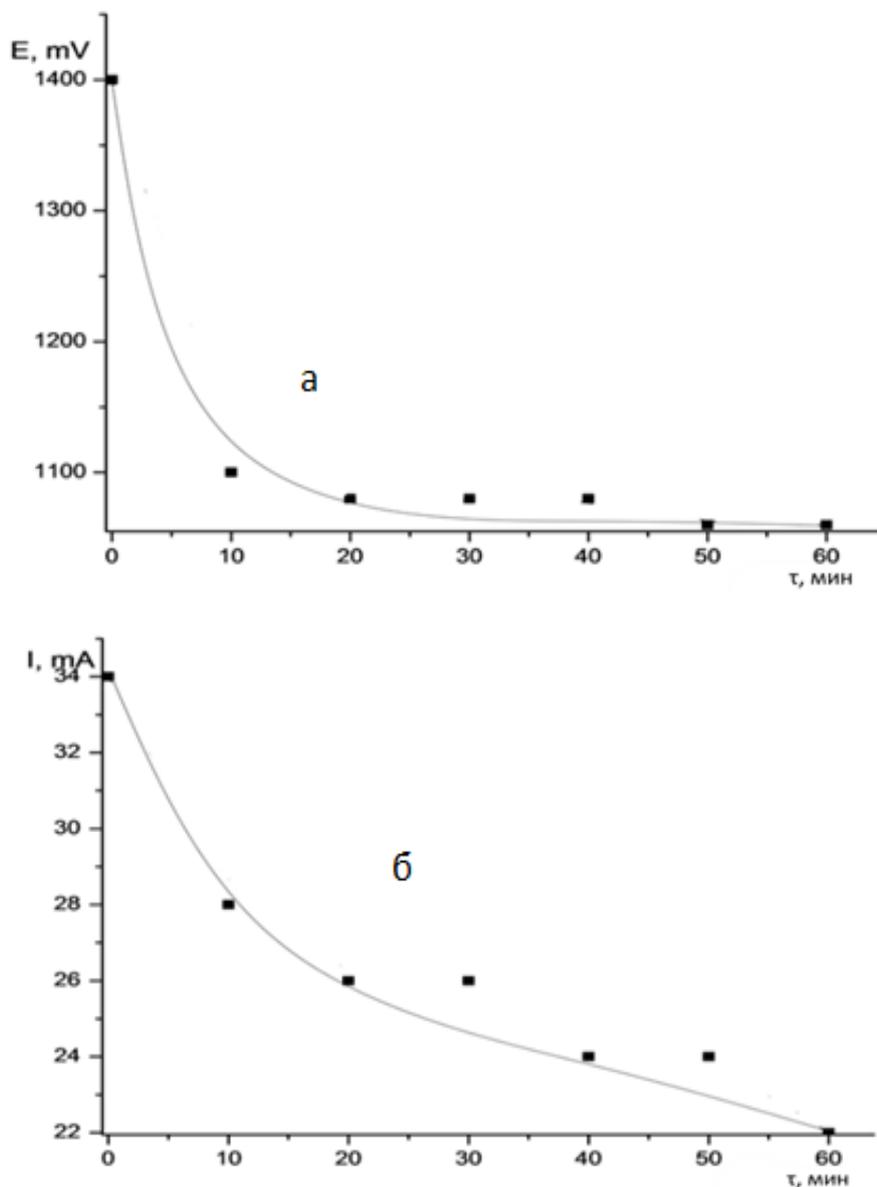


На графитовом электроде устанавливается ред-ок потенциал системы $\text{Fe}(\text{III}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{II})$ и при разрядке ионы трехвалентного железа восстанавливаются до двухвалентного состояния:



Теоретически рассчитанная максимальная величина ЭДС вышеуказанной гальванической системы равна 1,126 В.

$$E = 0,77 - (-0,356) = 1,126 \text{ В}$$



$H_2SO_4 - 100 \text{ г/л}, t - 25 \text{ }^\circ\text{C}.$

Рисунок 2 - Изменение величины ЭДС (а) и ТКЗ (б) в гальванической паре «свинец – графит ($Fe^{2+}-Fe^{3+}$)» от времени

После полного завершения эксперимента электроды гальванической пары в течение 1 часа заряжались путем поляризации при $I=0,1 \text{ А}, E=2,0 \text{ В}, \tau=1 \text{ ч}.$

При поляризации основные окислительно-восстановительные реакции (1) и (2), между электродами гальванической пары протекают в обратном направлении, при этом т.е. сульфаты свинца восстанавливаются до свинца, а железо (II) окисляется до трехвалентного состояния. Таким образом, показана возможность применения представленной нами гальванической пары для изготовления химического источника тока – аккумулятора.

На рисунке 3 представлены кривые, показывающие характер изменения значений величин ЭДС (а) и ТКЗ (б), полученных после зарядки электродов в исследуемой гальванической паре от продолжительности. Как показывает кривая, после зарядки самое высокое значение ЭДС составляет 1400 мВ, а максимальное значение ТКЗ равно 38 мА в начале эксперимента. В течение 1 часа величина ЭДС уменьшается до 1100 мВ, а значение ТКЗ до 20 мА.

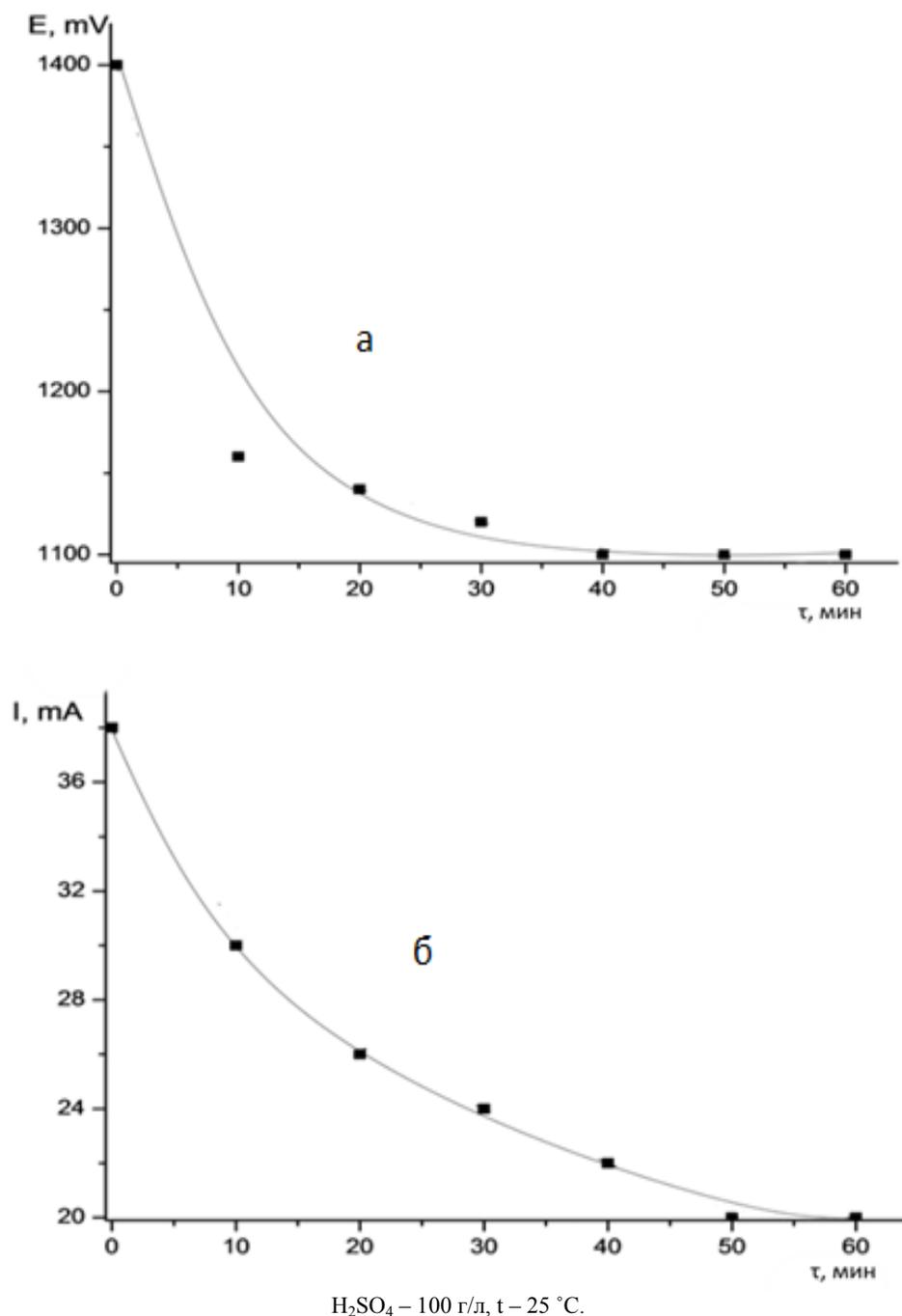


Рисунок 3 - Изменение величины ЭДС (а) и ТКЗ (б) после зарядки при: $I = 0,1 \text{ А}, E = 2,0 \text{ В}, \tau = 1 \text{ ч}.$ в гальванической паре «свинец – графит ($Fe^{2+}-Fe^{3+}$)» от времени

На рисунке 4 представлены зависимости, иллюстрирующие изменение значений величин ЭДС (а) и ТКЗ (б) при варьировании концентрации раствора серной кислоты в гальванической паре «свинец – графит ($Fe^{2+}-Fe^{3+}$)». В соответствии с результатами выбрали оптимальный вариант, после зарядки самое высокое значение ЭДС составляет 1400 мВ, а максимальное значение ТКЗ равна 38 мА. В течение 1 часа величина ЭДС уменьшается до 1100 мВ, а значение ТКЗ до 20 мА. Превращение химической энергии в электрическую прекращается в течение 3 суток.

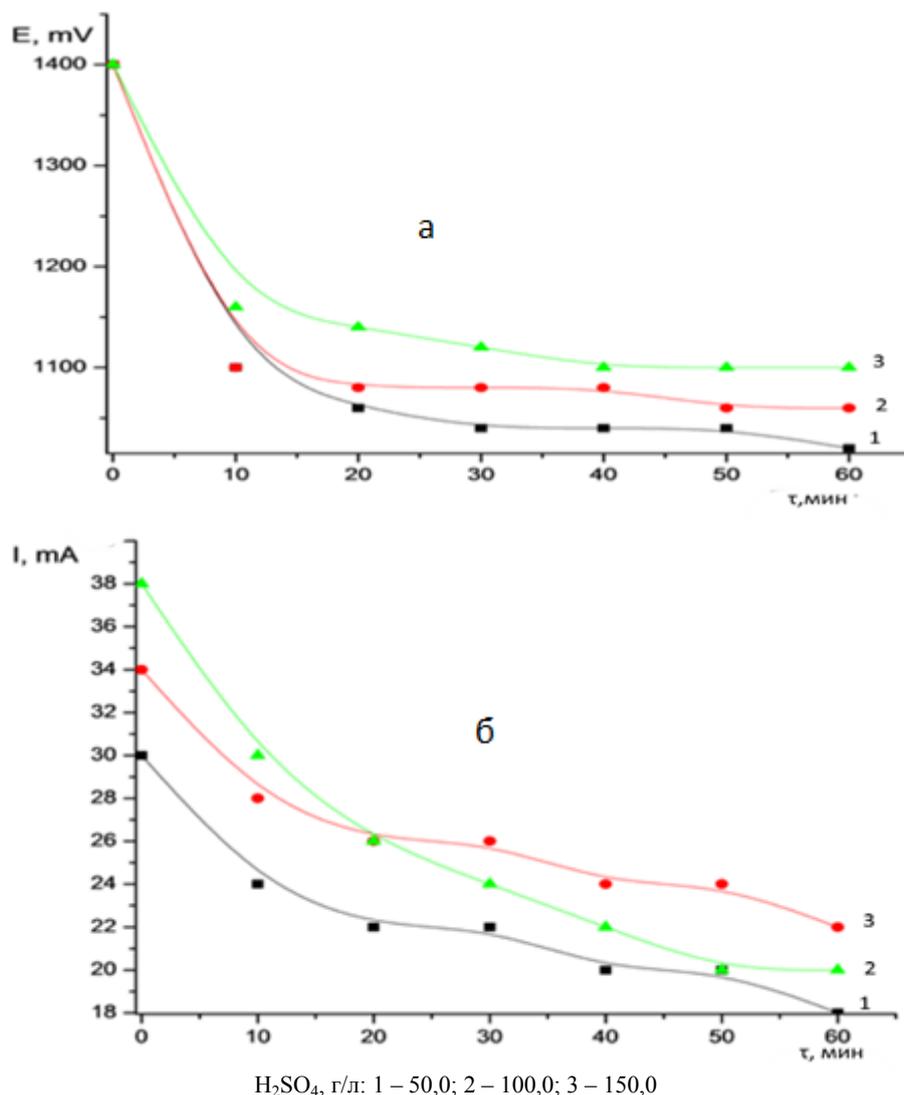


Рисунок 4 - Изменение величины ЭДС (а) и ТКЗ (б) в зависимости от концентрации серной кислоты в гальванической паре «свинец – графит (Fe²⁺-Fe³⁺)»

Таким образом, в представленном нами гальваническом элементе в результате легкообратимых реакций окисления (1) на свинцовом электроде и реакции восстановления (2) на графитовом электроде происходит превращение химической энергии в электрическую, и наоборот. На основе этих процессов можно создать дешевый и доступный вторичный химический источник тока, который можно применять в лаборатории в качестве химических источников тока – аккумуляторов. Установлены максимальные значения ЭДС 1400 мВ, и ТКЗ – 38 мА гальванической пары. Таким образом, нами впервые показана возможность создания химического источника тока на основе гальванической пары «свинец – графит(сульфат железа (III) и железа (II))» в пространствах электрохимической ячейки разделенных между собой анионитовой мембраной для получения электрического тока – аккумулятора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Химический источник тока // Большая Советская энциклопедия. 3-е изд., 1969–1978.
- [2] Дасоян М. А. Химические источники тока: справочное издание. 2-е изд. - Л.: Энергия, 1969. - 587 с.
- [3] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
- [4] Коровин Н.В. Новые химические источники тока. М.: Энергия, 1979. 194 с.

- [5] *Electrochemical Power Sources* / Ed. M. Barak. *Inst. Elec. Eng.*, 1980. 498 p.
- [6] ВайнелД. В., Аккумуляторные батареи, пер. Сангл., 4 изд., М. - Л., 1960; *The Primary Battery*, ed. G. W. Heise, N. C. Cahoon, v. 1, N. Y. - L., 1971.
- [7] Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990. – 240 с.
- [8] Львов А.Л. Химические источники тока // *Соросовский Образовательный Журнал*. – 1998. - № 4. – С. 45-49.
- [9] Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – М.: Сов. радио, 1978. – 264с.
- [10] *Lithium batteries: science and technology*. Edited by Gholam-Abbas Nazri, Gianfranco Pistoia. *Boston-KluwerAcademicPublishers*, 2004. - 708 p.
- [11] Мощь альтернативы: литий-воздушные аккумуляторы - новое слово в хранении энергии // *Нанометр*.www.nanometer.ru/2009/05/28/12434858982414_155668.html(дата обращения: 02.08.2010).
- [12] Шпак И.Г. Химические источники тока. – Саратов: СГТУ, 2003. – 95 с.
- [13] Лебедев О.А. Химические источники тока. – СПб.: ЛЭТИ, 2002. – 55 с.
- [14] Гинделис Я.Е. Химические источники тока (курс лекций). – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1984. – 174 с.
- [15] Ковалев В.З. Химические источники тока. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 66 с.
- [16] Кромптон Т. Первичные источники тока. – М.: Мир. 1986. – 326 с.
- [17] Абакумова Ю.П. Химические источники тока. - СПб: СПбГУПС, 2004. – 26 с.
- [18] Томилин А.Н. Мир электричества. – М.: Дрофа, 2004. – 304 с.
- [19] Иннов.патент № 22448 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова С.А., Баешова А.К., Тойшибекова Г.С.; опубл. Бюл. № 4, 2010.
- [20] Баешов Ә., Баешова А.К., Қоңырбаев А., Дәулетбаев А. «Темір–графит» гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күштің түзілуі // *Известия НАН РК. Серия химии и технологии*. – 2012. – № 5. – 12-16-бб.
- [21] Баешов Ә.Б., Мусина З.М., Қоңырбаев А.Е. Темір және графитті қолдану арқылы химиялық ток көздерін жасау // *Известия НАН РК. Серия химии и технологии*. – 2013. – № 3. – 40-43-бб.
- [22] Иннов. Патент № 26304 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Конурбаев А., Баешова А.К., Журинов М.; опубл. Бюл. № 10, 2012.

REFERENCES

- [1] Chemical source of current. *The Great Soviet Encyclopedia. 3rd ed., 1969-1978*. (in Russ).
- [2] Dasoyan MA Chemical sources of current: reference edition. 2 nd ed. - L.: Energy, **1969**, 587 p. (in Russ).
- [3] Bagotsky VS, Skundin AM Chemical sources of current. *Moscow: Energoizdat, 1981*, 360 p. (in Russ).
- [4] NV Korovin New chemical sources of current. *Moscow: Energia, 1979*, 194 p. (in Russ).
- [5] *Electrochemical Power Sources. Ed. M. Barak. Inst. Elec. Eng., 1980*, 498 p. (in Eng).
- [6] Weineld. V., *Accumulator batteries, trans. Sangl., 4th ed., M. - L., 1960; The Primary Battery*, ed. G. W. Heise, N. C. Cahoon, v. 1, N.Y. - L., **1971**. (in Eng).
- [7] Varypayev VN, Dasoyan MA, Nikolsky VA Chemical sources of current, *Moscow: Higher School, 1990*, 240 p. (in Russ).
- [8] AL Lvov Chemical sources of current. *Soros Educational Journal, 1998*, 4, 45-49. (in Russ).
- [9] Romanov V.V, KhashevYu.M. Chemical sources of current. *Moscow: Sov. Radio, 1978*, 264p. (in Russ).
- [10] *Lithium batteries: science and technology*. Edited by Gholam-Abbas Nazri, Gianfranco Pistoia. *Boston-KluwerAcademicPublishers, 2004*, 708 p. (in Eng).
- [11] The power of the alternative: lithium-air batteries-a new word in energy storage. *Nanometr.*-www.nanometer.ru/2009/05/28/12434858982414_155668.html (date of the appeal: 02.08.**2010**). (in Russ).
- [12] Shpak I.G. Chemical sources of current. - *Saratov: SSTU, 2003*, 95 p. (in Russ).
- [13] O. A. Lebedev. Chemical sources of current. *SPb.: LETI, 2002*, 55 p. (in Russ).
- [14] GindelisYa.E. Chemical sources of current (course of lectures). *Saratov: Publishing house of the Saratov University, 1984*, 174 p.(in Russ).
- [15] V.V. Kovalev Chemical sources of current. *Omsk: Izd-voOmGTU, 2005*, 66 p. (in Russ).
- [16] Crompton, T. Primary sources of current. *Moscow: Mir. 1986*, 326 p. (in Russ).
- [17] AbakumovaYu. P. Chemical sources of current. *SPb.: SPbGUPS, 2004*, 26 p. (in Russ).
- [18] Tomilin A.N. The world of electricity. *Moscow: Drofa, 2004*, 304 p. (in Russ).
- [19] Innov. patent 22448RK. Chimijeskie istojniki toka. Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova S.A., Baeshova A.K.; opubl.bul. N 4, **2010**.
- [20] Baeshov A., Baeshova A.K, Konyrbaev A.. *Dokl. Akad. Nauk. 2012*, 5, 12-16 (in Kaz).
- [21] Baeshov A.B., Mussina Z.M., Konyrbaev A.E. *Dokl. Akad. Nauk. 2013*, 3, 40-43 (in Kaz).
- [22] Innov. patent 26304 RK. Chimijeskie istojniki toka. Baeshov A.B., Konurbaev A., Baeshova A.K., Zhurinov M.; opubl. Byul. N 10, **2012**.

А.Б. Бешов¹, А.Б. Сражанова², А.К. Бешова³,
Р.Х. Тургумбаева², С.С. Егеубаева¹

¹ Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан;

² Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

³ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

«ҚОРҒАСЫН-ГРАФИТ» ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫ НЕГІЗІНДЕ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰАТ КӨЗІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ОРТАСЫНДА ҚҰРУ

Аннотация. Бұл жұмыста гальваникалық жұп «қорғасын – графит» электродтар арасындағы ЭҚК және ҚТТ қалыптасу заңдылықтары келтірілген. Қорғасын электроды күкірт қышқылы ерітіндісінде, ал графит темір сульфатының (III) күкірт қышқылы ерітіндісінде батырылды және электродтар арасындағы кеңістік анионитті мембрана МА-40 бөлінді. Гальваникалық элементтің ұсынылған схемасы екінші реттік химиялық ток көзін жасау мүмкіндігін береді. ЭҚК-і және ҚТТ шамасының қалыптасатын электродтар арасындағы гальваникалық жұп «қорғасын – графит (Fe²⁺-Fe³⁺)» уақытының ұзақтық өзгеру әсері көрсетілген. Маңызы бар шама ЭҚК-і және ҚТТ 1 сағат көлемінде күкірт қышқылының: 50 г/л, 100 г/л, 150 г/л концентрация ерітінділерінде өлшенді. Осылайша 100 г/л концентрациясы оңтайлы болып табылды, себебі осы шоғырлану кезінде ЭҚК мәні зарядтау кезінде өзгеріссіз қалады, ал ҚТТ шамасы артады. Зерттеу нәтижелері бойынша ЭҚК-ің ең жоғары мәні 1400 мВ, ал ҚТТ - 34 мА құрайтыны анықталды. Зарядтан кейінгі темір сульфатының қаныққан ерітіндісіндегі гальваникалық жұптың (I=0,1 А, E=2,0 м, τ=1 с.) электродтар арасындағы ЭҚК-і және ҚТТ шамасының максималды бастапқы мәні тиісінше 1400 мВ және 38-мА құрады. Келтірілген гальваникалық элементінде графит электродында темірдің (III) темір (II) ге өтуі және қорғасынның тотығу реакция нәтижесінде қорғасын (II) сульфатына өзгеру нәтижесінде арзан электр тоғының көзін жасауға болады. Электродтық процестердің қайтымды болуының арқасында, бұл жүйе аккумулятор секілді жұмыс жасауы мүмкін.

Түйін сөздер: электр қозғаушы күші (ЭҚК), қысқа тұйықталу тоғы (ҚТТ), графитті және қорғасынды электродтар, қорғасын (II) және темір (III) сульфаты, химиялық ток көзі (ХТК).

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 29 – 36

T.S. Abildin^{1,2}, G.K. Vasilina¹, M.A. Elubay²,
M.A. Suleymenov², K. Mukhitov¹, M. Kazhbaeva², D. Zharkenova²

¹Al-Farabi Kazakh National University;²S. Toraihyrov Pavlodar State University

Kazakhstan, E-mail: abildin54@mail.ru

HYDROGENATION OF AROMATIC MONO-, DINITRILES ON PROMOTED NIKEL CATALYSTS UNDER HYDROGEN PRESSURE

Abstract. Comparative results of hydrogenation of aromatic mono- and dinitriles in alcohol under the pressure of hydrogen on promoted nickel catalyst in the presence of ammonia are given.

It is established, that the increase in the molecular weight and the change in the structure of nitrile result in the decrease of their hydrogenation rate. The nitriles under study are arranged by the decrease in the initial rate of hydrogenation as follows: benzonitrile > isophthalonitrile > terephthalonitrile > isophthalonitrile: terephthalonitrile = 50:50.

It is shown that in methanol in a ratio of nitrile: ammonia = 1:3 (g/g), P(H₂) = 4.0 MPa and T = 333 K output of benzylamine is on Ni-Nb_{ск} catalyst 95-97 %, output of mixtures m-, p-xylylenediamines - 95-96 %.

Key words: benzonitrile, isophthal-, terephthalonitriles, benzylamine, m-, p-xylylenediamines, mono-, dinitrile, mono-, diamine, catalyst, hydrogenation.

УДК 541.128:547.239:661.18:661.717.3

^{1,2}Т.С. Абильдин, ¹Г.К. Василина, ²М.А. Елубай,
²М.А. Сулейменов, ¹К. Мухитов, ²М. Кажыбаева, ²Д. Жаркенова

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби²Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

Казахстан, E-mail: abildin54@mail.ru

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ МОНО-, ДИНИТРИЛОВ НА ПРОМОТИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Аннотация. Приведены сравнительные результаты гидрирования ароматических моно-, динитрилов в спирте под давлением водорода на промотированных никелевых катализаторах в присутствии аммиака.

Установлено, что по мере увеличения молекулярного веса и усложнения строения нитрилов скорость гидрирования их снижается. Исследуемые нитрилы по уменьшению скорости гидрирования располагаются в ряд: бензонитрил > изофталонитрил > терефталонитрил > изофталонитрил:терефталонитрил = 50:50.

Показано, что в метаноле при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г), 4,0 МПа(H₂) и 333 К на Ni-Nb_{ск} катализаторе выход бензиламина составляет 98-99 %, выход смеси м-, п-ксилилендиаминов - 95-96 %.

Ключевые слова: бензонитрил, изофтало-, терефталонитрилы, бензиламин, м-, п-ксилилендиамины, моно-, динитрилы, моно-, диамины, катализатор, гидрирование.

Введение. Гидрирование нитрилов и динитрилов алифатического, ароматического ряда приобретает в настоящее время важное значение, так как образующиеся при этом алифатические и ароматические амины и диамины находят себе широкое применение в синтезе различных веществ,

используемых в народном хозяйстве [1,2]. Республика Казахстан традиционно считается экспортером сырья, в первую очередь - нефти и газа. Чтобы изменить ситуацию, необходим ряд решений в разных сферах, в частности, в технологической. В Казахстане ощущается острый дефицит в аминах различного строения. Разработанная в нашей стране реакция окислительного аммонолиза открывает широкие возможности для синтеза нитрилов различного строения [3]. Перспективным и доступным методом синтеза алифатических и ароматических моно-, диаминов является гидрогенизация соответствующих моно-, динитрилов [1, 2, 4-7], для этой цели в качестве основного вида сырья могут быть использованы продукты глубокой переработки нефти и угля [2,4]. Исследование кинетики и механизма гидрирования нитрилов представляет значительный теоретический и практический интерес в связи с постоянно возрастающим использованием аминов в промышленности. Эта реакция считается одной из наиболее сложных и изучается многими исследователями в странах СНГ и дальнего зарубежья.

Цель работы заключается в разработке эффективного способа получения ароматических моно-, диаминов путем гидрирования соответствующих моно-, динитрилов на промотированных никелевых катализаторах.

Экспериментальная часть

С целью интенсификации процесса каталитического синтеза бензиламина, м-, п-ксилилендиаминов из бензонитрила, изофтало-, терефталонитрилов были проведены исследования в присутствии различных сплавных катализаторов на основе Ni-Ренея. Каталитическое гидрирование бензонитрила, изофтало-, терефталонитрилов проводилось в жидкой фазе в изобарно-изотермическом режиме на кинетической установке высокого давления (КУВД), позволяющей контролировать расход водорода в единицу времени [8]. Реактор представляет собой каталитическую "утку" из нержавеющей стали. Объем реакционного сосуда - 0,15 л, число односторонних качаний 600-700 в мин. Растворитель – спирт + NH₃. Гидрирование осуществляют до прекращения поглощения водорода из газовой фазы. Для анализа продуктов гидрирования были применены потенциометрическое титрование, ИКС, Фурье-спектроскопия и элементный анализ. Аппаратура и методика эксперимента описана нами ранее [9], катализаторы готовились по известной методике [6].

Обсуждение результатов

При исследовании каталитического гидрирования бензонитрила, терефтало-, изофталонитрилов мы целенаправленно пытались подобрать такие условия проведения процесса – катализатор, растворитель, температура, давление водорода и соотношение аммиак:динитрил, которые могли бы обеспечить высокий выход и качество целевого продукта при сокращении продолжительности эксперимента.

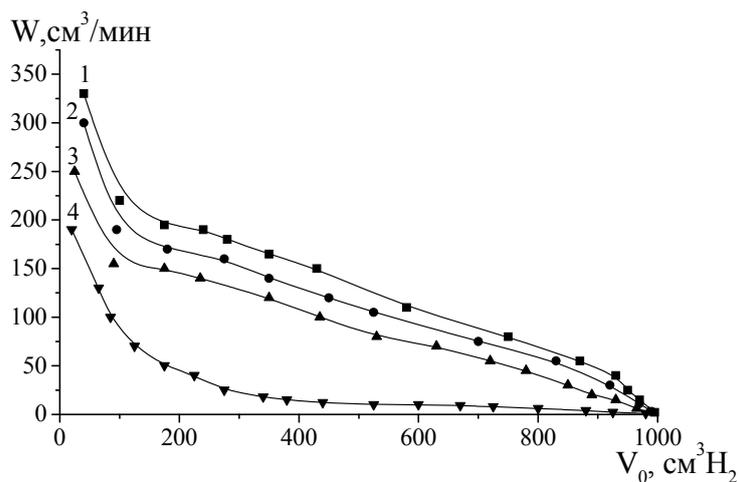
Ранее нами показано, что при гидрировании бензонитрила и терефталонитрила значительное влияние на данный процесс оказывает природа растворителя, причем лучшие результаты достигаются в случае использования спиртов в присутствии аммиака [1, 10, 11]. Мы в своих исследованиях при гидрировании ароматических моно-, динитрилов (бензонитрила и терефталонитрила) на катализаторе Ni-Nb_{ск} в жидкой фазе под давлением водорода в изобарно-изотермическом режиме (3,0 МПаН₂, при 333 К) использовали в качестве растворителей метанол, этанол, бутанол (рис. 1), предварительно насыщенного аммиаком при охлаждении (нитрил : аммиак = 1:1, соотношение в г).

Из рис. 1 видно, что при гидрировании бензонитрил в метаноле начальная скорость гидрирования составляет 328 см³/мин (рис. 1, кр.1), а в этанол и бутанол 300 и 250 см³/мин, соответственно (рис. 1, кр. 2 и кр. 3). В идентичных условиях начальная скорость гидрирования бензонитрил в 1,5-2 раза выше начальной скорости гидрирования терефталонитрил.

Установлено, что на катализаторе и Ni-Nb_{ск} гидрирование бензонитрила протекает с монотонно убывающей во времени скоростью, поглощается рассчитанное количество водорода. На всех изученных растворителях характер кинетических кривых не меняется (отмечено более резкое снижение скорости в начале опыта).

В отличие от бензонитрила при гидрировании терефталонитрил наблюдается сложный ход кинетических кривых. Характерной особенностью кинетики гидрирования изофталонитрила является постоянное и довольно значительное (при больших начальных скоростях) снижение скорости реакции в течение всего опыта [2, 4, 10].

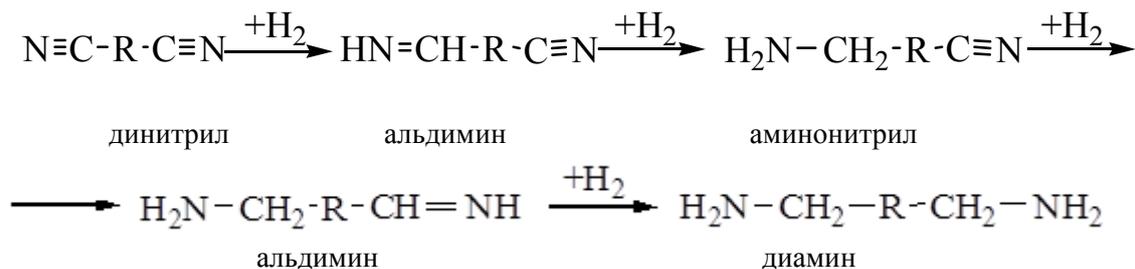
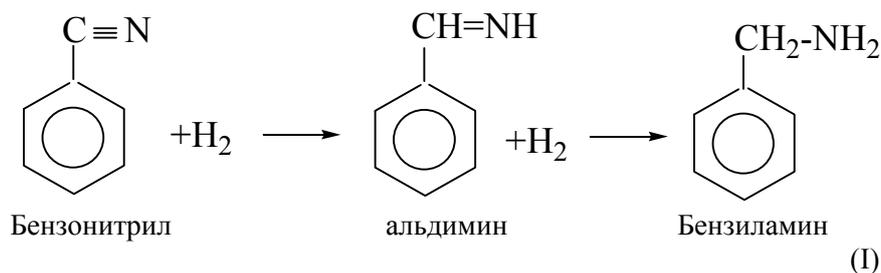
Сравнительные результаты гидрирования бензонитрила и терефталонитрила на Н-5 показывают (рис. 1), что в течение всего опыта скорость гидрирования бензонитрила значительно выше скорости гидрирования терефталонитрила, особенно, к моменту полугидрирования (после поглощения 50% необходимого водорода) скорость гидрирования бензонитрила составляет 125 см³/мин, а скорость гидрирования терефталонитрила - 12,5 см³/мин, т.е. снижается 10-12 раз по сравнению со скоростью гидрирования бензонитрила.



1 – метанол + NH₃; 2 – этанол + NH₃; 3 – бутанол + NH₃;
4 – этанол + NH₃ (терефталонитрил)

Рисунок 1 - Гидрирование бензонитрила ($A_{2H_2} = 1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$) на катализаторе (0,5 г) Ni-Nb_{ск} (5 % Nb) в алифатических спиртах при 3,0 МПа и 333 К (нитрил:аммиак = 1:1, г/г)

При гидрировании моно-, динитрилов первым промежуточным соединением, образующимся на поверхности катализатора, является альдимин [1, 2, 4-7, 9-14]:



При гидрировании динитрилов ароматического ряда в отсутствие аммиака резкая разница наблюдается в выходе диаминов в зависимости от природы растворителя [6, 10, 12, 15]. Высокий выход первичных аминов наблюдается в спиртах в присутствии аммиака.

Исследована гидрогенизация бензонитрила на промотированных скелетных катализаторах на основе никеля-Ренея из сплава Ni:Al = 1:1 в низших алифатических спиртах в присутствии аммиака (C₁-C₄, P = 3,0 МПа, T = 333 К).

Как уже отмечалось добавки аммиака в реакционную смесь при гидрировании нитрилов и динитрилов значительно повышают выход первичных аминов и диаминов.

С этой целью нами изучалось влияние добавки аммиака в отношении нитрил (бензонитрил):аммиак = 1:1 и 1:3 при 3,0 МПа, 333 К в алифатических спиртах, предварительно насыщенном аммиаком при охлаждении. В качестве растворителей использовали метанол, этанол, изопропанол и изобутанол. Результаты гидрирования бензонитрила при различных количествах аммиака на трех катализаторах представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Гидрирование бензонитрила на скелетных никелевых катализаторах в различных растворителях

Растворитель: спирт+аммиак	Ni _{ск} (Ni:Al=50:50)		Ni-Ti _{ск} (A-3) (Ni:Ti:Al=47:3:50)3		Ni-Nb _{ск} (H-5) (Ni: Nb:Al=45:5:50)	
	τ, мин	Бензиламин, %	τ, мин	Бензиламин, %	τ, мин	Бензиламин, %
Нитрил:NH ₃ = 1:1 г/г						
CH ₃ OH+ NH ₃	39	86-87	12	95-96	5	96-97
C ₂ H ₅ OH+ NH ₃	43	85-86	14	93-95	5,7	95-96
изо-C ₃ H ₇ OH+ NH ₃	55	83-84	18	92-94	7,5	94-95
изо-C ₄ H ₉ OH+ NH ₃	70	82-83	23	91-93	9,5	93-94
Нитрил:NH ₃ = 1:3 г/г						
CH ₃ OH+ NH ₃	32	87-89	10	96-97	4,1	97-99
C ₂ H ₅ OH+ NH ₃	35	86-88	11	95-96	4,7	96-98
изо-C ₃ H ₇ OH+ NH ₃	46	84-85	15	94-95	6,3	94-96
изо-C ₄ H ₉ OH+ NH ₃	58	83-84	19	93-94	7,9	93-95
<i>Примечание:</i> τ – продолжительность процесса, P _{H₂} = 3,0 МПа, T = 333К, q _{кат} – 0,5г						

Сравнительные результаты гидрирования бензонитрила на Ni-Ренея из сплава Ni:Al = 50:50 и модифицированных с добавками Ti, Nb катализаторах в низших алифатических спиртах в присутствии аммиака спирте при давлении 3,0 МПаH₂ и 333 К показывают, что характерной особенностью кинетики гидрирования бензонитрила является постоянное снижение скорости реакции в течение всего опыта (рис. 1) [10, 11].

Из данных табл. 1 видно, что выход бензиламина и скорость гидрирования бензонитрила растет с увеличением концентрации аммиака. Максимальный выход целевого продукта (бензиламина) 97-99 % соответствует весовому соотношению нитрил:аммиак, равном 1:3.

По активности катализатор Ni-Nb_{ск} оказался в 7-8 раз активнее Ni_{ск}, а Ni-Ti_{ск} – почти в 2-3 раза (табл. 1). Из данных табл. 1 явствуют, что катализаторы Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} являются более активными и селективными по сравнению с Ni-скелетным. Выход бензиламина в присутствии аммиака (нитрил: аммиак = 1:3, г/г) на Ni_{ск} катализаторе составляет 87-89 %, на катализаторах Ni-Ti_{ск} и Ni-Nb_{ск} - 96-97 и 97-99 %, соответственно.

При гидрировании бензонитрила до бензиламина в жидкой фазе под давлением водорода в изобарно-изотермическом режиме исследованные катализаторы по уменьшению активности располагаются в ряд:



Исследованные растворители по уменьшению скорости гидрирования бензонитрила располагаются в следующий ряд:



По выходу бензиламина последовательность расположения растворителей сохраняется. Форма кинетических кривых не меняется. Из этой последовательности следует, что по мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования бензонитрила в растворителе уменьшается.

Нами для изучения процесса гидрирования смесей изофтало-, терефталонитрилов проведены опыты при соотношении изофталонитрила к терефталонитрилу 50:50 (г/г, по весу). Сравнительные результаты гидрирования бензонитрила, изофталонитрила, терефталонитрила и смесей изофтало-, терефталонитрилов на Н-5 катализаторе приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Гидрирование бензонитрила, изофталонитрила, терефталонитрила и смесей изофтало-, терефталонитрилов на Н-5 катализаторе в метаноле

Гидрируемое вещество	Продолжительность процесса, τ, мин	Скорость полугидрирования, W см ³ Н ₂ /мин	Выход моно-,ксилилендиаминов, масс. %
333 К			
Бензонитрил	4	230	98-99
Изофталонитрил	29	80	97-98*
Терефталонитрил	32	65	97-98**
м-динитрил:п-динитрил (50:50, г/г)	33	50	95-96
<i>Примечание:</i> - $q_{кат} = 0,5$ г., $A = 1000$ см ³ Н ₂ , $P = 4,0$ МПа Н ₂ , динитрил:аммиак = 1:3 (г/г), *м-КДА, **п-КДА			

Как видно из табл. 2 в идентичных условиях с наибольшей скоростью гидрируется бензонитрил с 98-99 % выходом соответствующего бензиламина, а с наименьшей скоростью смесей изофталонитрила с терефталонитрилом при соотношении изофталонитрил: терефталонитрил (м-динитрил : п-динитрил) = 50:50 (г/г) с выходом смесей м-, п-ксилилендиаминов 95-96 %. В данном случае подтверждается положение: чем больше молекулярной массы (М.М.) гидрируемого соединения и с усложнением строения нитрилов, тем ниже скорость реакции гидрирования [10, 16].

Исследованные моно-, динитрилы и их смеси по уменьшению скорости реакции гидрирования располагаются в следующий ряд:

бензонитрил > изофталонитрил > терефталонитрил > изофталонитрил:терефталонитрил = 50:50

По выходу соответствующих аминов, диаминов последовательность расположения сохраняется.

Жидкофазное гидрирование изофтало-, терефталонитрилов на промотированных катализаторах на основе Ni-Ренея из сплава Ni:Al = 1:1 (Ni-Ti_{ск}, Ni-Nb_{ск}) в спиртовой среде под давлением водорода в присутствии аммиака протекает с уменьшающейся во времени скоростью. Гидрирование начинается с очень большой скоростью до поглощения двух молей водорода на моль динитрила, после чего скорость поглощения водорода несколько падает, два последующих моля водорода присоединяются медленно (рис. 1, кр.4).

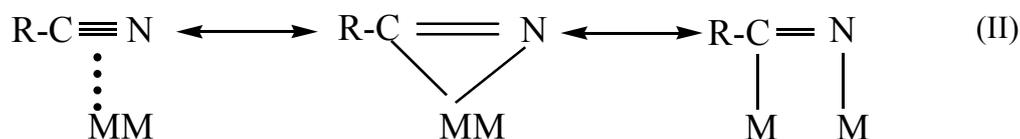
Благоприятное соотношение реагирующих компонентов на поверхности катализатора в спирте в наших опытах наблюдается при соотношении нитрил : аммиак = 1:3 (г/г).

Классическим способом получения первичных моно- и диаминов остается способ гидрогенизации нитрилов и динитрилов в присутствии аммиака [1, 4-7, 9-16]. Аммиак препятствует реакционно-способному альдиминому реагировать с первичным амином, при взаимодействии которых образуются шиффово основание и при дальнейшем взаимодействии с водородом переходит во вторичный амин. Возможно также взаимодействие вторичного амина с альдимином [1, 6, 9, 10, 13-17].

Активность и селективность катализатора Н-5 в данном случае можно связать с высокой степенью обогащения его прочносвязанным адсорбированным водородом, а также наличие окислов d-металлов, окисные прослойки в скелетных катализаторах приводят к повышению доли микропор, увеличению удельной поверхности катализатора, оказывают влияние на адсорбционные свойства, селективность, избирательность и стабильность. Введение в Ni-Al-сплав легко выщелачивающихся и окисляющихся добавок (до 10 вес. %) приводит к росту фактора эффективности [1, 2, 4, 12, 18-20].

Из литературы [1, 2, 4-7, 9-17, 21] и схемы реакции изображенной выше (схема (I)) следует, что первым промежуточным соединением, образующимся на поверхности катализатора при гидрировании нитрилов, является альдимин.

Если при адсорбции на поверхности катализаторов нитрил координируется с катализатором π -связью, тогда электроны металла локализуются на разрыхляющих π^* -орбиталях группы CN [10, 17, 22]:



Если на катализаторе образуется одна из структур (II), то при присоединении водорода разрывается одна или две связи нитрил-металл. После присоединения двух атомов водорода промежуточным соединением при гидрировании нитрила является реакционноактивный альдимин $\text{R}-\text{CH}=\text{NH}$, который затем превращается в первичный амин. Нуклеофильная реакция альдимины с амином дает шиффово основание с выделением аммиака. Шиффово основание гидрируется до вторичного амина [17].

Заключение. Результаты гидрирования бензонитрила, изофталонитрила, терефталонитрила и смесей изофтало-, терефталонитрилов на $\text{Ni-Nb}_{\text{СК}}$ показывают, что характерной особенностью кинетики гидрирования ароматических моно-, динитрилов является постоянное снижение скорости реакции в течение всего опыта, в случае гидрирования фталодинитрилов довольно значительное к моменту полугидрирования, после поглощения 2,0 моля (50%) необходимого водорода, при больших начальных скоростях.

Установлено, что при гидрировании бензонитрила активность $\text{Ni-Nb}_{\text{СК}}$ катализатора в 7-8 раза выше, чем $\text{Ni}_{\text{СК}}$ и в 2-3 раза выше активности $\text{Ni-Ti}_{\text{СК}}$, а при гидрировании смесей изофтало-, терефталонитрилов $\text{Ni-Nb}_{\text{СК}}$ оказался в 4-5 раз активнее $\text{Ni}_{\text{СК}}$.

Показано, что в изученных условиях проведения эксперимента (4,0 МПа H_2 и 333 К) по мере увеличения молекулярной массы спирта скорость гидрирования бензонитрила, изофтало-, терефталонитрилов в растворителе уменьшается. В метаноле при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) на катализаторе $\text{Ni-Nb}_{\text{СК}}$ выход бензиламина составляет 98-99 %, выход смеси м-, п-ксилилендиаминов - 95- 96 %.

С усложнением строения нитрилов, динитрилов скорость реакции гидрирования уменьшается и по своей реакционной способности изученные моно-, динитрилы располагаются в следующей последовательности: бензонитрил > изофталонитрил > терефталонитрил > изофталонитрил: терефталонитрил = 50:50.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Абильтин Т.С. Жидкофазная гидрогенизация нитрилов на промотированных никелевых катализаторах Ренея (сообщение 1) // Узбек. хим. журн. -2008. -№2. - С. 40-44.
- [2] Абильтин Т.С., Жубанов К.А., Аубакиров Е.А., Василина Г.К., Бурханбеков К.Е. Жидкофазное гидрирование смесей изофтало-, терефталонитрилов на промотированных катализаторах // Изв. НАН РК. Серия химии и технологии – 2016. – № 3 (417). – С. 27-33.
- [3] Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. - М.:Химия, 1978.- 200 с.
- [4] Жубанов К.А., Абильтин Т.С., Бижанова Н.Б., Жубанов Б.А., Кравцова В.Д. п-Ксилилендиамин и новые полиимиды на его основе // Журн. приклад. химии. - 2003. - Т.76, вып. 8. - С. 1341-1345.
- [5] Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Сладкова Т.А. Получение п-ксилилендиамина каталитическим восстановлением динитрила терефталевой кислоты // Докл. АН СССР. - 1957. - Т. 112, № 5. - С.880-881.
- [6] Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук. – Алма-Ата, 1962. - 155 с.
- [7] Абильтин Т.С., Кусепов А.К., Жубанов К.А. О некоторых закономерностях реакции гидрирования нитрилов под давлением водорода. // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. - 2002. №2. - С. 43-63.
- [8] Чеголя А.С. Исследование в области гидрирования органических соединений на рутения: автореф. ... докт. хим. наук:02.00.03 – М:МГУ, 1968. - 43 с.
- [9] Абильтин Т.С., Жубанов К.А., Бижан Н.Б. Механизм гидрирования β -децилоксипропионитрила // Журн. физичес. химии. - 2004. - Т. 78, № 10. - С. 1758-1763.
- [10] Абильтин Т.С. Каталитический синтез алифатических и ароматических аминов под давлением водорода: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.15 – Алматы: КазНУ, 2010. - 239 с.

- [11] Абильтин Т.С. Гидрогенизация бензонитрила на Ni-Nb катализаторе под давлением водорода // Вестник КазНУ. - 2011. - №1 (61). - С.476-479.
- [12] Абильтин Т.С. Каталитическое восстановление динитрила терефталевой кислоты // Промышленность Казахстана. - 2006. - №3(36). - С. 68-70.
- [13] Ключев М.В., Савватеев О.П., Ерыкалов Ю.Г. Катализаторы гидрогенизации нитрилов // Вопросы кинетики и катализа: межвуз. сб. науч. тр./ Хим. техн. ин-т.- Иваново, 1983. - С. 67-72.
- [14] Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи химии. - 1964. - Т. 33, № 6. - С. 664-686. [15]
- [15] Абильтин Т.С., Аубакиров Е.А., Ташмухамбетова Ж.Х., Жакирова Н.К. Гидрирование терефталонитрила в различных по природе растворителях под давлением водорода // Изв. НАН РК. Серия химии и технологии – 2014. – № 6 (406). – С. 53-61.
- [16] Кусепов А.К. Гидрогенизация алифатических нитрилов под давлением водорода: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15. – Алма-Ата: ИОКЭ, 1983. - 114 с.
- [17] Павленко Н.В., Трипольский А.М., Прохоренко. Е.В. Голодец Г.И. Механизм и кинетика селективного гидрирования ацетонитрила на некоторых переходных металлах // Кинетика и катализ. - 1987. - Т.28, Вып.6. - С. 1382-1388.
- [18] Швеиц И.С. Исследование промотированных скелетных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования: автореф. дисс. ...канд. хим. наук. – Алма-Ата, 1973. - 27 с.
- [19] Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Голубкова Г.В., Козлова Л.В. Активность скелетных катализаторов из Ni-Al-Ti-сплавов, полученных пирометаллургическим и механохимическим сплавлением, в процессах гидрирования // Кинетика и катализ. - 1995. - Т.36, №1. - С.117-120.
- [20] Пушкарева Г.А., Фасман А.Б. Активность и селективность многокомпонентных никелевых катализаторов Ренея // Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII группы: сб. науч. тр./ ин-т органического катализа и электрохимии. – Алма-Ата: Наука, 1980. - Т.20. - С. 34-43.
- [21] Hochard F., Jobic H., Massardier J., Renouprez. A. G. Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Reney nicel catalysis reactive hydrogen // J. of Molecular Catalysis A: Chemical 95. - 1995. - P. 165-172.
- [22] Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. - Алма-Ата: Наука, 1984. - 352 с.

REFERENCES

- [1] Abildin T. S. Liquid phase hydrogenation of nitriles on promoted nickel Reney catalysts. Information // The Uzbek Chemical Journal. - 2008. - №2. - P. 40-44.
- [2] Abildin T.S., Zhubanov K.A., Aubakirov E.A., Vasilina G.K., Burkhanbekov K.E. Liquid-phase hydrogenation of mixtures isophthal-, terephthalonitriles on promoted catalysts // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology - 2016. - № 3 (417). - P. 27-33.
- [3] Suvorov B. V., Bukeikhanov N. R. Oxidation reactions in organic synthesis. – Moscow: Chemistry, 1978. – 200 p.
- [4] Zhubanov K. A., Abildin T. S., Bizhanova N. B., Zhubanov B. A., Kravtsova V. D., p-xylylenediamine and new polyimides based on it // Journal of applied chemistry. – 2003, – V. 76, № 8. – P. 1341-1345.
- [5] Freidlin L. H., Balandin A.A., Sladkova T. A. Preparation of p- xylylenediamine by catalytic reduction of the dinitrile of terephthalic acid // Report. USSR Academy of Sciences. – 1957. – V.112, № 5. – P. 880-881.
- [6] Bizhanov F. B. Hydrogenation of phthalonitriles on skeletal cobalt catalyst: dis. ... candidate of chem. sciences: 02.035. - Alma-Ata: IPC, 1962. - 155 p.
- [7] Abildin T.S., Kusepov A.K., Zhubanov K.A. About some the regularities of the reaction of hydrogenation of nitriles under hydrogen pressure // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry. 2002. № 2. P. 43-63.
- [8] Chegolya A. S. Research on the hydrogenation of organic compounds of ruthenium: autoref. ... doctor of chemical sciences: 02.00.03 – Moscow: Moscow State University, 1968, – 43 p.
- [9] Abildin T. S., Zhubanov K. A., Bizhan N. B. The mechanism of the hydrogenation of β -decyloxy propionitrile // Journal of physical chemistry. – 2004. – V. 78, № 10. – P. 1758-1763.
- [10] Abildin T.S. Catalytic synthesis of aliphatic and aromatic amines under hydrogen pressure: dis. ... doctor of chem. science.: 02.00.15 - Almaty: KazNU, 2010. -239 p.
- [11] Abildin T. S. Hydrogenation of benzonitrile on a Ni-Nb catalyst under hydrogen pressure// KazNU bulletin. Chem. series – 2011. – N1(61). - p.476-479.
- [12] Abildina T. S. The catalytic reduction of the dinitrile of terephthalic acid // Industry of Kazakhstan. – 2006. – № 3 (36). – P. 68-70.
- [13] Klyuev M. V. Savvateev O. P., Erykalov Y. G. Nitrile hydrogenation catalysts // Questions of Kinetics and Catalysis: Interuniversity collection of scientific papers / Chem. tehn. Institute – Ivanovo, 1983. – P. 67-72.
- [14] Freidlin L. H., Sladkova T. A. The catalytic reduction of nitriles // Russian Chemical. 1964. V. 33, № 6. – P. 664-686.
- [15] Abildin T.S., Aubakirov E.A., Tashmuhambetova J.Kh., Zhakirova N.K. Hydrogenation of terephthalonitrile in the solvents with different nature under the hydrogen pressure // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology - 2014. - № 6 (406). - P. 53-61.
- [16] Kusepov A.K. Hydrogenation of aliphatic nitriles under hydrogen pressure: dis. ... cand. chem. sciences: 02.00.15. - Alma-Ata: IOEK, 1983. - 114 p
- [17] Pavlenko N.V., Tripolski A.M., Prokhorenko E.V., Golodets G.I. The mechanism and kinetics of the selective hydrogenation of acetonitrile in some transition metals // Kinetics and Catalysis. - 1987. – V.28, ad.6. - P. 1382-1388.

[18] Cshvets I.S. The research promoted Raney nickel catalyst for hydrogenation reactions: aut. diss. ... cand. chem. science: 02.00.15. – Alm-Ata: IOKE, 1973. – 27 p.

[19] Gostikin V.P., Nischenkova L.G., Golubkov G.V. Kozlov L.V. The activity of skeletal catalysts Ni-Al-Ti-alloys obtained by pyrometallurgical and mechanochemical alloying, in hydrogenation processes // Kinetics and Catalysis. - 1995. – V.36, № 1. - P. 117-120.

[20] Pushkarev G.A., Fasman A.B. The activity and selectivity of multicomponent Raney nickel catalysts. [Aktivnost i selektivnost mnogokomponentnyh nikel'nykh katalizatorov Reneya]. // Catalytic and adsorption properties of the metals of Group VIII: collection of scientific papers. / Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry. – Alm-Atay: Nauka, 1980. - T.20. - P. 34-43.

[21] Hochard F., Jobic H., Massardier J., Renouprez. A. G. Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Raney nickel catalysis reactive hydrogen // J. of Molecular Catalysis A: Chemical 95. - 1995. - P. 165-172.

[22] Dorfman Ya.A. Catalysis and mechanisms of hydrogenation and Oxydation– Alma-Ata: Nauka, 1984. -352 p.

ӘОЖ: 541.128:547.239:661.18:661.717.3

^{1,2}Т.С. Әбілдин, ¹Г.Қ. Василина, ²М.А. Елубай,
²М.А. Сулейменов, ¹Қ. Мұхитов, ²М. Қажыбаева, ²Д. Жаркенова

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;
²С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ., Қазақстан

АРОМАТТЫ МОНО-, ДИНИТРИЛДЕРДІ ТҮРЛЕНГЕН НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА СУТЕК ҚЫСЫМЫНДА ГИДРЛЕУ

Аннотация. Ароматты моно-, динитрилдерді спирте түрленген никель катализаторларында сутек қысымында аммиактың қатысында гидрлеу нәтижелерін салыстыру жасалынды.

Нитрилдердің молекулалық салмағы өскен сайын және құрылысының күрделіленуіне байланысты олардың гидрлену жылдамдығы төмендейтіндігі анықталды. Зерттелген нитрилдер гидрлену жылдамдықтарының төмендеуі бойынша келесі ретпен орналасады: бензонитрил > изофталонитрил > терефталонитрил > изофталонитрил: терефталонитрил = 50:50.

Метанолда нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) ара қатынасында, 4,0 МПаН₂ және 333 К-де Ni-Nb_{сқ} катализаторында бензиламиннің шығымы 98-99 %, м-, п-ксилилендиаминдер қоспасының шығымы 95-96 % құрайтындығы көрсетілді.

Түйін сөздер: бензонитрил, изофтало-, терефталонитрилдер, бензиламин, м-, п-ксилилендиаминдер, моно-, динитрилдер, моно-, диаминдер, катализатор, гидрлеу.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 37 – 45

B.K. Kasenov, Zh.I. Sagintaeva, Sh.B. Kasenova, E.E. Kuanyshbekov

J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

kasenov1946@mail.ru**INVESTIGATION OF SOME ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ZINCATO-MANGANITES $\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me-Mg, Ca, Sr, Ba)**

Abstract: The paper presents the results of electrophysical studies of zincate-manganites $\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba).

The zincate manganites subjected to electrophysical investigation were obtained by the ceramic technology in the range 800-1200 ° C from alkaline earth metal carbonates and lanthanum (III), zinc (II) and manganese (III) oxides. It has been established that all synthesized zincate manganites crystallize in cubic syngony. Their lattice parameters, incl. Their number of formula units, the volumes of elementary cells, x-ray and pycnometric densities.

Further on, the temperature dependences of the electrical capacity (C), the dielectric constant (R), and the electrical resistivity (R) of new zincate manganites of lanthanum and alkaline earth metals of the composition $\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba). $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$ at 453 K exhibits a sharp drop in the permittivity from 21.6 to 56, which is shown by its piezoelectric properties.

On the basis of the conducted studies it was established that all the zincate-manganites studied in this temperature range exhibit semiconductor and metallic conductivities alternating one after the other. In the zincate manganites $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$ and $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$, as the temperature increases, the dielectric constant increases to 10^6 - 10^7 , which indicates their promise as a capacitor material.

Key words: Zincato-manganite, lanthanum, alkaline earth metals, electrophysics.

УДК 546.654:442:47+549.5

Б.К. Касенов, Ж.И. Сагинтаева, Ш.Б. Касенова, Е.Е. Куанышбеков

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНКАТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba)

Аннотация: В статье приводятся результаты электрофизических исследований цинкато-манганитов $\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba).

Подвергаемые к электрофизическому исследованию цинкато-манганиты получены методом керамической технологии в интервале 800-1200°C из карбонатов щелочноземельных металлов и оксидов лантана (III), цинка (II) и марганца (III). Установлено, что все синтезированные цинкато-манганиты кристаллизуются в кубической сингонии. Определены их параметры решеток, в т.ч. их число формульных единиц, объемы элементарных ячеек, рентгеновские и пикнометрические плотности.

Далее на приборе LCR (Производство «Тайвань») в интервале 293-483 К исследованы температурные зависимости электроемкости (C), диэлектрической проницаемости (ϵ) и электросопротивления (R) полученных новых цинкато-манганитов лантана и щелочноземельных металлов состава $\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba). На основании проведенных исследований установлено, что все изучаемые цинкато-манганиты в указанном интервале температуры проявляют полупроводниковые и металлические проводимости, чередующие друг за другом. У $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$ при 453 К наблюдается резкое падение диэлектрической проницаемости от 21,6 млн до 56, что показывает его пьезоэлектрические свойства.

У цинкато-манганитов $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$ и $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$ с повышением температуры увеличиваются величины диэлектрической проницаемости достигая до 10^6 - 10^7 , что показывают их перспективность в качестве конденсаторных материалов.

Ключевые слова: Цинкато-манганит, лантан, щелочноземельные металлы, электрофизика.

Магнитные полупроводники, к классу которых относится оксид цинка, легированный переходными металлами (Mn, Co) представляют большой интерес для создания нового поколения устройств хранения и записи информации, поскольку позволяют оперировать как электрическими, так и магнитными степенями свободы в пределах одного и того же материала. Широкозонные разбавленные магнитные полупроводники на основе ZnO, сочетая электрические и ферромагнитные свойства с оптической прозрачностью, открывают возможности для создания новых устройств спинтроники [1]. Следует также особо отметить, что манганиты редкоземельных элементов, допированные оксидами щелочноземельных металлов, обладающие гигантскими и колоссальными магнитосопротивлениями представляют особый интерес для создания датчиков магнитного поля, считывающие головки для магнитной записи высокой плотности и др. [2].

В Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева в течение ряда лет проводятся систематические и целенаправленные исследования по синтезу и изучению физико-химических свойств двойных и тройных манганитов, хромитов, ферритов, манганито-ферритов, купрато-манганитов, кобальто-манганитов, хромито-манганитов, цинкато-манганитов, ферро-хромоманганитов и других перспективных соединений, результаты которых обобщены в ряде монографиях и опубликованы в международных научных журналах [3-17].

В связи с вышеизложенными целью данной работы является исследование электрофизических свойств синтезированных нами новых цинкато-манганитов $LaMe_2ZnMnO_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba). Данные цинкато-манганиты получены нами по керамической технологии из карбонатов щелочноземельных металлов и оксидов лантана (III), цинка (II) и марганца (III). Методом рентгенофазового анализа и индифицированием рентгенограмм указанных цинкато-манганитов установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии в структуре перовскита с пространственной группой $Rm\bar{3}m$ и определены их параметры решеток: число формульных единиц в электронной ячейке, объемы элементарной ячейки кристаллической решетки, рентгеновские и пикнометрические плотности [18, 19].

Измерения электрофизических свойств проводились согласно методикам [20, 21].

Исследование электрофизических свойств (диэлектрической проницаемости и электрического сопротивления) проводилось путем измерения емкости образцов на серийном приборе LCR-800 (Taiwan) при рабочей частоте 1кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме со временем выдержки при каждой фиксированной температуре.

Предварительно изготавливались плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1,3 мм со связующей добавкой (~1,5 %). Прессование проводилось под давлением 20 кг/см². Полученные диски обжигались в силитовой печи при 1000 °С в течение 6 часов. С целью придания достаточной для проведения эксперимента прочности образцы выдерживали в течение 8 часов при температуре 600 °С. Далее проводилось их тщательное двухстороннее шлифование. Применена двухэлектродная система, электроды нанесены вжиганием серебряной пасты.

Диэлектрическая проницаемость определялась из емкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов. Для получения зависимости между электрической индукцией D и напряженностью электрического поля E использована схема Сойера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (E петли гистерезиса) проводилось на осциллографе С1-83 с делителем напряжения, состоящим из сопротивления 6 мОм и 700 кОм, и эталонным конденсатором 0,15 мкФ. Частота генератора 300 Гц. Во всех температурных исследованиях образцы помещались в печь, температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к вольтметру В2-34 с погрешностью ±0,1 мВ. Скорость изменения температуры ~5 К/мин.

Величина диэлектрической проницаемости при каждой температуре определялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}, \quad (1)$$

где $C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot S}{d}$ – емкость конденсатора без исследуемого вещества (воздушного).

Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральному электрическому сопротивлению и электроемкости определялись только после предварительной выдержки в течение ~0,5 часа при фиксированной температуре. Это особенно важно в области аномальных изменений указанных выше характеристик. Для сравнения данных по электропроводности проводятся также измерения методом непосредственного отклонения с помощью термоомметра Е6-13А.

Нами для сравнения были проведены электрофизические исследования классического сегнетоэлектрика BaTiO₃, результаты которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость электросопротивления (R) и диэлектрической проницаемости (ε) BaTiO₃ от температуры

T, K	ε	lg R	T, K	ε	lg R
293	1354	3,68	393	1512	4,01
303	1360	3,71	403	1537	4,00
313	1364	3,73	413	1552	3,77
323	1370	3,77	423	1581	3,65
333	1385	3,75	433	1618	3,62
343	1398	3,82	443	1710	3,58
353	1417	3,94	453	1710	3,58
363	1440	4,01	463	1778	3,55
373	1466	4,06	473	1852	3,50
383	1490	4,04	483	1938	3,48

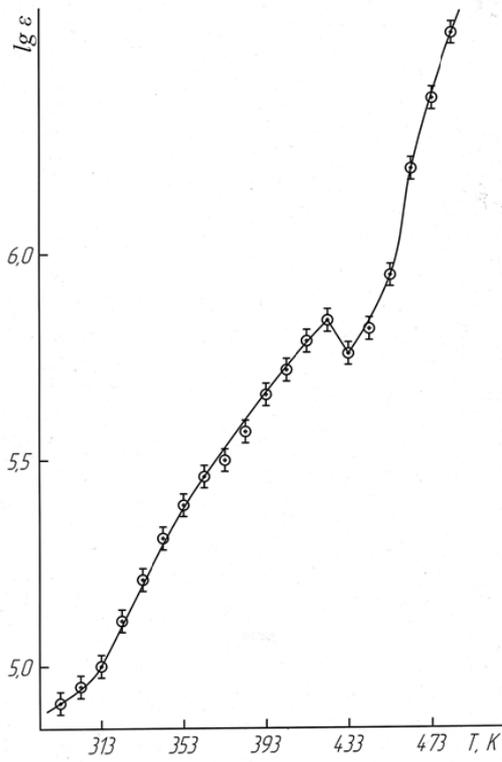
Далее ниже в таблице 2 и на рисунках 1, 2 приведены результаты электрофизических измерений цинкато-манганитов LaMe₂ZnMnO₆ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba).

Таблица 2 – Зависимость электросопротивления (R), электроемкости (C) и диэлектрической проницаемости (ε) от температуры цинкато-манганитов

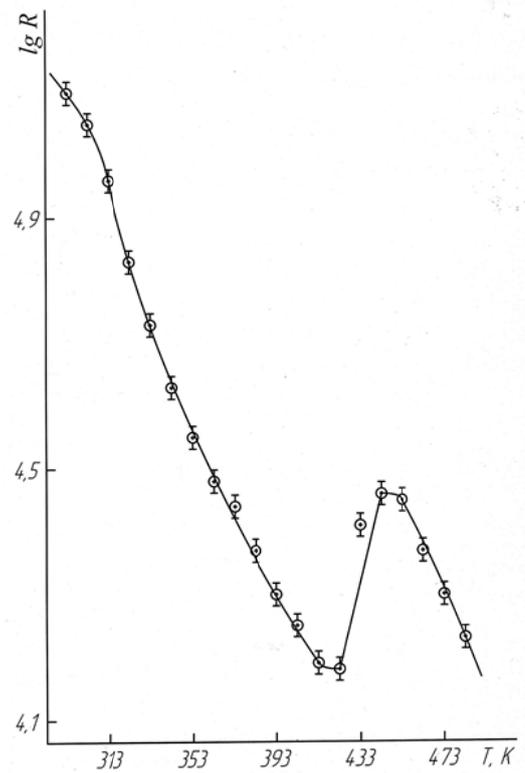
T, K	C, нФ	ε	lg ε	R, Ом	lg R
1	2	3	4	5	6
LaMg ₂ ZnMnO ₆					
293	6,7652	81799	4,91	126300	5,10
303	7,3011	88278	4,95	111900	5,05
313	8,3355	100785	5,00	90510	4,96
323	10,681	129145	5,11	67300	4,83
333	13,44	162505	5,21	53180	4,73
343	16,707	202006	5,31	43000	4,63
353	20,409	246768	5,39	35140	4,55
363	23,773	287442	5,46	29900	4,48
373	26,317	318202	5,50	27370	4,44
383	30,966	374413	5,57	23610	4,37
393	37,908	458350	5,66	19770	4,30
403	43,703	528418	5,72	17600	4,25
413	51,534	623104	5,79	15540	4,19
423	57,441	694526	5,84	15000	4,18
433	47,347	572478	5,76	25930	4,41
443	54,397	657720	5,82	28730	4,46
453	73,747	891683	5,95	28150	4,45
463	134,45	1625650	6,21	23340	4,37
473	197,49	2387874	6,38	19750	4,30
483	283,55	3428436	6,54	16870	4,23
LaCa ₂ ZnMnO ₆					
293	5,866	42218	4,63	178600	5,25
303	6,6793	48072	4,68	132700	5,12
313	8,8752	63876	4,81	95630	4,98
323	11,663	83940	4,92	69720	4,84
333	15,325	110295	5,04	52460	4,72
343	22,008	158394	5,20	37060	4,57

Продолжение таблицы 2					
1	2	3	4	5	6
353	30,18	217208	5,34	27500	4,44
363	38,391	276304	5,44	22020	4,34
373	49,968	359624	5,56	17070	4,23
383	61,07	439526	5,64	14480	4,16
393	67,857	488373	5,69	14010	4,15
403	77,796	559905	5,75	33410	4,52
413	134,64	969017	5,99	28520	4,46
423	264,54	1903919	6,28	22390	4,35
433	706,43	5084242	6,71	18170	4,26
443	1545,3	11121667	7,05	11470	4,06
453	3008,6	21653172	7,34	7183	3,86
463	0,00773	56	1,75	2871000	6,46
473	0,00702	51	1,70	3437000	6,54
483	0,00671	48	1,68	4208000	6,62
LaSr ₂ ZnMnO ₆					
293	0,141	1086	3,04	1802000	6,26
303	0,20134	1551	3,19	1396000	6,14
313	0,25633	1974	3,30	1119000	6,05
323	0,35062	2700	3,43	888200	5,95
333	0,55298	4258	3,63	709300	5,85
343	0,60324	4646	3,67	549500	5,74
353	0,84169	6482	3,81	399400	5,60
363	1,0895	8390	3,92	312300	5,49
373	1,4193	10930	4,04	245000	5,39
383	1,7536	13504	4,13	206300	5,31
393	2,1524	16575	4,22	184600	5,27
403	2,01	15479	4,19	242400	5,38
413	1,5051	11591	4,06	397600	5,60
423	1,6475	12687	4,10	414000	5,62
433	2,2424	17268	4,24	375100	5,57
443	3,4279	26398	4,42	308700	5,49
453	5,3101	40892	4,61	244700	5,39
463	9,4299	72619	4,86	180200	5,26
473	17,134	131947	5,12	130100	5,11
483	28,387	218605	5,34	88100	4,94
LaBa ₂ ZnMnO ₆					
293	0,00734	66	1,82	1882000	6,27
303	0,00827	74	1,87	2954000	6,47
313	0,01013	91	1,96	3126000	6,49
323	0,01123	101	2,00	3525000	6,55
333	0,01208	109	2,04	3823000	6,58
343	0,01298	117	2,07	4043000	6,61
353	0,01324	119	2,08	3177000	6,50
363	0,01436	129	2,11	2789000	6,45
373	0,01365	123	2,09	2816000	6,45
383	0,01187	107	2,03	3106000	6,49
393	0,01033	93	1,97	3510000	6,55
403	0,00861	78	1,89	3759000	6,58
413	0,00756	68	1,83	3047000	6,48
423	0,00772	70	1,84	2720000	6,43
433	0,00819	74	1,87	2979000	6,47
443	0,00885	80	1,90	3384000	6,53
453	0,00906	82	1,91	3662000	6,56
463	0,00962	87	1,94	4278000	6,63
473	0,01051	95	1,98	4498000	6,65
483	0,01156	104	2,02	4917000	6,69

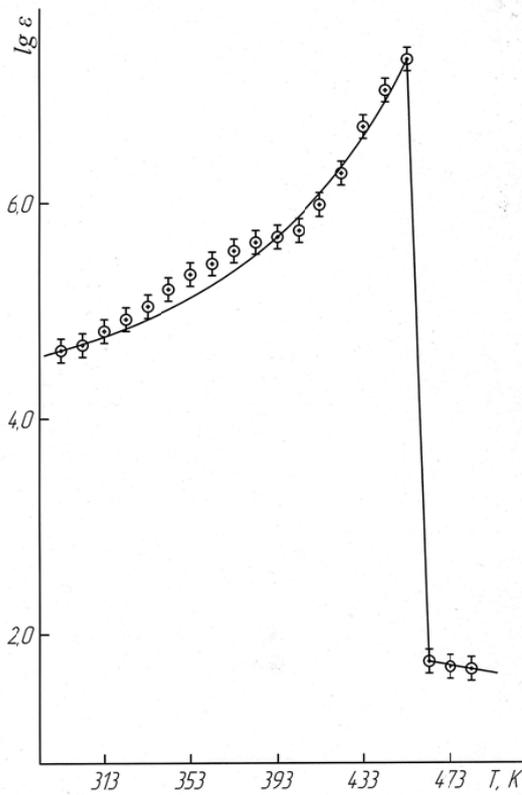
Ниже приводим описания электрофизических характеристик исследуемых цинкато-манганитов.



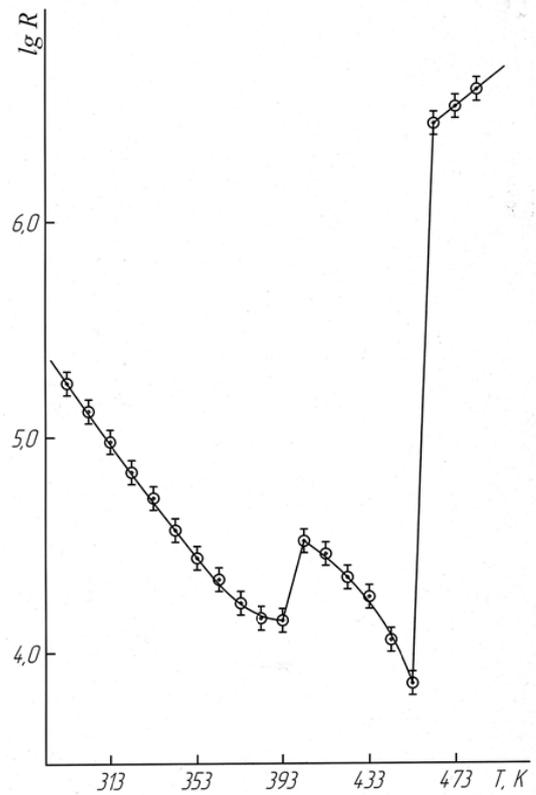
a - $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$



б - $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$



a - $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$



б - $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$

Рисунок 1 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и электросопротивления (б) цинкато-манганитов $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$ и $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$ в интервале 293-483 К

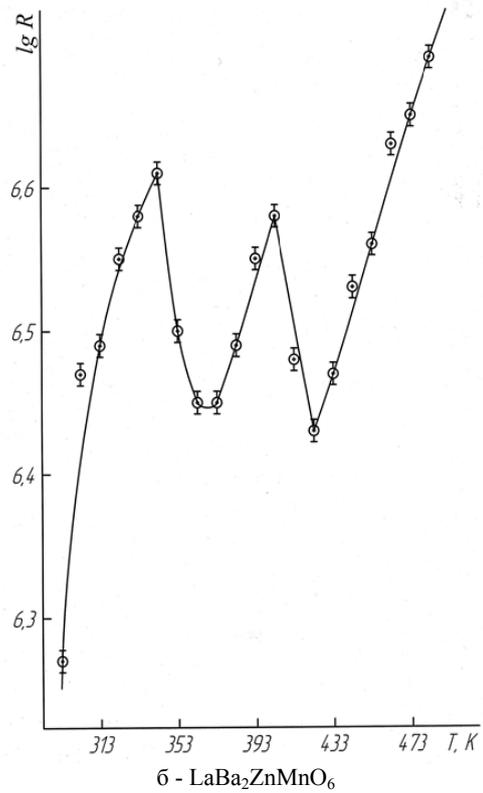
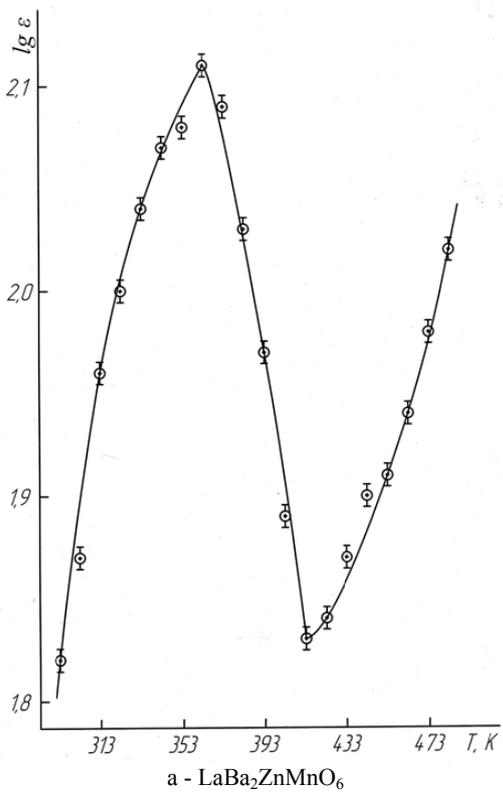
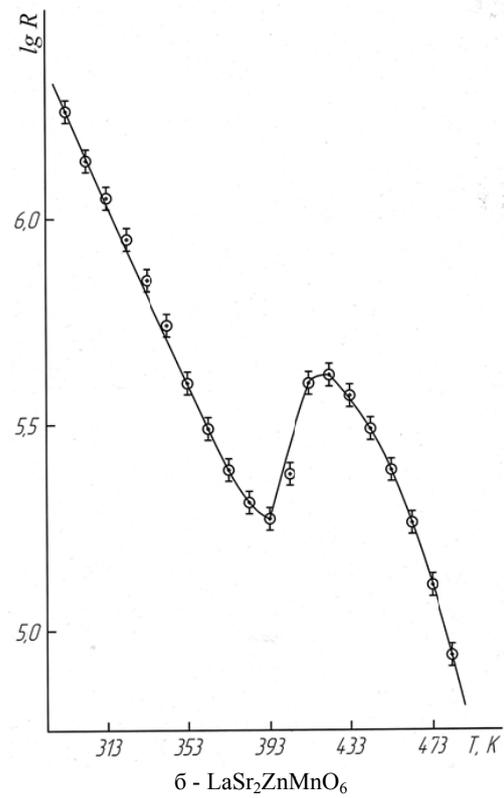
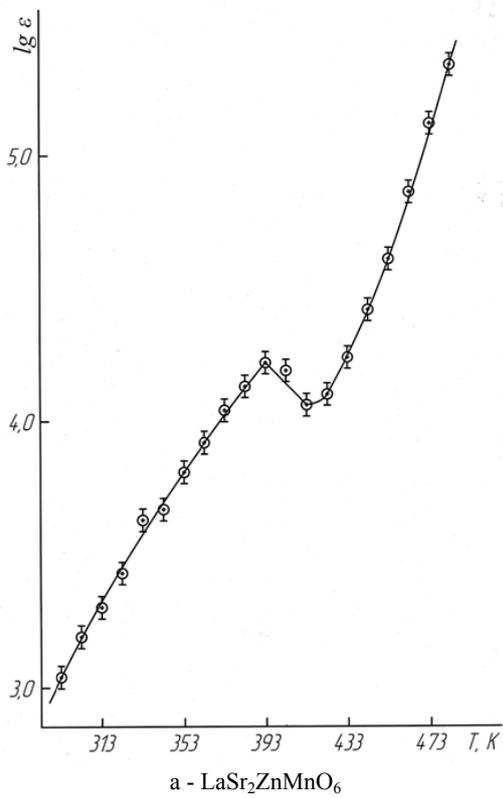


Рисунок 2 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и электросопротивления (б) цинкато-манганитов $\text{LaSr}_2\text{ZnMnO}_6$ и $\text{LaBa}_2\text{ZnMnO}_6$ в интервале 293-483 К

$\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$. В интервале 293-423 К проявляет полупроводниковый, при 423-443 К – металлический, при 443-483 К полупроводниковый характер проводимости, Диэлектрическая проницаемость повышается от 81799 при 293 К до 3428436 при 483 К и представляет интерес как материал для конденсаторной технологии.

$\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$. В интервале 293-393 К проявляет полупроводниковый, при 393-403 К металлический, при 403-453 К – полупроводниковый и при 453-483 К металлический тип проводимости. Диэлектрическая проницаемость возрастает при 453 К до 21,65 млн и резко падает при 463 К до 56. Является перспективным соединением для конденсаторной технологии.

Данный эффект показывает пьезоэлектрический эффект и представляет интерес для создания датчиков.

$\text{LaSr}_2\text{ZnMnO}_6$. В интервале 293-403 К проявляет полупроводниковый, при 403-423 К металлический, при 423-483 К – полупроводниковый характер проводимости.

$\text{LaBa}_2\text{ZnMnO}_6$. В интервале 293-343 К проявляет металлический, при 343-373 К – полупроводниковый, при 373-403 К – металлический, при 403-423 К – полупроводниковый, при 423-483 К – металлический характер проводимости.

Сравнение электрофизических характеристик исследуемых соединений и BaTiO_3 показывает, что диэлектрическая проницаемость (ϵ) цинкато-манганитов $\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$, $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$ и $\text{LaSr}_2\text{ZnMnO}_6$ на 2-4 порядка выше чем у титаната бария, что указывает их перспективность для конденсаторной и полупроводниковой технологии.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Чухакина Т.И., Базуев Г.В., Заблоцкая Е.В., Мелкозерова М.А. Синтез и магнитные свойства сложного оксида $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{CuMnO}_{6.67}$ // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1248-1252. DOI: [10.1134/S0036023611080067](https://doi.org/10.1134/S0036023611080067)

[2] Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал РХО им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.

[3] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Адекенов С.М., Бектурганов Ж.С., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И., Оралова А.Т., Жумадиловым Е.К. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: Изд-во «Тенгри», 2012. – 317 с. ISBN: 978-601-80284-0-3.

[4] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абилядаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконинов Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: Изд-во «Тенгри», 2012. – 112 с. ISBN: 978-601-80229-8-2.

[5] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенов Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: Типография «Тенгри», 2013. – 172 с. ISBN 978-601-80339-9-5.

[6] Ермаганбетов К.Т., Чиркова Л.С., Касенов Б.К. Магнитные свойства и явления переноса в манганитах. – Караганда: Типография издательства КарГУ им. Е.А. Букетова, 2016. – 135 с. ISBN 978-9965-07-979-5.

[7] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Касенов Ш.Б., Сагинтаев Ж.И., Исабаев М.А. Манганиты, хромиты, ферриты редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов. – Караганда: Типография ТОО «Litera», 2016. – 616 с. ISBN 978-601-210-194-2.

[8] Касенова Ш.Б., Мустафин Е.С., Касенов Б.К., Акишева Ж.Н., Бектурганов Ж.С. Теплоемкость и термодинамические функции манганита $\text{DyLiMgMn}_2\text{O}_6$ // Журнал физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 2. – С. 377-379.

[9] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Едильбаева С.Т., Сагинтаева Ж.И., Давренбекова С.Ж. Калориметрия и термодинамические функции манганитов $\text{NdM}^1\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в интервале 298,15-673К // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47, № 1. – С. 31-36.

[10] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Абилядаева А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Давренбеков С.Ж. Теплоемкость и термодинамические функции манганито-ферритов $\text{NdM}^1\text{MnFeO}_5$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}$) в интервале 298,15-673К // Журнал физ. химии. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 739-743. DOI: [10.7868/S0044453713050117](https://doi.org/10.7868/S0044453713050117)

[11] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Бектурганов Н.С., Ермаганбетов К.Т., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Теплоемкость и термодинамические функции нового наноструктурированного купрата – манганита $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$ // Журнал физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 10. – С. 1615-1618. DOI: [10.7868/S0044453714100215](https://doi.org/10.7868/S0044453714100215)

[12] Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Жумадилов Е.К., Мустафин Е.С., Касенов Ш.Б., Едильбаев С.Т. Калориметрия и электрофизические свойства хромита $\text{GdMgCr}_2\text{O}_5$ // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 2. – С. 304-308.

[13] Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А. Калориметрическое исследование теплоемкости ферритов состава $\text{ErMFe}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в интервале температур 298,15-673 К и расчет их термодинамических функций // Теплофизика высоких температур. – 2015. – Т. 53, № 3. – С. 378-382. DOI: [10.7868/S0040364415030084](https://doi.org/10.7868/S0040364415030084)

- [14] Сергазина С.М., Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Еркасов Р.Ш. Термодинамические свойства ферритов $GdMe^II Fe_2O_{5,5}$ ($Me^{II} = Mg, Ca, Sr$) // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 8. – С. 1242-1246.
- [15] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Акубаева М.А., Сагинтаева Ж.И., Едильбаева С.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж. Синтез и рентгенографическое исследование соединений $LaMe^I Mg(CrO_3)_2$ ($Me^I = Li, Na, K$) // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 11. – С. 1812-1813.
- [16] Касенов Б.К., Туртубаева М.О., Амерханова Ш.К., Николов Р.Н., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. Теплоемкость и термодинамические функции манганитов $NdM^{II}_2CoMnO_6$ ($M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$) в интервале 298,15-673 К // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54, № 4. – С. 540-544. DOI: [10.7868/S0040364416040104](https://doi.org/10.7868/S0040364416040104)
- [17] Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е., Ермаганбетов К.Т. Термодинамические свойства цинкато-манганитов состава $LaM^{II}_2ZnMnO_6$ ($M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$) // Журнал физ. химии. – 2016. – Т. 90, № 4. – С. 517-521. DOI: [10.7868/S0044453716040117](https://doi.org/10.7868/S0044453716040117)
- [18] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Теплоемкость и термодинамические функции новых наноразмерных ферро-хромо-манганитов $LaM^{II}_{0,5}FeCrMnO_{6,5}$ ($M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$) // Журнал физ. химии. – 2017. – Т. 91, № 3. – С. 410-416. DOI: [10.1134/S0036024417030116](https://doi.org/10.1134/S0036024417030116)
- [19] Касенов Б.К., Туртубаева М.О., Касенова Ш.Б., Сейсенова А.А., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е. Синтез и рентгенографическое исследование цинкато-манганитов $LaM^{II}_2ZnMnO_5$ ($M^{II} = Mg, Ca$) // Изв. НАН РК. Сер. хим. и технологии. – 2015. – № 2. – С. 79-81.
- [20] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е. Способ получения двойных цинкато-манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов составов $LnM^{II}_2ZnMnO_5$ и $LnM^{II}_2ZnMnO_6$ ($Ln = La, Nd; M^I = Li, Na, K; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$). Заключение о выдаче Патента РК на полезную модель №2016/0308.2.
- [21] Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. – М.: Энергия, 1976. – 256 с.
- [22] Жумадилов Е.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С., Касенов Б.К., Едильбаева С.Т. Исследование электрофизических свойств хромита $GdSrCr_2O_{5,5}$ // Вестник НАН РК. – 2004. – № 5. – С. 114-118.

REFERENCES

- [1] Chupahina T.I., Bazuev G.V., Zabolockaja E.V., Melkozerova M.A. *Zhurnal neorganicheskoy himii*, **2011**, 56, 8, 1248-1252. DOI: [10.1134/S0036023611080067](https://doi.org/10.1134/S0036023611080067)
- [2] Tret'jakov Ju.D., Brylev O.A. *Zhurnal RHO im. D.I. Mendeleeva*, **2000**, 45, 4, 10-16 (In Russ).
- [3] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Adekenov S.M., Bekturganov Zh.S., Kasenova Sh.B., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Oralova A.T., Zhumadilovym E.K. (2012) Double and triple manganites of alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda, Tengri*. ISBN: 978-601-80284-0-3. (In Russ).
- [4] 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. (2012) Radiography, thermodynamics and electrophysics of binary ferrites of alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda, Tengri*. ISBN: 978-601-80229-8-2. (In Russ).
- [5] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S., Kasenov Sh.B., Ermagambet B.T., Sagintaeva Zh.I., Zhumadilov E.K. (2013) Double and triple chromites of alkali, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda, Tengri*, ISBN: 978-601-80339-9-5. (In Russ).
- [6] Ermaganbetov K.T., Chirkova L.S., Kasenov B.K. (2016) Magnetic properties and transport phenomena in manganites. *Karaganda, KarGU im. E.A. Buketova*, ISBN: 978-9965-07-979-5. (In Russ).
- [7] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Kasenov Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Isabaev M.A. (2016) Manganites, chromites, ferrites of rare-earth, alkaline and alkaline-earth metals. *Karaganda, Litera*, ISBN: 978-601-210-194-2. (In Russ).
- [8] Kasenova Sh.B., Mustafin E.S., Kasenov B.K., Akisheva Zh.N., Bekturganov Zh.S. *Zhurnal fiz. himii.*, **2005**, 79, 2: 377-379. (In Russ).
- [9] Kasenov B.K., Mustafin E.S., Kasenova Sh.B., Edil'baeva S.T., Sagintaeva Zh.I., Davrenbekova S.Zh. *Teplofizika vysokih temperatur*. **2009** 47, 1: 31-36. (In Russ).
- [10] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh., Sagintaeva Zh.I., Davrenbekov S.Zh. *Zhurnal fiz. himii*. **2013**, 87, 5: 739-743. DOI: [10.7868/S0044453713050117](https://doi.org/10.7868/S0044453713050117)
- [11] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Bekturganov N.S., Ermaganbetov K.T., Kuanyshbekov E.E., Sejsenova A.A., Smagulova D.I. *Zhurnal fiz. himii*. **2014**, 88, 10: 1615-1618. DOI: [10.7868/S0044453714100215](https://doi.org/10.7868/S0044453714100215)
- [12] Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Zhumadilov E.K., Mustafin E.S., Kasenov Sh.B., Edil'baev S.T. *Zhurnal neorgan. himii*. **2004**, 49, 2: 304-308. (In Russ).
- [13] Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Kuanyshbekov E.E., Sejsenova A.A. *Teplofizika vysokih temperatur*. **2015**, 53, 3: 378-382. DOI: [10.7868/S0040364415030084](https://doi.org/10.7868/S0040364415030084)
- [14] Sergazina S.M., Kasenov B.K., Mustafin E.S., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Erkasov R.Sh. *Zhurnal prikladnoj himii*. **2006**, 79, 8: 1242-1246. (In Russ).
- [15] Kasenov B.K., Mustafin E.S., Akubaeva M.A., Sagintaeva Zh.I., Edil'baeva S.T., Kasenova Sh.B., Davrenbekov S.Zh. *Zhurnal neorgan. himii*. **2008**, 53, 11: 1812-1813. (In Russian).
- [16] Kasenov B.K., Turtubaeva M.O., Amerhanova Sh.K., Nikolov R.N., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. *Teplofizika vysokih temperatur*. **2016**, 54, 4: 540-544. DOI: [10.7868/S0040364416040104](https://doi.org/10.7868/S0040364416040104)
- [17] Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Sejsenova A.A., Turtubaeva M.O., Kuanyshbekov E.E., Ermaganbetov K.T. *Zhurnal fiz. himii*. **2016**, 90, 4: 517-521. DOI: [10.7868/S0044453716040117](https://doi.org/10.7868/S0044453716040117)

[18] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. i dr. *Zhurnal fiz. himii*. **2017**, 91, 3: 410-416. DOI: 10.1134/S0036024417030116

[19] Kasenov B.K., Turtubaeva M.O., Kasenova Sh.B., Sejsenova A.A., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E. *Izv. NAN RK. Ser. him. i tehnologii*. **2015**, 2: 79-81. (In Russ).

[20] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E. (2016/0308.2.) Method for the preparation of double zinc-manganites of rare-earth, alkaline and alkaline-earth metals of the compositions $\text{LnM}^{\text{I}}_2\text{ZnMnO}_5$ and $\text{LnM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ (Ln-La, Nd; M^{I} -Li, Na, K; M^{II} -Mg, Ca, Sr, Ba) . Conclusion on the grant of a patent of the Republic of Kazakhstan for a utility model (In Russ).

[21] Okadzaki K. Technology of ceramic dielectrics, *Jenergija*, **1976**, 256p.

[22] Zhumadilov E.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S., Kasenov B.K., Edil'baeva S.T. *Bestnik NAN RK*, **2004**, 5: 114-118. (In Russ).

Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования КН МОН РК 2126/ГФ4 «Физико-химические основы получения ряда новых полифункциональных соединений из оксидов s-, d-, f- элементов».

Б.Қ. Қасенов, Ж.И. Сағынтаева, Ш.Б. Қасенова, Е.Е. Қуанышбеков

Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.

$\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) ЦИНКАТ-МАНГАНИТТЕРІНІҢ КЕЙБІР ЭЛЕКТРФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Мақалада цинкат-манганиттердің $\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) электрфизикалық зерттеулер нәтижелері келтірілген.

Электрфизикалық зерттеліп отырған цинкат-манганиттер керамикалық технология әдісімен 800-1200 аралықта сілтілі-металдар карбонаттары мен лантан (III), мырыш (II) және марганец (III) тотықтарынан алынды. Барлық синтезделініп алынған цинкат-манганиттер кубтық сингонияда кристалданады. Олардың тор көрсеткіштері: формулалық бірліктер саны, элементарлы ұшықтар көлемі, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталынды.

Әрі қарай LCR (өндіруші «Тайвань») қондырғысында 293-483 К аралықта $\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды жаңа лантан және сілтілі-жер металдар цинкат-манганиттердің электрсійымдылық (C), диэлектрлік өтімділік (ϵ) және электрқарсылықтарының (R) температурға тәуелділіктері зерттелді.

Жүргізілген зерттеулер негізінде барлық қарастырылып отырған цинкат-манганиттердің берілген температуралар аралығында кезектесіп жартылайөткізгіштік және металдық өткізгіштік қасиет көрсететіні анықталды. $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$ қосылысында 453 К-де диэлектрлік өткізгіштікті күрт 21,6 млн-нан 56 дейін түсуі оның пьезоэлектрлік қасиетін көрсететінін байқалтады.

$\text{LaMg}_2\text{ZnMnO}_6$ және $\text{LaCa}_2\text{ZnMnO}_6$ цинкат-манганиттерде температура жоғарылаған сайын конденсаторлық материалдар ретінде олардың келелігін көрсететін диэлектрлік өтімділік шамасы 10^6 - 10^7 жетеді.

Тірек сөздер: Цинкат-манганит, лантан, сілтілі-жер металдар, электрофизика.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 46 – 51

УДК 547.213

B.K. Massalimova, M.S. Kalmakhanova

M.Kh.Dulaty Taraz State University Taraz, Kazakhstan
e-mail:massalimova15@mail.ru

PARTIAL OXIDATION OF PROPAN-BUTANE MIXTURE TO AKROLEIN OVER NANOSTRUCTURAL CATALYSTS

Abstract. Oxidative conversion of propane-butane mixture by air to oxygen-containing compounds at $T=523-873\text{K}$ and space velocity $330-15000\text{ч}^{-1}$ on polyoxide catalysts containing 1-10% Mo, Ga, Cr of different composition and ratio supported on natural Torgai clays (TC), Sary-Ozek, Chankanai, IK-30 and IR-301 zeolites.

Supported polyoxide catalysts on the basis of Mo, Cr, Ga, Bi, and Ce as well as natural clays of Kazakhstan, were tested in the process of oxidative conversion of propane-butane mixture. The influence of reaction temperature, contact time, composition and content of active component of catalyst were determined.

The gas mixture used for oxidation contained from 6,6 to 80,0% $\text{C}_3\text{H}_8-\text{C}_4\text{H}_{10}$ mixture and from 7,0 to 20,0% oxygen in different ratios at $523-873\text{K}$ and $W=300-15000\text{h}^{-1}$.

The treatment of sorbents with 10% HCl facilitated the development of pores and an increase in the pore radius. The $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (silica modulus) was increased after acid treatment too. The investigation on influence of the nature of carrier on yield of acrolein from reaction temperature was carried out. It was shown that more high yields of acrolein were produced over Torgai white clay (TWC).

Keywords: propane-butane mixture, catalyst, akrolein.

ӘОЖ 547.213

Б.Қ. Масалимова, М.С. Калмаханова

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті, Тараз қ., Қазақстан

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ПРОПАН-БУТАНДЫ ҚОСПАНЫҢ АКРОЛЕИНГЕ ДЕЙІН ЖАРТЫЛАЙ ТОТЫҒУЫ

Аннотация. Пропан-бутан қоспасының ауамен оттеққұрамдас композицияларға тотығуы $523-873\text{K}$ температурада, $330-15000\text{ сағ}^{-1}$ көлемдік жылдамдықта, құрамында 1- және 10% Mo, Ga, Cr құрамдас полиоксидті катализаторларда; тасымалдағыш ретінде табиғи Торғай сазбалшығы, сондай-ақ, Сары-Өзек цеолиті, Шанқанай цеолиті, ИК-30, ИК-301 тасымалдағыштарын қолдана отырып жүргізілді. Пропан-бутан қоспасын тотықтыру процесі Қазақстанның табиғи сазбалшықтарына қондырылған Mo, Cr, Ga, Bi және Ce катализаторлары негізінде зерттелді.

Пропан-бутан қоспасының тотығуы реакция температурасы, жанасу уақыты, катализатордың құрамы мен белсенді фаза мөлшері өзгертіле отырып жүргізілді. Бастапқы реакциялық қоспа құрамында пропан-бутан қоспасы 6,6-80,0% аралығында; оттегі 7,0-20,0% аралығында; температура $523-873\text{K}$ температура аралығында; көлемдік жылдамдық $300-15000\text{сағ}^{-1}$ аралығында өзгертіле отырып зерттелінді.

Сорбенттерді қышқылдық өңдеу катализатордың беттік ауданы және кеуек радиусының ұлғаюымен қатар, катализаттағы оттеққұрамдас қосылыстардың шығымының өсуіне әсері зерттелінді. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (силикатты модуль) қатынас катализаторларды қышқылдық өңдеуден кейін өсетіндігі анықталды. Температураға байланысты негізгі өнім – акролеиннің шығымы тасымалдағыш табиғатына тікелей әсері зерттелінді. Торғай ақсазбалшығында (ТАС) акролеиннің шығымы өте жоғары болатындығы көрсетілді.

Түйін сөздер: пропан-бутанды қоспа, катализатор, акролеин.

Кіріспе. Дүниежүзі бойынша қазіргі уақытта мұнай өндіру кезінде атмосфераға факел түрінде жылына 100 млрд. куб. м. мұнайға серік газдар жағылады және таралады. Соңғы жылдары әлемдік мұнай өндіру көлемінің азаюы және табиғи газға сұраныстың артуына байланысты оларды энергетикалық ресурс түрінде ғана емес, сондай-ақ, көмірсутектік шикізат ретінде сұйық органикалық өнімдерге айналдыру процесіне қызығушылық біртіндеп артып келеді.

Қазақстандағы өзекті мәселенің бірі – оттекті органикалық қосылыстар мен олефиндерді алу мақсатында алкандарды тиімді өңдеу болып табылады. Көпсатылы процестерге қарағанда, осы қосылыстарды алкандардан тікелей каталикалық синтездеп алу ғылымдағы жаңа бағыт және экономикалық жағынан тиімді.

Метан мен этан тотыққанда құрамы күрделі емес қосылыстар түзіледі, ал пропан-бутанның жартылай тотығуында қанықпаған көмірсутектер, альдегидтер, қышқылдар және спирттердің түзілуін күтуге болады [1-5]. Қазақстанда мұнайхимиясы өнеркәсібінің қалыптасып қарқынды дамуы үшін көптеген химиялық процестерді жолға қою керек. Реакция салдарынан алынатын заттардың құрамы және оның сапасы процесс жүргізу жағдайына, әсіресе қолданылатын катализаторлар табиғатына тікелей байланысты. Олай болса, катализаторлар табиғатын кең мөлшерде немесе қолданылған тасымалдағыштардың құрамдарын өзгерту арқылы жеткізуге болады [6-8]. Дүниежүзіндегі атқарылып жатқан ғылыми орталықтардағы жұмыстарға шолу жасаған кезде көмірсутектерінің жартылай тотығу процесі құрамы көпкомпонентті катализаторлар немесе Al_2O_3 , SiO_2 және цеолит сияқты тасымалдағыштарға қондырылған моно-, бикомпонентті металдармен олардың оксидтерінде жүргізіліп жатқаны байқалады [9-12].

Зерттеушілер назары негізінен катализаторлар құрамына, реакция механизміне көбірек бағытталған да, ал табиғи тасымалдағыштар мен олардың құрамы көбінесе көлеңкелі жағдайда қалдырып отырған [13-14].

Республикамыз мұнай-газ қорларына қандай бай болса, табиғи сазбалшықтарға да сондай. Бізде кездесетін сазбалшықтар катализаторларға тасымалдағыш ретінде пайдалануға болатынын алғашқы рет көрсеткен авторлар [1-3] жұмыстарын атауға болады. Қазақстанда әр өңірде көптеп кездесетін табиғи саз балшықтарды ғылыми тұрғыдан зерттеп, көмірсутектерді өңдеу процесіне кеңінен пайдалану алдағы тұрған өзекті мәселерінің бірі деп қарауға болады. Осы тұрғыдан пропан-бутан (C_3 - C_4) көмірсутектерінің жартылай тотығуын өндірістен шығатын белгілі катализаторлармен қатар, Торғай өңірінде көптеп кездесетін саз балшықтарды жеке немесе тасымалдағыш ретінде қолданылу арқылы зерттелді.

Мұнайхимиясындағы көптеген процестер үшін ең басты болашағы зор шикізат – жеңіл алкандар болып табылады, олар өте арзан, қолжетімді және олефиндер мен ароматты қосылыстармен салыстырғанда экологиялық мәселелерді тудырмайды [15-16].

[17] жұмыста көрсетілгендей әртүрлі көлемдік жылдамдық, жанасу уақыты, катализатор құрамы мен мөлшері, бастапқы реакциялық қоспа, реакция температурасы, тасымалдағыштар өзгертіле отырып зерттеу жұмысы жүргізілді. Тасымалдағыш ретінде Қазақстанның табиғи сазбалшықтары, цеолиттері қолданыла отырып, әртүрлі құрамды катализаторлар зерттелді.

Зерттеу әдістері. Пропан-бутанды қоспадан акролеин алу процесі кварцтан жасалған түтіккі реактормен қамтамасыз етілген, атмосфералық қысымда ағынды қондырғыда тәжірибелер жүргізілді [18].

Бастапқы және реакциядан кейін шыққан газ фазасының және сұйық өнімдердің сандық, сапалық құрамы «Agilent Technologies 6890N» (АҚШ) хроматографында жүргізілді. Синтезделген катализаторлардың (электрондық микроскоп, рентгенфазалық анализ) физика-химиялық қасиеттері зерттелінді. C_3 - C_4 қаныққан көмірсутектердің тотығу процесінде Mo, Ga, Cr сияқты элементтермен түрлендіріп, қолданылған полиоксидті катализаторлар физика-химиялық әдістер: БЭТ, ИҚ-спектроскопия, элементтік анализ, электрондық микроскоп және рентгенофазалық анализ арқылы зерттелді.

Әртүрлі тасымалдағыштарға қондырылған бір-, екі-, үшкомпонентті катализаторлар дайындалды. Тасымалдағыш ретінде Торғай ақ саз балшығы, Торғай қызыл саз балшығы, Сары-Өзек цеолиті, Шанканай цеолиті, ИК-30, ИК-301, ZSM-5 цеолиттері қолданылды. Тасымалдағыштардың барлығы да алдын ала кептіріліп, күйдіріліп, тұз қышқылы ерітіндісінде өңделіп, содан соң қайтадан күйдірілді.

Металдардың 1-10%-дық үлестеріне лайықты етіп катализаторлар дайындау үшін олардың судағы тұздарының ерітінділерін сіңіру әдісі бойынша Торғайдың сазбалшығына қондырылып кептірілді. Содан кейін дайындалған үлгілер 2 сағат бойы 773К сіңірілген тұздарды ыдырату үшін күйдіріліп, салқындағаннан кейін шыны сауыттарға салынып, эксикаторда сақталынды [19].

Алынған нәтижелер және оларды талқылау. Пропан-бутан қоспасының жатрылай тотығу процесінде түзілетін акролеиннің шығымына катализатор құрамы, температура, көлемдік жылдамдық, жанасу уақыты әсері зерттелді. Температураның өсу ретіне қарай катализаттағы акролеин шығымы біртіндеп өсетіндігі байқалды [16]. 673К температурада акролеиннің катализаттағы шығымы біртіндеп өсіп, 873К температурадан бастап оның шығымы 74% жетеді. Монооксидті катализаторға қарағанда, үшкомпонентті катализатордың акролеин шығымының артуына тікелей әсері анықталды. Катализаторлардың фазалық құрамы рентгендік дифрактометр DRON-4 -07 Co K_{α} -сәулелендіру арқылы анықталды. Дифрактометрлік рефлекстерді салыстыру ұнтақты стандартты JCPDS картотекасы арқылы жүргізілді.

Пропан-бутанды қоспаның тотығуындағы катализаторлардың морфологиясы мен бөлшектердің ауқымын анықтау үшін электронды микроскоп әдісі қолданылды.

Катализаторларды ЭМ-125К электронды микроскоп көмегімен бірсатылы көмір репликасы әдісімен микродифракция арқылы экстракцияланып, жарықтандыру әдісі арқылы зерттелді. Түсіру бөлшектердің көлеміне байланысты әртүрлі үлкейтулерде жүргізілді.

Репликтер ВУП-5 қондырғысында бүркітіліп, ал тасымалдағыш концентрленген HF-да ерітілді. ЭМ әдісімен жекеленген кристалдардағы электрондардың дифракциясын және дисперстелеген бөлшектердің шоғырлануын байқауға болады. Ал, РФА әдісі барлық фазалардың жалпы дифрактограммасын жазып көрсетеді. Сондай-ақ, РФА әдісі фазалардың көрінуі үшін, олар жеткілікті ірі көлемде болуы шарт. ЭМ микродифракция үшін электрон шоғырына материалдардың мөлдірлігі маңызды болып табылады. Сондықтан, ЭМ әдісі бойынша табылған көптеген фазалар, сезімталдылығына байланысты РФА әдісімен зерттегенде байқалмауы мүмкін. Катализаторларды зерттеуде екі әдіс те бірін-бірі толықтырады және орта әсерінен олардың толық суретін көрсетеді.

Тәжірибе кезінде жоғары белсенділік көрсеткен 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 катализаторы реакцияға дейін және кейін инфрақызыл және электронды микроскоп әдістері арқылы зерттелді. Бастапқы 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 үлгісінің ЭМ суреттерінде (1-сурет) бастапқы үлгіде көлемі 3-5 нм –ден 10-15 нм аралығындағы бөлшектердің шоғырлануы байқалады. Микродифракциялық суретте шеңбер түрінде орналасқан әртүрлі фазалардың қоспасынан тұратын рефлекстер көрсетілген.

1 суретте бастапқы катализатордың электрондық микроскоптағы суреті көрсетілген. Көлемі 3-5 нм аралығындағы бөлшектердің қомақты шоғыры көрсетілген. Микродифракциялық сурет мына фазалар қоспасына сәйкес келеді: α -Ga₂O₃ (ASTM, 6-503), Cr_{0,17}Mo_{0,83}O₂ (ASTM, 34-473) және CrO (ASTM, 6-532), Mo₄O₁₁ (ASTM, 13-142).



1 сурет - 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 бастапқы катализаторының электрондық микроскоп суреті. α -Ga₂O₃ (ASTM, 6-503), Cr_{0,17}Mo_{0,83}O₂ (ASTM, 34-473) және CrO (ASTM, 6-532), Mo₄O₁₁ (ASTM, 13-142).

2-суретте 873К температурада өңделген катализатордың микродифракциясы берілген. Көлемі 7-20 нм болатын бөлшектердің қомақты шоғырлануы көрсетілген. Микродифракциялық сурет фазалар қоспасынан тұрады: GaO₂H (ASTM, 6-180), α -GaOOH (ASTM, 26-674), Mo₃O₅ (ASTM, 20-754).



2 сурет - 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 өңделген катализатордың электрондық микроскоп суреті.
GaO₂H (ASTM, 6-180), α-GaOOH (ASTM, 26-674), Mo₃O₅ (ASTM, 20-754).

3-суретте көлемі 10 нм жуыққа ірі бөлшектерден тұратын агрегаттар шоғыры көрсетілген: α-GaOOH (ASTM, 26-674), Cr_{0,17}Mo_{0,83}O₂ (ASTM, 34-473), CrMoO₄ (ASTM, 29-452).



3 сурет - 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 өңделген катализатордың электрондық микроскоп суреті.
α-GaOOH (ASTM, 26-674), Cr_{0,17}Mo_{0,83}O₂ (ASTM, 34-473), CrMoO₄ (ASTM, 29-452)

Сонымен, 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 катализаторында акролеин шығымының ұлғаюы CrMoO₄ фазасының түзілуіне байланысты.

Сонымен қатар, пропан-бутан қоспасының жартылай тотығуы процесінде 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 катализаторында акролеиннің катализаттағы шығымының тұрақтылығы 110 сағат бойы 74% көрсетті.

Реакция температурасы, бастапқы реакциялық қоспадағы пропан-бутанның қатынасы, көлемдік жылдамдық, катализатордағы белсенді фазалардың құрамы мен мөлшерін өзгерту арқылы катализатта 74,0% акролеин, 49,4% метилэтилкетон алынды. Ал, газ фазасында CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ өте аз мөлшері табылды (Кесте 1).

1 кесте - Пропан-бутанды қоспаның оксигенаттарға дейін жартылай тотығуы. W=7500сағ⁻¹; Тр=873К; V_{кт}=2мл;
КС:O₂:N₂=7:1:4, Катализатор: 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30

C ₃ H ₈ :C ₄ H ₁₀ :C ₂ H ₆ , %	Конверсия, %			Катализат құрамы, %					
	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₆	аце- таль- дегид	аце- тон	акро- леин	МЭК	Сірке қышқылы	бензол
70:30:0	23,0	23,0	-	9,0	1,3	38,3	36,5	1,7	2,5
62:28:10	27,0	71,0	27,0	9,3	1,7	27,4	49,4	0	4,7
99,2:0:0,8	100,0	-	100,0	7,0	9,5	74,0	9,5	0	0

Газ фазасында CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄ іздері байқалды.

Қорытынды. Оксидті катализаторларда жүретін органикалық қосылыстардың тотығу процесі өнеркәсіптерде көптонналық химиялық өнімдер (альдегидтер, кетондар, спирттер, қышқылдар) өндірудің негізі болып табылады.

C₃-C₄ көмірсутектерінің Торғай сазбалшығында 1-10%MoCrGa/ТАСБ, 5%MoCrGa/ТАСБ+ZSM-5+Al_n(OH)_{3n-1}NO₃ және 10%Me/ТАСБ (Me: Mo, Ce, Bi, Cr, Ga, Fe, Mn, Ni, Co, Zn), 5%MoCrGa/ТБ+ИК-30 каталитикалық жүйелерінде жартылай тотығуы көп бағытты (жартылай және толық тотығу, крекинг, дегидрлену, ароматтану) күрделі процесс.

Реакция нәтижесінде ацетальдегид, ацетон, метанол, МЭК, этанол, бензол, кротон альдегиді, акрилді қышқыл, пропионды қышқыл, CH₄, C₂H₄, CO, CO₂, H₂ сияқты заттар түзіледі.

Процесте түзілетін газ және сұйық өнімдердің әртүрлілігі мен мөлшерлері реакция жүргізу жағдайларын кеңінен өзгертуге байланысты (температура, жанасу уақыты, көлемдік жылдамдық, бастапқы реакциялық қоспа құрамы) катализаторлардың, тасымалдағыштардың табиғаты мен құрамы, құрамындағы фазалық құрылымдар олардың бөлшектік көлемі, меншікті ауданы және кеуектіліктері сияқты сипаттамаларға байланыстылығы анықталды.

ӘДЕБИЕТ

[1] Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Y., Strekova L.N., 2014, Oxidative conversion of light alkanes diluted by nitrogen, helium or methane, *Chem. Eng. J.*, 238, 9-16.

[2] Bocanegra S., Ballarini P., Zgolicz P., Scelza O., de Miguel S., 2009, Highly selective and stable bimetallic catalysts supported on different materials for n-butane dehydrogenation, *Catal. Today*, 143, 334-340.

[3] Casaletto M.P., Land G., Lisi L., Patrono P., Pinzari F., 2010, Effect of the support on the catalytic properties of vanadil phosphate in the oxidative dehydrogenation of propane, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 329, 50-56.

[4] Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C., 2000, Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 37, 1-8.

[5] Crapanzano S., Babich I.V., Lefferts L., 2013, The influence of over-stoichiometry in La₂Ni_{0.9}V_{0.1}O_{4.15}+δ on selective oxidative dehydrogenation of propane, *Catal. Today*, 203, 17-23.

[6] Dossumov K., Tungatarova S.A., Kuzembaev K.K., Massalimova B.K., 2005, Oxidative C₃-C₄ hydrocarbon conversion to olefins and oxygen-containing compounds in the presence of molybdenum and tungsten polyoxometalates, *Petroleum Chemistry*, 45, 261-263 (in Russian).

[7] Dossumov K., Tungatarova S.A., 2010, Synthesis of acetone and acetaldehyde from propane-butane mixture, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, August 15-19, Cancun, Mexico, Warrendale, Pennsylvania, 1279, 215-221.

[8] Erofeev V.I., Medvedev A.S., Khomyakov I.S., Erofeeva E.V., 2013, Conversion of gas-condensate straight-run gasolines to high-octane gasolines over zeolite catalysts modified with metal nanopowders, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 86, 979-985.

[9] Esche E., Arellano-Garcia H., Biegler L.T., Wozny G. 2012, Two-dimensional modeling of a packed-bed membrane reactor for the oxidative coupling of methane, *Chemical Engineering Transactions*, 29, 1537-1542.

[10] O'Neill C., Wolf E.E., 2010, Partial oxidation of propane to acrolein in a dual bed inert membrane reactor, *Catal. Today*, 156, 124-131.

[11] Palma V., Ricca A., Meloni E., Miccio M., Martino M., Ciambelli P., 2015, Methane steam reforming intensification: experimental and numerical investigations on monolithic catalysts, *Chemical Engineering Transactions* 43, 919-924.

[12] Urtlan F., Marcu I.C., Sandulescu I., 2008, Oxidative dehydrogenation of n-butane over titanium pyrophosphate catalysts in the presence of carbon dioxide, *Catal. Commun.*, 9, 2403-2406.

[13] Wang G., Dai H., Zhang L., Deng J., Liu C., He H., Au Ch.T., 2010, CrOx/nano-Ce_{0.60}Zr_{0.35}Y_{0.05}O₂ catalysts that are highly selective for the oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene, *Appl. Catal., A*, 375, 272-278.

[14] Yang H.P., Fan Y.N., Feng L.Y., Qiu J.H., Lin M., Xu B.L., Chen Y., 2002, The structure and catalytic properties of Bi-V-Mo-O composite oxide catalysts for selective oxidation of propane, *Huaxue xuebao*, 60, 1006-1010.

[15] Восмери́кова Л. Н., Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В. Превращение природного газа в жидкие продукты на биметаллических цеолитных катализаторах // *Химическая технология – 2007.*-Т. 8. -№ 12. – С.554-558.

[16] Масалимова Б.К. Табиғи сазбалшыққа кондырылған MoCrGa катализаторында пропан-бутанның жартылай тотығуы. Канд.дисс.автореф. Алматы, 2007. 25б

[17] Масалимова Б.К. Полиоксидті катализаторларда пропан-бутанның этиленге дейін тотыға дегидрленуі // *ҚР ҰҒА Хабарлары.* -2013. №3. Б.70-73.

[18] Massalimova B.K. MoCrGa catalysts supported on natural clays for the process of oxidative conversion of propane-butane mixture. *Russia*. 2015. P.432.

[19] Massalimova B.K. Oxidative conversion of propane-butane mixture to hydrogen over polycomponent oxide catalysts. *Italy*. 2015. P.194-195

[20] Massalimova B.K. Partial oxidation of C₃-C₄ hydrocarbons to oxygenates over Mo containing modified catalysts. *Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP*. 2013. Vol.1. P.90-92

REFERENCES

- [1] Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Y., Strekova L.N. *Chem. Eng. J.*, **2014**, 238, 9-16. (in Eng.)
[2] Bocanegra S., Ballarini P., Zgolicz P., Scelza O., de Miguel S. *J. Catal. Today*, **2009**, 143, 334-340. (in Eng.)
[3] Casaletto M.P., Land G., Lisi L., Patrono P., Pinzari F. *J. Mol. Catal. A*. **2010**, Chem., 329, 50-56 (in Eng.)

- [4] Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 37, 1-8 (in Eng.).
- [5] Crapanzano S., Babich I.V., Lefferts L., *Catal. Today*, **2013**, 203, 17-23 (in Eng.).
- [6] Dossumov K., Tungatarova S.A., Kuzembaev K.K., Massalimova B.K., *Petroleum Chemistry*, **2005**, 45, 261-263 (in Russ).
- [7] Dossumov K., Tungatarova S.A., *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **2010**, August 15-19, Cancun, Mexico, Warrendale, Pennsylvania, 1279, 215-221(in Eng.).
- [8] Erofeev V.I., Medvedev A.S., Khomyakov I.S., Erofeeva E.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2013**, 86, 979-985(in Eng.).
- [9] Esche E., Arellano-Garcia H., Biegler L.T., Wozny G. *Chemical Engineering Transactions*, **2012**, 29, 1537-1542 (in Eng.).
- [10] O'Neill C., Wolf E.E. *Catal. Today*, **2010**, 156, 124-131 (in Eng.).
- [11] Palma V., Ricca A., Meloni E., Miccio M., Martino M., Ciambelli P., *Chemical Engineering Transactions* **2015**, 43, 919-924 (in Eng.).
- [12] Urlan F., Marcu I.C., Sandulescu I *Catal. Commun.*, **2008**, 9, 2403-2406 (in Eng.).
- [13] Wang G., Dai H., Zhang L., Deng J., Liu C., He H., Au Ch.T., *Appl. Catal.*, **2010**, A, 375, 272-278 (in Eng.).
- [14] Yang H.P., Fan Y.N., Feng L.Y., Qiu J.H., Lin M., Xu B.L., Chen Y., **2002**, *Huaxue xuebao*, 60, 1006-1010 (in Eng.).
- [15] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., Echevskii G.V. *Chimicheskay technology* **2007**, 8, 12, 554-558. (in Russ).
- [16] Masalimova B.K. (*dissertation*) *abstract Almaty*. **2007**. 25p (in Kaz).
- [17] Masalimova B.K. *Vestnik NAN RK*. **2013**, 3. 70-73. (in Kaz).
- [18] Massalimova B.K. MoCrGa catalysts supported on natural clays for the process of oxidative conversion of propane-butane mixture. Russia. **2015**, 432 (in Russ).
- [19] Massalimova B.K. Oxidative conversion of propane-butane mixture to hydrogen over polycomponent oxide catalysts. Italy. **2015**, 194-195(in Russ).
- [20] Massalimova B.K. Partial oxidation of C₃-C₄ hydrocarbons to oxygenates over Mo containing modified catalysts. Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. **2013**, 1, 90-92 (in Eng.).

УДК 547.213

Б.К.Масалимова, М.С.Калмаханова

Таразский государственный университет имени М.Х.Дулати
Г.Тараз, Республика Казахстан

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ ДО АКРОЛЕИНА НА НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация. Окислительное превращение пропан-бутановой смеси воздухом в кислородсодержащие композиции при T=573-873K и объемной скорости 330-15000ч⁻¹ на полиоксидных катализаторах, содержащих 1-10% Mo, Ga, Cr различного состава и соотношения, нанесенных на природные Торгайские глины, а также на Сары-Озекский, Чанканайский, ИК-30, ИК-301 цеолиты. Были проведены исследования процесса окислительной конверсии пропан-бутановой смеси на природных глинах Казахстана, а также на нанесенных полиоксидных катализаторах на основе Mo, Cr, Ga, Bi и Se. Проведено варьирование температуры реакции, времени контакта, состава и содержания активного компонента катализатора. Исходная реакционная смесь содержала от 6,6 до 80,0% C₃H₈-C₄H₁₀ смеси и от 7,0 до 20,0% кислорода в различных соотношениях и была испытана при 523-873K и W=300-15000ч⁻¹.

Кислотная обработка сорбентов способствовала разработке поверхности и увеличению радиуса пор, что приводило к увеличению кислородсодержащих соединений в катализате. SiO₂/Al₂O₃ соотношение (силикатный модуль) также увеличивалось после кислотной обработки.

Проведено исследование влияния природы носителя на выход основного продукта – акролеина в зависимости от температуры. Показано, что наиболее высокие выходы акролеина получены на Торгайской белой глине (ТБГ).

Ключевые слова: пропан-бутановая смесь, катализатор, акролеин.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 52 – 59

V.N. Statsjuk, L.A. Fogel, A. Bold, U.Sultanbek

D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemical Almaty, Kazakhstan
vadim.st@inbox.ru, fogel.lidiya@mail.ru, b.amangul@inbox.ru, ularbeksultanbek@mail.ru

**CYCLIC VOLTAMMETRIC CURVES
OF IRON ELECTRODE WITH PHOSPHATE COATING**

Abstract. In order to form protective anticorrosive phosphate coatings on the surface of iron samples (Ст. 3), an optimum ratio of the concentrations of hydroxylamine and "Mazef" salt in the phosphating solution was established. The effect of solution temperature, exposure time of the iron samples, hydrodynamic conditions on the corrosion resistance of the phosphate coatings formed by the Akimov method was determined. The electrochemical activity of an iron electrode with phosphate coatings formed from solutions of the Mazef salt, hydroxylamine and their joint presence was determined by the method of cyclic voltammetry on the disk iron electrode (Ст.3) in the potential range $-0,3 - 1,2$ V. In this paper the possibility of using electrochemical methods - cyclic voltammetry to determine of conditions for the formation of the phosphate coating on iron electrode from phosphating solutions was considered. The proposed method is based on the voltammetric measurement of current to the cathode-maximum of electrodeposition products on the renewed and on the non-renewed surface of the iron electrode. It is shown that the greatest anticorrosive effect is observed in the joint presence of the "Mazef" salt and hydroxylamine in the solution. The results obtained correlate with the data on the corrosion resistance of phosphate coatings determined by the Akimov method.

Key words: iron, phosphate coating, hydroxylamine, Mazef salt, current-voltage curves, optimal conditions.

УДК 620.197.3; 621.7.029

В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, А. Болд, У. Султанбек

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» Алматы, Казахстан

**ЦИКЛИЧЕСКИЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ КРИВЫЕ
ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА С ФОСФАТНЫМ ПОКРЫТИЕМ**

Аннотация. С целью формирования защитных антикоррозионных фосфатных покрытий на поверхности железных образцов (Ст.3) установлено оптимальное соотношение концентраций гидроксилamina и соли «Мажеф» в используемом растворе. Определено влияние температуры раствора, времени экспонирования железного образца, гидродинамических условий на коррозионную стойкость формируемых фосфатных покрытий по методу Акимова. Методом снятия циклических вольтамперных кривых на дисковом железном электроде (Ст.3) в интервале потенциалов $-0,3$ до $1,2$ В. установлена электрохимическая активность железного электрода с фосфатными покрытиями, сформированными из растворов соли «Мажеф», гидроксилamina и при их совместном присутствии в растворе. Определена коррозионная стойкость фосфатных покрытий на железном электроде с использованием электрохимического метода по изменению тока катодного максимума на циклических вольтамперных кривых на обновленной и на необновленной поверхности железного электрода. Показано, что наибольший антикоррозионный эффект наблюдается при совместном присутствии соли «Мажеф» и гидроксилamina. Полученные результаты коррелируют с данными коррозионной стойкости фосфатных покрытий, определенными по методу Акимова.

Ключевые слова: фосфатные покрытия, гидроксилamin, соль «Мажеф» железный электрод, вольтамперометрия.

Фосфатные покрытия находят широкое применение в различных областях техники, машиностроения в качестве защитных покрытий от коррозии. Достигнуты значительные успехи по использованию фосфатирующих растворов разной природы и состава для создания ускоренных, низкотемпературных, экологически целесообразных, высокоэффективных антикоррозионных покрытий [1-17]. В последнее время значительное внимание уделяется фосфатирующим растворам, не содержащим ионов цинка, хрома, никеля и других ускорителей коррозии, которые могут оказывать влияние на окружающую среду, не являясь экологически безопасными. Следует отметить, что среди фосфатных растворов, не содержащих указанные выше компоненты, следует отнести растворы, в состав которых входят соединения, стимулирующие растворение используемой подложки (железо). К таким соединениям следует отнести некоторые катодные деполяризаторы и, в частности, гидросиламин [18-19].

Фосфатные покрытия могут образовываться на поверхности железных образцов и в присутствии кислых фосфатных растворов, однако в этом случае, по мере формирования фосфатных покрытий может протекать катодная реакция с выделением пузырьков водорода. Наличие на поверхности фосфатных пленок этих пузырьков уменьшает адгезию покрытия к железному образцу, что ведет к ослаблению антикоррозионных свойств фосфатного покрытия. Поэтому технологический процесс фосфатирования железных образцов следует заканчивать по мере образования пузырьков водорода. Следует также отметить, что наличие рыхлой фосфатной пленки, покрытой пузырьками водорода, приводит к ограничению подхода фосфат-ионов к поверхности железного образца и образованию на его поверхности прочно соединенного с кристаллической структурой железа фосфатного покрытия.

Введение в раствор для фосфатирования более эффективного катодного деполяризатора гидросиламина приводит к усилению анодной деполяризации железа и ослаблению сопряженной реакции восстановления ионов водорода. Рост анодной деполяризации железа приводит, в конечном счете, к увеличению концентрации ионов железа (III) у поверхности железного образца и уменьшению пузырьков водорода, что создает условия для более полного взаимодействия фосфат-ионов с ионами железа и образованию кристаллического фосфатного покрытия.

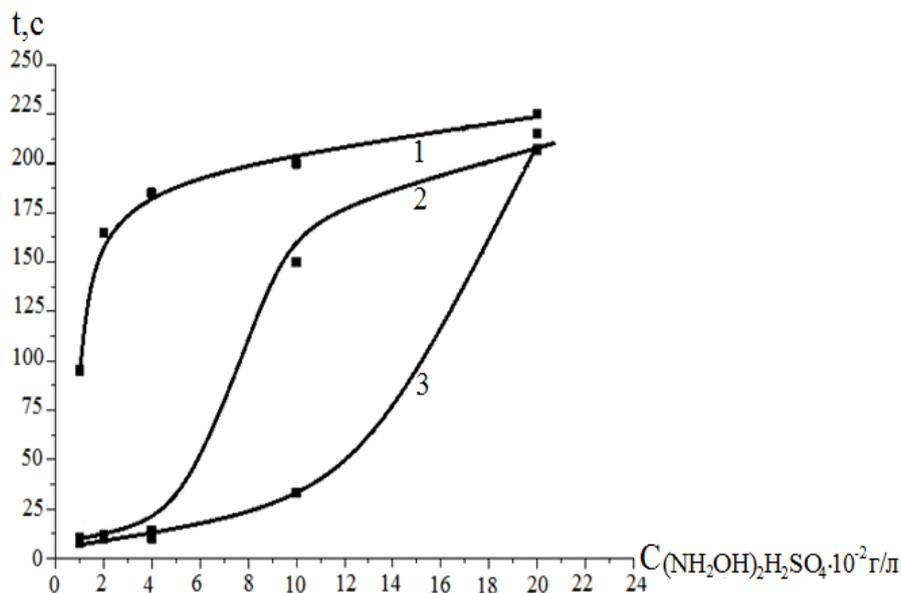
Цель настоящей работы заключается в установлении условий формирования защитных антикоррозионных покрытий на железном образце (Ст.3) с использованием фосфатирующих растворов, содержащих соль «Мажеф» и сернокислого гидроксида аммония.

Экспериментальная часть

Фосфатирование осуществляли на железных образцах (Ст.3) из растворов, содержащих соль Мажеф с добавками гидросиламина NH_2OH . Защитные свойства образуемых фосфатных покрытий оценивали по методу Г.В. Акимова [20] путем измерения времени с момента нанесения капли контрольного раствора до момента изменения ее цвета от голубого до желтого. Для установления влияния каждого из компонентов раствора использовали электрохимический метод – метод снятия циклических вольтамперных кривых, позволяющий оценить реакционную способность исходных компонентов и их взаимное влияние на катодные и анодные процессы на железном дисковом электроде в процессе формирования защитных фосфатных пленок.

Циклические вольтамперные кривые были получены с помощью потенциостата Gamry 3000 (США) в термостатированной электрохимической ячейке. Рабочим электродом служил железный (Ст.3) дисковый электрод с видимой поверхностью $0,03 \text{ см}^2$. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод с большой видимой поверхностью, превосходящей поверхность латунного электрода более чем в 100 раз. Приведенные в статье потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода фирмы Metrohm (Швейцария) с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. В качестве электролита использовали раствор $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, который является индифферентным к фосфатным покрытиям. Циклические вольтамперные кривые снимали в области потенциалов $-0,3$ до $-1,2 \text{ В}$ со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с . Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность рабочего электрода обновляли наждачной бумагой MIRKA 2000, промывали дистиллированной водой, затем полировали на бумажном фильтре (синяя лента) и окончательно промывали дистиллированной водой.

На рисунке 1 приведена зависимость изменения стойкости фосфатного покрытия (по методу Акимова) от концентрации раствора гидросиламина при разных концентрациях соли «Мажеф» (кривые 1-3).



Концентрация соли «Мажеф», г/л: 1- 1; 2- 5; 3 - 10

Рисунок 1 – Влияние концентрации гидросиламина на коррозионную стойкость фосфатных покрытий с разным содержанием соли «Мажеф» на железном образце

Концентрацию гидросиламина изменяли от 0,02 до 0,2 г/л. Кривая 1 на рисунке 1 соответствует изменению коррозионной стойкости фосфатной пленки при концентрации соли «Мажеф» 1 г/л; кривая 2 соответствует концентрации соли «Мажеф» 5 г/л; кривая 3 отвечает концентрации соли «Мажеф» 10 г/л. При концентрации соли Мажеф 1 г/л коррозионная стойкость фосфатного покрытия достигает практически максимального значения 200 с при концентрации гидросиламина 4-6 г/л (рисунок 1, кривая 1). Дальнейшее увеличение концентрации гидросиламина приводит к незначительному увеличению коррозионной стойкости покрытия. С ростом концентрации соли Мажеф до 5 г/л максимальная коррозионная стойкость ~ 200 с достигается при концентрации гидросиламина $1,8 \cdot 10^{-1}$ г/л. В этих условиях зависимость изменения коррозионной стойкости от концентрации гидросиламина имеет вид волны (рисунок 1, кривая 2). Увеличение концентрации соли Мажеф до 10 г/л (рисунок 1, кривая 3) приводит к увеличению коррозионной стойкости покрытия с ростом концентрации гидросиламина более 0,1 г/л. Полученные данные свидетельствуют о том, что для формирования коррозионно-устойчивой фосфатной пленки на поверхности железных образцов, необходимо соблюдать определенное соотношение концентрации соли Мажеф и гидросиламина. Наиболее эффективные фосфатные покрытия наблюдаются при соотношении концентраций соли Мажеф 1 г/л и гидросиламина $(4-6) \cdot 10^{-2}$ г/л.

Проведено исследование влияния концентрации гидросиламина в отсутствие соли «Мажеф» на формирование защитных фосфатных пленок на железном образце (рисунок 2). На рисунке 2 приведена зависимость защитной способности железного образца, определенная по методу Акимова, от концентрации гидросиламина. Согласно рисунку 2 защитная способность железного образца с ростом концентрации гидросиламина увеличивается, в то время как защитная способность железного образца с увеличением концентрации соли «Мажеф» меняется незначительно. Можно предположить, что в присутствии гидросиламина на поверхности железного образца образуются защитные оксидные соединения железа.

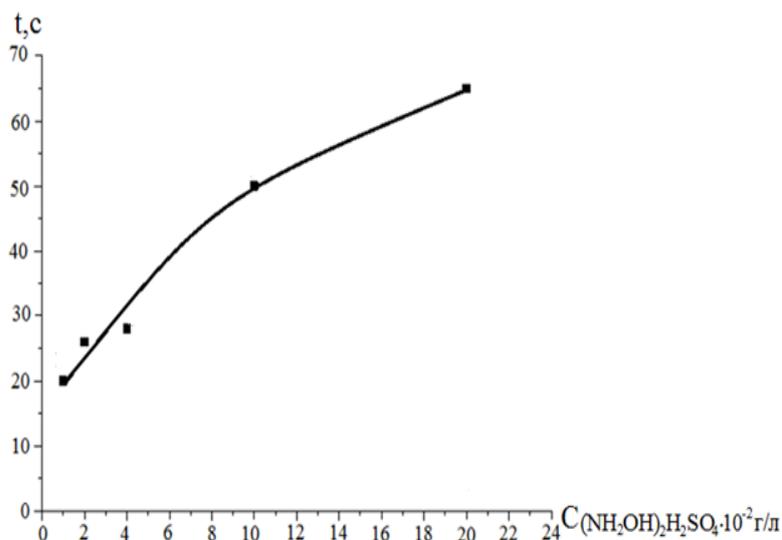
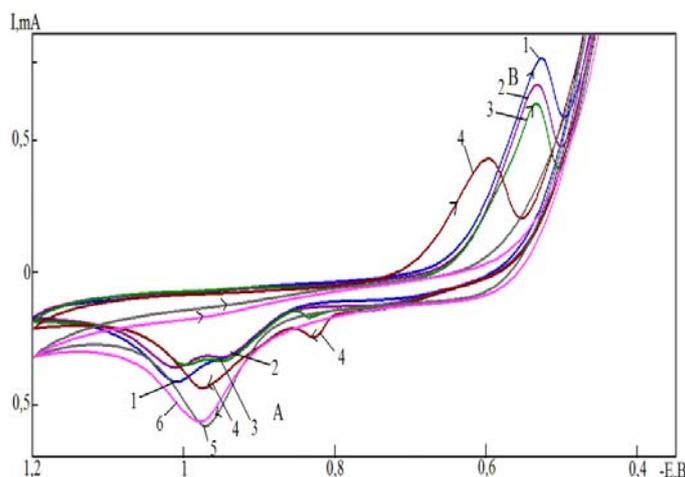


Рисунок 2 – Влияние концентрации гидроксиламина на коррозионную стойкость покрытий на железном образце

Полезная информация о влиянии гидроксиламина, соли Мажеф и их взаимном влиянии может быть получена с использованием электрохимического метода путем снятия циклических вольтамперных кривых на дисковом железном электроде. На рисунке 3 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на железном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 при $\text{pH}=3$ и разных концентрациях гидроксиламина (NH_2SO_4) (кривые 1-6) в интервале потенциалов от -0,3 до -1,2 В.



Концентрация гидроксиламина, г/л: 1 - 0; 2 - $0,8 \cdot 10^{-2}$; 3 - $1,6 \cdot 10^{-2}$; 4 - $3,2 \cdot 10^{-2}$; 5 - $6,5 \cdot 10^{-2}$; 6 - 0,1; $\text{pH}=3,0$; $E_n = -0,35$ $E_k = -1,2$

Рисунок 3 - Циклические вольтамперные кривые на железном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 при разных концентрациях гидроксиламина

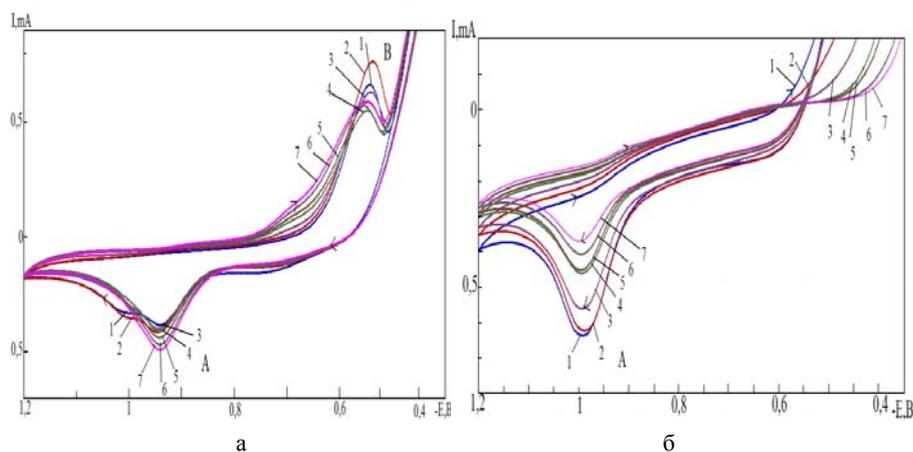
Снятие циклических вольтамперных кривых проводили в следующей последовательности. Вначале фиксировали катодные вольтамперные кривые от начального потенциала $E_n = -0,3$ В до конечного потенциала $E_k = -1,2$ В. По достижению E_k направление развертки потенциала меняли на противоположное, в результате чего получали анодные кривые. Кривая 1 (рисунок 3) отвечает циклическим вольтамперным кривым, полученным на железном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 ($\text{pH}=3$). На катодной части вольтамперной кривой в области потенциалов -0,8÷-1,1 В наблюдаются два различных максимума тока. Появление этих пологих максимумов свидетельствует о разной реакционной способности продуктов анодной ионизации (растворения) железа при

начальном потенциале $E_n = -0,3$ В с последующим его электровосстановлением при катодной ионизации железного электрода. Конечным продуктом при катодной поляризации электрода при $E_k = -1,2$ В является Fe(0). На анодной части при потенциалах менее отрицательных, чем $-0,6$ В, наблюдается окисление железа (0) до Fe(II) Fe(III). Этим процессам отвечает максимум тока (B) при $E = -0,5$ В.

С увеличением концентрации гидроксилamina (рисунок 3, кривые 3-6) вместо двух максимумов тока на катодной кривой наблюдается единственный максимум (A) с потенциалом $E_n = -0,95$ В. В области потенциалов $-0,8$ В на катодных кривых наблюдается небольшой максимум тока (рисунок 3, кривые 4,5), который исчезает при дальнейшем увеличении концентрации гидроксилamina. Появление этого небольшого максимума тока определяется природой соединений, образующихся на поверхности электрода при заданной концентрации гидроксилamina.

На анодной части вольтамперных кривых ток максимума (B) с увеличением концентрации гидроксилamina понижается (рисунок 3, кривые 1-4). Дальнейшее увеличение концентрации гидроксилamina приводит к исчезновению максимума тока (B) (рисунок 3, кривые 5,6).

Полезная информация о влиянии гидроксилamina на формирование защитных антикоррозионных пленок на поверхности железного образца может быть получена при сопоставлении циклических вольтамперных кривых на железном электроде в растворе $0,3$ М Na_2SO_4 ($\text{pH}=3$) (рисунок 4а) и $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ г/л гидроксилamina (рисунок 4б).



$\text{pH}= 3,0$. $E_n = -0,35$, $E_k = -1,2$

Рисунок 4 - Циклические вольтамперные кривые на железном электроде в растворе $0,3$ М Na_2SO_4 (а) и в присутствии гидроксилamina $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ г/л $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ (б)

Согласно рисунку 4а с увеличением числа циклов величина тока максимума (A) увеличивается. На анодной части вольтамперной кривой величина тока максимума (B) уменьшается с появлением волны при менее отрицательных потенциалах. Из полученных вольтамперных кривых следует, что с увеличением числа циклов без обновления поверхности электрода ионизация железного электрода усиливается. На катодной части вольтамперных кривых этому процессу соответствует увеличение тока максимума (A), величина тока этого максимума зависит от степени заполнения поверхности электрода продуктами анодного электроокисления, которые восстанавливаются в области потенциалов максимума (A).

Противоположные явления наблюдаются на циклических вольтамперных кривых, полученных на железном электроде из раствора $0,3$ М Na_2SO_4 в присутствии $0,1$ г/л гидроксилamina (рисунок 4б). Согласно рисунку 4б с увеличением числа циклов величина тока максимума (A) заметно уменьшается без существенного изменения потенциала этого максимума. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что по мере увеличения числа циклов потенциал начала ионизации железного электрода смещается в область положительных значений (рисунок 4б, кривые 1-7).

В этих условиях при начальном потенциале E_n степень заполнения поверхности продуктами ионизации железа уменьшается и, как следствие этого, уменьшается величина тока катодного

максимума (А). Отсюда следует, что циклическая поляризация железного электрода в растворе 0,3 М Na_2SO_4 в присутствии 0,1 г/л гидросиламина в исследуемом интервале потенциалов приводит к торможению коррозионных процессов на железном электроде из-за того, что на поверхности электрода образуется пленка, обладающая антикоррозионными свойствами. Нельзя исключить, что такими же свойствами обладают оксидные соединения железа, образующиеся при наличии в исследуемом растворе гидросиламина.

Во многом сходные явления наблюдаются на циклических вольтамперных кривых, полученных на железном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 , содержащем соль Мажеф.

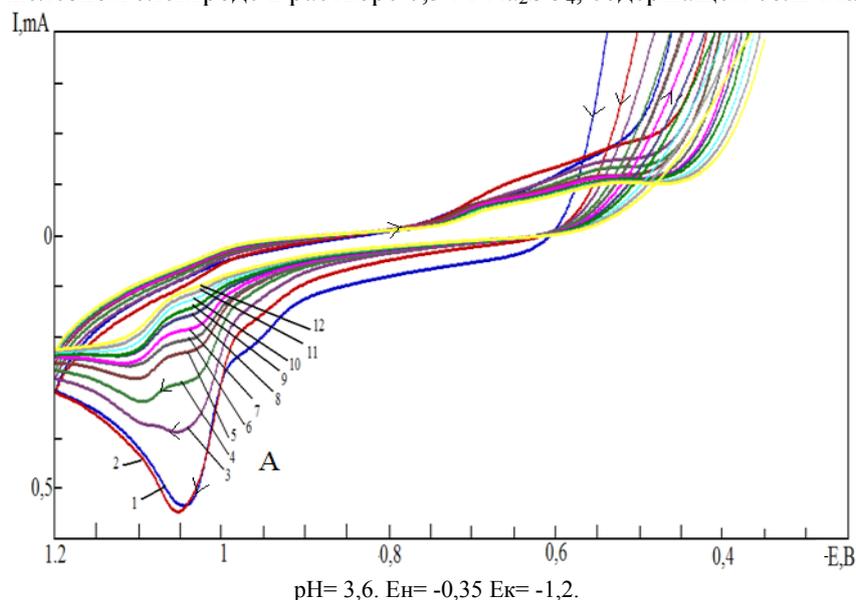
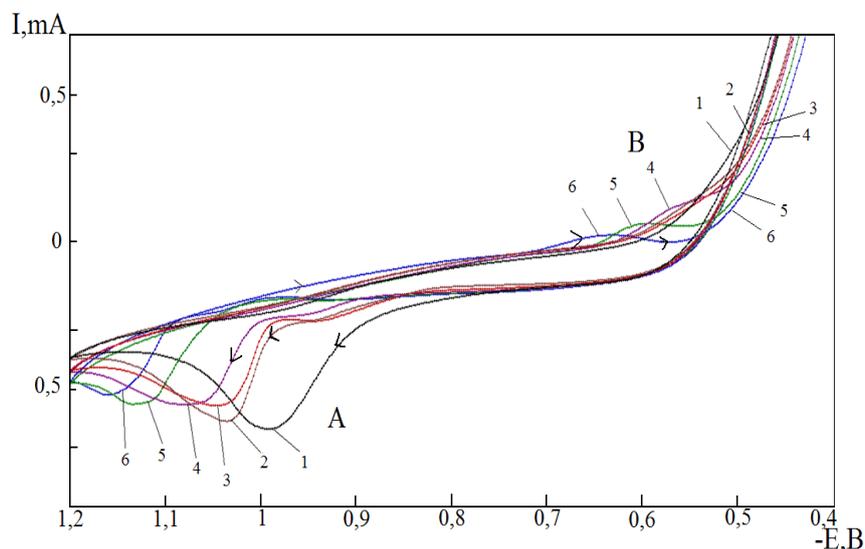


Рисунок 5 – Циклические вольтамперные кривые на железном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 + 0,21 г/л соли Мажеф



Концентрация соли Мажеф (г/л): 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,04; 6 – 0,06; рН= 3,0; $E_n = -0,35$ $E_k = -1,2$

Рисунок 6 – Циклические вольтамперные кривые на железном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 + 0,1г гидросиламина от концентрации соли Мажеф

На рисунке 5 представлены циклические вольтамперные кривые (12 циклов) на железном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 + 0,21 соли Мажеф (рН=3). Согласно рисунку 5 по мере увеличения числа циклов величина тока катодного максимума (А) заметно понижается. (кривые 1-12). На 12-ом цикле максимум тока (А) становится незначительным по сравнению с максимумом

тока (А) на первом цикле (кривая 1). На анодной кривой начало ионизации железного электрода в предлагаемых условиях заметно смещается в область более положительных потенциалов.

Полученные данные, представленные на рисунке 5, свидетельствуют о том, что на поверхности железного электрода в процессе его циклирования образуется фосфатное покрытие, предотвращающее коррозионные процессы.

Для выяснения влияния гидроксиламина на поведение железного электрода в растворе 0,3 М Na_2SO_4 + 0,1 г/л гидроксиламина получены циклические вольтамперные кривые при разных концентрациях соли Мажеф (рисунок 6).

Согласно рисунку 6 при увеличении концентрации соли «Мажеф» (кривые 1-7) величина тока максимума (А) заметно снижается, а его потенциал смещается в область более отрицательных потенциалов. Такое смещение потенциала максимума (А) от -0,95 В до -1,15 В свидетельствует об образовании фосфатных соединений на поверхности железного электрода, которые инициируются гидроксиламином. Заполнение поверхности железного электрода фосфатными соединениями железа приводит к усилению защитной способности железного электрода, о чем свидетельствует уменьшение тока и смещение потенциала максимума (А) в область более отрицательных потенциалов.

Таким образом, защитная способность железного электрода с фосфатным покрытием, определенная по методу Акимова, усиливается при наличии в растворе гидроксиламина (рисунки 1,2), что находится в согласии с данными, полученными методом циклической вольтамперометрии (рисунок 6).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хаин И.И. Теория и практика фосфатирования металлов. - Л.: Химия, 1973. - 312 с.
- [2] Гршшхес С.Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов.- Л.: Машиностроение, 1985. - 280 с.
- [3] Акользин А.П. Противокоррозийная защита стали пленкообразователями. - М.: Металлургия, 1989. - 53 с.
- [4] Freeman D.B. Phosphating and metal pretreatment. Woodhead-Faulkner: Cambridge, 1986. - 130 p.
- [5] Zimmermann D., Munoz A.G., Schultze J.W. Microscopic local elements in the phosphating process // *Electrochimica Acta*. - 2003– V. 48. – P. 3267-3277.
- [6] Sankara Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2005. № 9 – P. 134-137.
- [7] Абрашов А. А., Григорян Н. С., Ваграмян Т.А., Акимова Е.Ф. Совершенствование растворов кристаллического фосфатирования. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – М., 2010. – Т. 18, № 3, С.48-52.
- [8] Kulyushina N. V., Grigoryan N. S., Mazurova D. V., Kalinkina A.A., Men'shikov V.V., Vagramyan T.A. Deposition of protective coatings from aqueous solutions of silicates of tertiary ammonium bases // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011. V. 47. №7, P. 884-888.
- [9] Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Papirova R.V., Styazhkina M.I. Low-temperature solutions for crystalline phosphating // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – М., 2013. Т. 21, № 4, С.40-45.
- [10] Abrashov A.A., Chamashkina N.N. Yur'eva G.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. Improvement in the phosphating process // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – М., 2012. Т. 20, № 4, С.7-12.
- [11] Grigoryan N.S., Kulushina N.V., Mitina A/N/, Gunko Yu.K., Vagramyan T.A. Development of the process of formation of protective silica-organic adhesion coatings // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – М., 2013. – Т. 21, № 1, с.39-46.
- [12] Zhai Y., Zhao Z., Frankel G.S., Zimmerman J.T./ Surface Pretreatment Based On Dilute Hexafluorozirconic Acid. Tri-service corrosion conference. 2007. – P. 1-16.
- [13] Adhikaria Saikat, Unocica K.A., Zhaia Y., Frankela G.S., Zimmermanb John, Fristad W. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment // *Electrochimica Acta*. 2011. - V. 56. – P. 1912-1924.
- [14] Nela J.T., du Plessisa W., Nhlathia T.N., Pretoriusa C.J., Jansena A.A., Crouse P.L.. Reaction kinetics of the microwave enhanced digestion of zircon with ammonium acid fluoride // *J. of Fluorine Chemistry*. – 2011. – V.132. - P.258-262.
- [15] Микшис Ю.И., Рутавичюс А.И. Холодное фосфатирование стали с добавками производных тиобензилиндазола // *Защита металлов*. -1996. Т.32, №2. - С. 196-199.
- [16] Козлова Л.А., Окулов В.В. Фосфатирование. Теория и практика. Часть 2 // *Гальванотехника и обработка поверхности*.- 2000. - Т. 8, № 1. - С. 37-41.
- [17] Zhong Xue-li, Peng-Tao J.I. Establishment of Environmentally Acceptable Room-Temperature Phosphating Process and Evaluation of Corrosion Resistance of Phosphating Coating // *Materials Protection*. – 2013. №3. - P.215-221.
- [18] Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: учеб. пособие. –М.: Глобус, 2008. - 144 с.
- [19] Стацюк В.Н, Султанбек У., Фогель Л.А. Влияние гидроксиламина на фосфатирование железа в сульфатных растворах // *Известия НАН РК (сер. хим.)*. - 2016. – №5. – С.194-199.
- [20] ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические. Методы контроля. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 40 с.

REFERENCES

- [1] Khain I.I Theory and practice of metal phosphating. *L.: Chemistry*, **1973**, 312 p.
- [2] Grshshhs S.Ya. Oxide and phosphate coatings of metals. *L.: Mechanical Engineering*, **1985**, 280 p.
- [3] Akolzin A.P Anticorrosive steel film-forming agents. *M.: Metallurgy*, **1989**, 53 p.
- [4] Freeman D.B. Phosphating and metal pretreatment. *Woodhead-Faulkner: Cambridge*, **1986**, 130 p. (in Eng.).
- [5] Zimmermann D., Munoz A.G., Schultze J.W. *Electrochimica Acta*, **2003**, 48, 3267-3277 (in Eng.).
- [6] Sankara Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2005**, 9, 134-137(in Eng.).
- [7] Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vahramyan T.A., Akimova E.F *Electroplating and surface treatment*, **2010**, 3, 48-52 (in Russ.).
- [8] Kulyushina N. V., Grigoryan N. S., Mazurova D. V., Kalinkina A.A., Men'shikov V.V., Vagramyan T.A. Deposition of protective coatings from aqueous solutions of silicates of tertiary ammonium bases. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. **2011**, 7, 884-888 (in Eng.).
- [9] Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Papirova R.V., Styazhkina M.I. *Galvanatehnika i obrabotka poverhnosti*, **2013**, № 4, 40-45 (in Eng.).
- [10] Abrashov A.A., Chamashkina N.N. Yur'eva G.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. *Galvanatehnika i obrabotka poverhnosti*, **2012**, 4, 7-12 (in Eng.).
- [11] Grigoryan N.S., Kulushina N.V., Mitina A.N., Gunko Yu.K., Vagramyan T.A. *Galvanatehnika i obrabotka poverhnosti*, **2013**, 1, 39-46 (in Eng.).
- [12] Zhai Y., Zhao Z., Frankel G.S., Zimmerman J.T. Surface Pretreatment Based On Dilute Hexafluorozirconic Acid. *Tri-service corrosion conference*, **2007**, 1-16 (in Eng.).
- [13] Adhikaria Saikat, Unocica K.A., Zhaia Y., Frankela G.S., Zimmerman John, Fristad W. *Electrochimica Acta*, **2011**, 56, 1912-1924 (in Eng.).
- [14] Nela J.T., du Plessisa W., Nhlathathia T.N., Pretoriusa C.J., Jansena A.A., Crouse P.L. *of Fluorine Chemistry*, **2011**, 132, 258-262 (in Eng.).
- [15] Mikshis Yu.I., Rutavicius A.I. Cold phosphating of steel with additives of thiobenzylindazole derivatives Protection of metals, **1996**, 32, 2, 196-199 (in Russ.).
- [16] Kozlova L.A., Okulov V.V. *Galvanatehnika i obrabotka poverhnosti*, **2000**, 1, 37-41 (in Russ.).
- [17] Zhong Xue-li, Peng-Tao J.I. *Materials Protection*, **2013**, 3, 215-221 (in Eng.).
- [18] Grigoryan N.S., Akimova E.F., Vahramyan T.A. *Globe*, **2008**, 144 p.
- [19] Statsyuk V.N., Sultanbek U., Vogel L.A. *Izvestiya NAS RK (gray chem.)*. – **2016**, 5, 194-199 (in Russ.).
- [20] GOST 9.302-88. Unified system of corrosion and aging. Publishing House of the standards, **1990**, 40 p. (in Russ.).

ӘОЖ: 620.197.3; 621.7.029

В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, А. Болд, У. Султанбек

Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан

ФОСФАТТЫ ЖАБЫНДЫСЫ БАР ТЕМІР ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ЦИКЛДІ ВОЛЬТАМПЕРЛІК ҚИСЫҚТАРЫ

Аннотация. Темір электродының (Ст.3) бетіне антикоррозиялық қорғауға арналған фосфатты жабынды қалыптастыру мақсатында қолданылатын ерітінді «Мажеф» тұздары мен гидроксилламин концентрациясының оңтайлы қатынасы орнатылды. Акимов әдісі бойынша қалыптасқан фосфат жабындысының коррозияға төзімділігіне темір үлгісінің ұстау уақыты, гидродинамикалық жағдайлары, ерітінді температурасының әсері анықталды. Дискілі темір электродында -0,3-тен -1,2 В дейін потенциал интервалында түсірілген, циклді вольтамперлік қисықтар әдісімен «Мажеф» тұздары, гидроксилламин және екеуінің бірлескен ерітінділерінен қалыптасқан фосфат жабындысы бар темір электродының электрохимиялық белсенділігі анықталды.

Электрохимиялық әдісті пайдалана отырып, жаңартылған және жаңартылмаған темір электроды бетінде циклді вольтамперлік қисығы катодты максимумдар тоғының өзгеруі, фосфат жабындысы бар темір электродының коррозияға төзімділігі анықталады. Ал ең жоғарғы антикоррозиялық әсер бірлескен «Мажеф» және гидроксилламин тұздарының қатысуымен байқалатыны көрсетілді. Акимов әдісімен анықталған фосфатты жабындының коррозиялық төзімділігі деректерімен алынған нәтижелер өзара байланысты.

Түйін сөздер: фосфатты жабынды, гидроксилламин, «Мажеф» тұзы, темір электроды, вольтамперметрия.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 60 – 67

UDC 620.197; 541.13.

V.N. Statsjuk, L.A. Fogel, S. Ait, A. Bold

D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemical Almaty, Kazakhstan
vadim.st@inbox.ru, fogel.lidiya@mail.ru, sauik-ait@mail.ru, b.amangul@inbox.ru

ELECTRODE PROCESSES WITH POTENTIALS OF ACTIVE DISSOLUTION OF IRON

Abstract. The electrochemical activity of products of anodic reactions in the region of potentials of active dissolution of iron in a solution of 0.3 M Na₂SO₄ was established by cyclic voltammetry on a compact disk iron electrode (Ст.3). It is shown that the appearance of two maximums on cathode voltammetric curves can be associated with the successive reduction of oxide layers of iron. The effect of pH, initial potential, potential rate, rotation speeds of the disk electrode on the products of reduction of iron oxide compounds was studied. On the basis of the experimental data, it is concluded that the appearance of cathodic current maximums on the cathode part of the cyclic current-voltage curves is determined by the rate of the potential. Thus, at a potential rate of 10 mV / s, a single current maximum appears on the cathode curves, and at higher values of the potential rate ($V_p > 30$ mV / s) two distinct current peaks are observed. It is concluded that the appearance of these current peaks is due to the electroreduction of iron (II) hydroxide compounds with different composition of the internal coordination sphere to iron (0).

Key words: iron electrode, voltammetry, initial potential, potential rate, pH, iron hydroxide compounds.

УДК 620.197; 541.13.

В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, С. Айт, А. Болд

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» Алматы, Казахстан

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Аннотация. Методом циклической вольтамперометрии на компактном дисковом железном электроде (Ст.3) установлена электрохимическая активность продуктов анодных реакций, образующихся в области потенциалов активного растворения железа в растворе 0,3 М Na₂SO₄. Показано, что появление двух максимумов на катодных вольтамперных кривых может быть связано с процессами последовательного восстановления оксидных слоев железа. Изучено влияние pH, начального потенциала, скорости развертки потенциалов, скоростей вращения дискового электрода на продукты восстановления оксидных соединений железа. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод, что появление на катодной части циклических вольтамперных кривых катодных максимумов тока определяется скоростью развертки потенциала. Так при скорости развертки потенциала 10 мВ/с на катодных кривых появляется единственный максимум тока, а при более высоких значениях скоростей развертки ($V_p > 30$ мВ/с) наблюдаются два четко выраженных максимума тока. Сделан вывод, что появление этих максимумов тока обусловлено электровосстановлением гидроксидных соединений железа (II) с разным составом внутренней координационной сферы до железа (0).

Ключевые слова: железный электрод, вольтамперометрия, начальный потенциал, скорость развертки потенциала, pH, гидроксидные соединения железа.

Несмотря на то, что кинетику анодного растворения железа исследуют уже в течение многих лет, суждение о механизме этого процесса не является однозначным. Наименее изучено электрохимическое поведение железа в нейтральных и близких к нейтральным растворах, в результате чего имеющиеся в литературе сведения во многом противоречивы. Одной из причин такого положения может быть не только наличие стабильных окисленных форм железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, γFeOOH и Fe_3O_4 на поверхности, но и процессы гидролиза, протекающие во времени с участием ионов $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$, приводящие к образованию полимеров, гелеобразованию, дегидратации, осаждению оксидно-гидроксидных соединений, состав и строение которых могут изменяться в широких пределах. Поэтому классический способ установления механизма растворения железа, основанный на анализе тафелевских наклонов анодных участков b_a в совокупности с определением порядка по ионам водорода, не может быть использован. Отсутствуют однозначные сведения о том, какие соединения обеспечивают пассивное состояние железа и о строении пассивирующей пленки на поверхности железа.

В работах [1-3] установлено, что пассивное состояние железа обеспечивают $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, а образование γFeOOH приводит к ослаблению защитных свойств пленки, так как γFeOOH может восстанавливаться до Fe_3O_4 , не обладающего защитными характеристиками. Однако, в работе [4] приводится противоположная точка зрения, согласно которой пассивное состояние железа обусловлено наличием на его поверхности оксида Fe_3O_4 . Существуют данные и о пассивирующей способности FeO [5]. По вопросу о строении пассивирующей пленки на железе имеются две основные точки зрения. Согласно одной из них на пассивном железе формируются два оксидных слоя: слой, контактирующий с раствором $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ и слой, контактирующий с металлом Fe_3O_4 (магнетит) [6]. По второй модели (однослойной) предполагается, что на пассивном железе образуется слой оксида [7, 8]. Пассивирующие пленки на железе в значительной степени гидратированы, что сказывается на их свойствах [9-13]. Авторы показали, что основная часть воды содержится в поверхностном слое и её количество уменьшается с увеличением потенциала формирования пленки и времени выдерживания при данном потенциале.

Большое значение при этом отводится составу и природе растворов, в которых протекают эти реакции. Установлено, что введение в раствор ионов SO_4^{2-} снижает содержание воды в 2,8 раза. Связанная вода как в форме SO_4^{2-} , так и OH^- является доноров высокоподвижных протонов, которые наряду с другими носителями зарядов могут принимать участие в процессах переноса заряда, идущих на рост и восстановление пленки, а также на внешние окислительно-восстановительные реакции [14-15].

В связи с вышеизложенным важное значение отводится разработке новых методов, которые позволили бы на более высоком уровне выяснить механизм растворения железа, образование промежуточных соединений железа с компонентами раствора. Для установления реакционной способности образующихся на поверхности электрода продуктов реакции наиболее объективную информацию можно получить с помощью нестационарного (*in situ*) электрохимического метода (хроновольтамперометрия) с широким интервалом скорости развертки потенциала в области потенциалов активного растворения железа. В этих условиях на поверхности железного электрода могут быть зафиксированы соединения железа, отличающиеся большим разнообразием координационной сферы, в состав которой могут входить как анионы OH^- , так и анионы разной природы небуферных и буферных фоновых электролитов.

Экспериментальная часть

Циклические вольтамперные кривые были получены с помощью потенциостатов Gamry 3000 (США) и Autolab (Нидерландия) в термостатированной электрохимической ячейке. Рабочим электродом служил дисковый железный электрод (Ст.3) с видимой поверхностью $0,03 \text{ см}^2$. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод с большой видимой поверхностью, превосходящей поверхность железного электрода более чем в 100 раз. Приведенные в статье потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе KCl с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность дискового железного электрода обновляли с помощью абразивных материалов с последующим промыванием дистиллированной водой.

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные кривые на компактном дисковом железном электроде без вращения в растворе 0,3M Na₂SO₄ с pH=5,9 в интервале потенциалов от -0,3 В до -1,2 В.

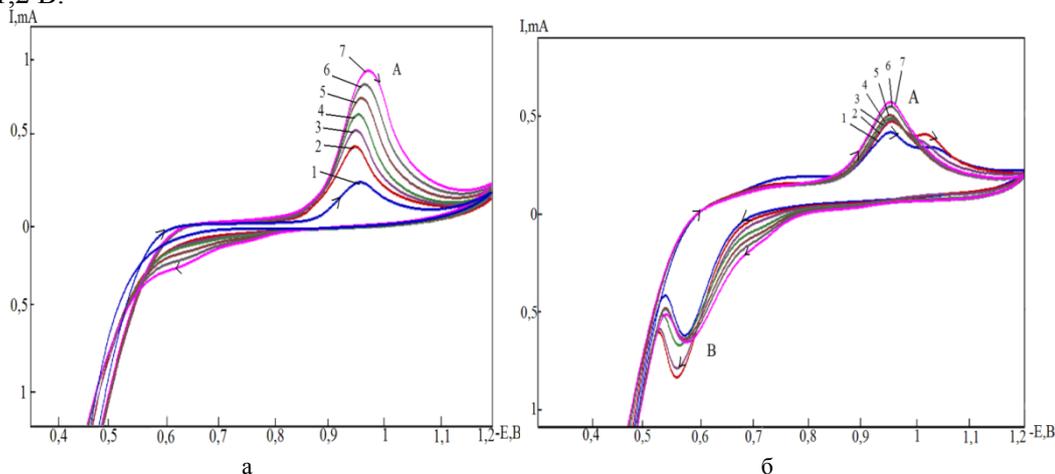


Рисунок 1 - Циклические вольтамперные кривые на железном электроде в 0,3 M Na₂SO₄ pH =5,9 (а) и pH=3,0 (б), E_н =-0,3, E_к =-1,2;

Циклические вольтамперные кривые фиксировали следующим образом. Вначале были получены катодные вольтамперные кривые от начального потенциала E_н =-0,3В до конечного потенциала E_к =-1,2В. По достижению потенциала E_к направление развертки потенциала изменили на противоположное до потенциала E =-0,3В. Такая чередующаяся катодно-анодная поляризация железного электрода в исследуемом растворе позволила снять циклические вольтамперные кривые. В этих условиях кривые 2-7 (рисунок 1 а,б) были получены без обновления поверхности железного электрода. На катодной части циклических вольтамперных кривых в области потенциалов от -0,85 до -1,05 В наблюдается четко выраженный максимум тока (А) при E =-0,95В (рисунок 1а, кривая 1). С увеличением числа циклов величина тока максимума (А) растет, а его потенциал смещается в область более отрицательных значений потенциала. На анодной части циклических вольтамперных кривых в области потенциалов от -0,83 В до потенциалов начала ионизации железного электрода в исследуемом сульфатном растворе (pH=5,8) наблюдается небольшая волна. Величина предельного тока этой волны систематически увеличивается по мере последовательного циклирования.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в растворе 0,3 M Na₂SO₄ с pH = 3,5 рисунок 1б (кривые 1-7) на первой кривой, полученной на железном электроде с обновленной поверхностью, отсутствует хорошо выраженный максимум (А), характерный для вольтамперных кривых с pH >3. Вместо единственного максимума (А) (рисунок 1 б) на катодной ветви наблюдаются два пологих максимума, первый с E =-0,95 В, а второй с E =-1,05 В (рисунок 1б (кривая 1)). По мере последовательного снятия циклических вольтамперных кривых величина тока первого максимума растет без изменения его потенциала (кривые 2-7). Начиная с кривой 4 (рисунок 1б) вместо двух максимумов на вольтамперной кривой наблюдается единственный максимум тока с E =-0,95 В. На анодной части циклической вольтамперной кривой наблюдается единственный максимум (В) с E =-0,55В (рисунок 1б (кривые 1,2)). Однако с увеличением числа циклов величина тока максимума (В) понижается, достигая постоянного значения (рисунок 1б, кривые 6,7). При более отрицательных потенциалах на анодной части кривых наблюдается небольшая волна, начальный потенциал которой E =-0,78 В. Величина тока этой волны по мере циклирования растет (рисунок 1б, кривые 3-7). Появление максимума (В) на анодных вольтамперных кривых может быть обусловлено ионизацией железного электрода с образованием гидроксидных соединений железа.

Следует отметить, что при изменении гидродинамических условий эксперимента путем увеличения скорости вращения дискового электрода величина тока максимума (А) понижается, а при скорости вращения больше 100 об/мин наблюдаемый максимум практически исчезает.

Сходные явления происходят при изменении величины тока анодной волны. Следует отметить, что подобные явления имеют место в широком интервале pH от 3,0 до 6,0.

Для выяснения влияния начального потенциала E_n на величину тока максимума (А) и его потенциала были получены циклические вольтамперные кривые при различных значениях начального потенциала в интервале от -0,3В до -0,5 В и постоянном значении конечного потенциала $E_k = -1,2$ В (pH=5,9) (рисунок 2).

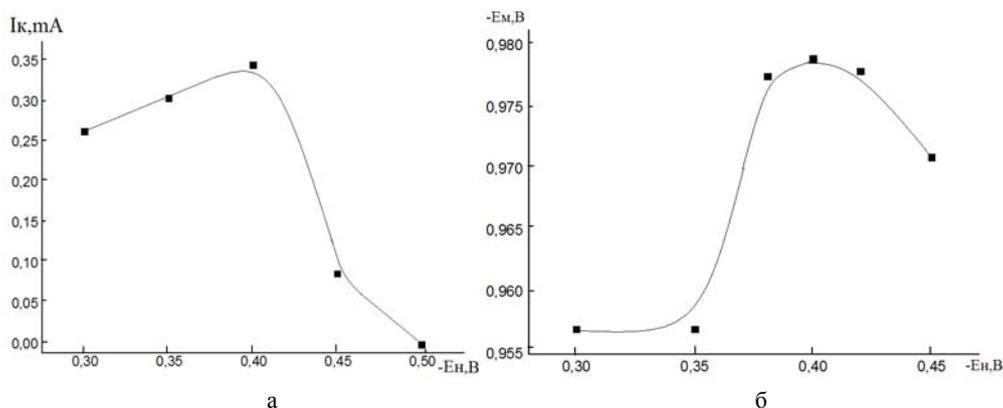


Рисунок 2 - Изменение тока максимума тока (А) и потенциала максимума (В) от начального потенциала железного электрода в 0,3 М Na_2SO_4 (1 цикл)

Изменение величины тока максимума (А) от начального потенциала представлено на рисунке 2а, а изменение потенциала максимума (А) от E_n приведено на рисунке 2б. Согласно рисунку 2а при смещении начального потенциала E_n от -0,3 до -0,4 В наблюдается увеличение тока максимума (А), который достигает максимального значения 330 мкА при $E_n = -0,4$ В. При более отрицательных значениях E_n величина тока этого максимума понижается и практически исчезает при $E_n = -0,5$ В. Согласно рисунку 2б изменение потенциала максимума (А) от величины начального потенциала E_n имеет сложную зависимость, достигая максимального значения -0,98 В при $E_n = -0,4$ В. Однако, дальнейшее смещение E_n в область отрицательных потенциалов $E_n < -0,4$ В приводит к обратному эффекту – потенциал максимума (А) смещается в область более положительных значений.

Интересно было проследить влияние pH раствора 0,3 М Na_2SO_4 на величину тока максимума (А) и его потенциал от pH исследуемого раствора. Зависимость изменения величины тока максимума (А) и значение его потенциала приведены на рисунке 3. Согласно рисунку 3 величина тока максимума (А) достигает максимального значения в интервале pH 3,5÷4,0. Однако при более высоких значениях pH величина максимума (А) заметно понижается, что может быть связано с появлением на поверхности железного электрода гидроксидных соединений железа с плохо выраженной электрохимической активностью.

В отличие от величины тока максимума (А) в зависимости от pH, величина его потенциала с ростом pH практически монотонно смещается в область более отрицательных значений, что может свидетельствовать об увеличении содержания OH^- в координационной сфере гидроксокомплексов железа.

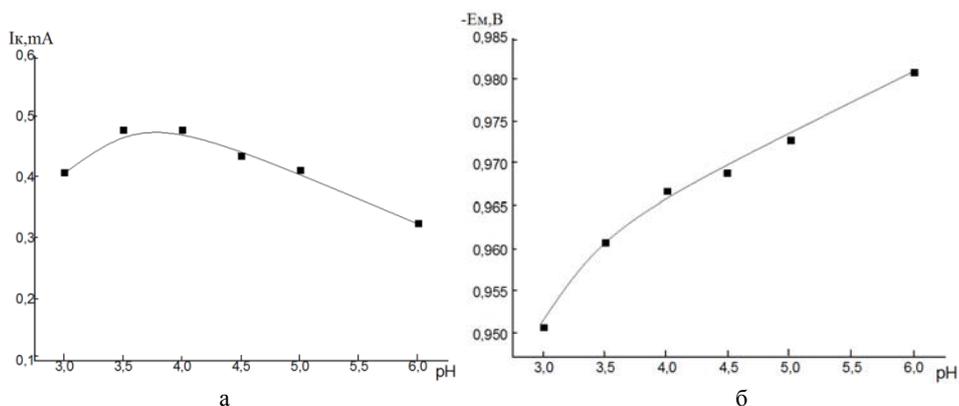


Рисунок 3 - Изменение максимума тока (А) и потенциала максимума (В) от разных pH на железном электроде в 0,3 М Na_2SO_4 (1 цикл)

Полученные экспериментальные данные о влиянии pH в исследуемом интервале и начального потенциала на величину тока катодного максимума (А) в сульфатном растворе согласуется с данными работы [16], авторы которой изучали механизм растворения железа в сульфатном растворе (pH=4,0÷5,3). Анодное растворение железа протекает согласно следующим реакциям [16]:



При низких значениях pH ($\text{pH} \leq 4,0$) и низком анодном перенапряжении $E_n = -0,4$ В реализуется механизм, который описывается реакциями (1-3). При более высоких значениях pH $> 4,0$ и более высоком анодном перенапряжении увеличивается скорость образования промежуточного комплекса по уравнению (4). По мере возрастания степени покрытия комплексом $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс.}}$ Растворение комплекса $(\text{FeOH})_{\text{адс.}}$ практически прекращается.

Для установления природы соединений железа, которые способны образовываться в области потенциалов его активного растворения, их реакционной способности полезная информация может быть получена из циклических вольтамперных кривых, фиксация которых проводится с разной скоростью развертки потенциала. На рисунке 4 приведены циклические вольтамперные кривые на железном дисковом электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 (pH=4,0) при разных значениях скорости развертки потенциала от 10 до 300 мВ/с в интервале потенциалов от -0,35 до -1,3 В. Согласно рисунку 4а увеличение скорости развертки потенциала в большей мере проявляется на катодной части вольтамперных кривых, на которых наблюдается появление двух четко выраженных максимумов тока. На анодных вольтамперных кривых в этих же условиях увеличение скорости развертки потенциала приводит лишь к усилению ионизации используемого электрода.

Для подробного рассмотрения влияния скорости развертки потенциала на катодные вольтамперные кривые экспериментальные данные получены при более высокой чувствительности (рисунок 4б). Согласно рисунку 4б с увеличением скорости развертки потенциала на вольтамперных кривых наблюдаются существенные изменения, так, при скорости развертки потенциала $V_p = 10$ мВ/с наблюдается лишь единственный незначительный по величине катодный максимум. Для скорости развертки потенциала от 1 до 5 мВ/с максимум (А) практически не проявляется. Этот максимум на катодных вольтамперных кривых наблюдается для скоростей развертки потенциала от 10 до 30 мВ/с.

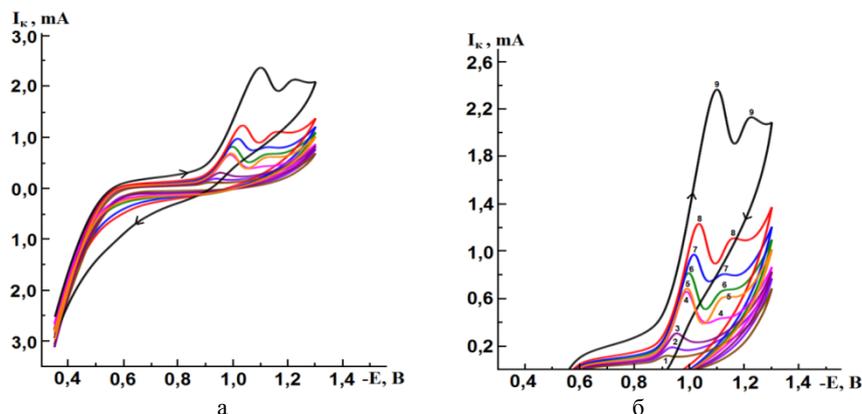


Рисунок 4 – Циклические вольтамперные кривые (а) и катодные вольтамперные кривые (б) на железном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 , pH = 4 при разных скоростях развертки потенциала

Дальнейшее увеличение скорости развертки потенциала $V_p > 30$ мВ/с приводит к появлению двух катодных максимумов, увеличению их тока и смещению их потенциала в область более

отрицательных значений (рисунок 4б). Так потенциал первого максимума с увеличением скорости развертки потенциала в интервале от 10 до 300 мВ/с изменяется от -0,92 до -1,10 В, а величина тока I_M этого максимума от V_p растет с 3 до 874 мкА. Сходная тенденция по изменению потенциала и тока от скорости развертки потенциала V_p имеет место и для второго максимума. Изменения величины потенциала и тока наблюдаемых максимумов от V_p потенциала приведены на рисунке 5.

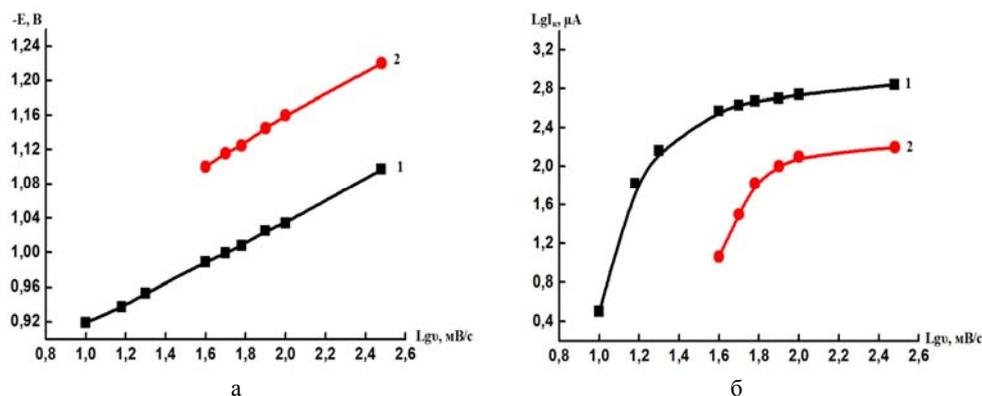


Рисунок 5 – Изменение величины тока (I) (а) и потенциала (E) (б) катодных максимумов от скорости развертки потенциала ($\lg V$)

Согласно рисунку 5а потенциалы первого максимума (кривая 1) и второго (кривая 2) линейно смещаются в область более отрицательных значений с увеличением V_p в координатах $E_M - \lg V_p$. Следует отметить, что величина наклона $dE/d\lg V_p$ для обоих максимумов практически совпадает, что позволяет сделать вывод о близкой природе электрохимических процессов для наблюдаемых максимумов тока.

Более сложная зависимость для обоих максимумов в координатах $\lg I - \lg V_p$ (рисунок 5б, кривые 1,2). Согласно рисунку 5б величина тока в наибольшей степени увеличивается в условиях, когда наблюдается единственный максимум (А) при скорости развертки до 40 мВ/с, а при скорости развертки более 40 мВ/с с появлением второго максимума нарастание тока обоих максимумов заметно снижается. В этих условиях изменение $\lg I$ от $\lg V_p$ составляет: $dE/d\lg V = 0,5$.

Согласно литературным данным [17-20] появление двух максимумов на катодных вольтамперных кривых может быть связано с процессами последовательного восстановления оксидных слоев железа по реакциям:



где $x = 4 - z/2$, $y = z/2 - 1$ – стехиометрические коэффициенты, зависящие от рН раствора.

Однако изложенные в работах [17-19] суждения не отражают условия проводимых нами экспериментов, поскольку при потенциалах активного растворения железа *in situ* образуются гидроксидные соединения железа. В этих условиях реакционная способность адсорбированных на поверхности гидроксидных соединений железа будет существенно отличаться от оксидных соединений железа, образующих связи с кристаллической решеткой. Более того, оксидные соединения образуются на поверхности железа, как правило, в кислых средах, в отличие от растворов, близких к нейтральным с образованием гидроксидных соединений.

Иная точка зрения изложена в работах [20,21]. Согласно проведенным независимым измерениям (гальвано-потенциостатические, элипсометрические измерения и резистометрия) появление двух задержек потенциала обусловлено протеканием реакций: $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(0)}$. Однако вывод о протекании представленных реакций не является однозначным, поскольку не учитывает роль состава координационной сферы при протекании последовательного электро-химического восстановления ионов железа.

Наблюдаемая трансформация максимума (А) от скорости развертки потенциала свидетельствует о сложной природе протекающих электродных реакций, которые проявляются на катодных вольтамперных кривых в виде максимумов. Нам представляется, что наиболее вероятен механизм электрохимических реакций, связанный с электровосстановлением гидроксидных форм Fe(II) до Fe(0) с разным составом внутренней координационной сферы. «Время жизни» гидроксидных соединений Fe(II) определяется параметром: массоперенос – скорость развертки потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Балакшина Е.Н., Экилик В.В. Пассивация железа и кобальта в водных и в водно-диметил сульфоксидных растворах // Защита металлов. – 1994. – Т. 10, – N 5, – С 483-485.
- [2] Сухотин А.М., Лисовая Е.В. Природа и свойства пассивирующих пленок на железе, кобальте и хrome // Итоги науки и техники, коррозия и защита от коррозии. – 1986. – Т. 12, – С 61-184.
- [3] Back W.C. In situ surface enhanced Raman spectroscopic study on the effect of dissolved oxygen on the corrosion film on low carbon steel in 0.01M NaCl solution // Electrochim. Acta. – 1986. – V. 46. – N. 215. – P. 2321-2325.
- [4] Оше Е.К., Розенфельд И.А., Дорошенко В.Г. Природа пассивного состояния и перепассивации железа по данным фотоэлектрических измерений // Защита металлов. – 1977. – Т. 12, – N 3, – С 410-413.
- [5] Bockris J.O'M. Spectroscopic observations of the nature of passivity // Corros Sci. – 1989, –V.29, – P.291-312.
- [6] Кузнецов Ю.И., Лакеев С.Г., Тимофеева П.Н., Соловьева А.Б., Тимашев С.Ф., Мисуркин П.И., Вершок Д.Б. Особенности формирования магнетитовых покрытий на углеродной стали в горячих нитратных растворах // Электрохимия. – 2000, – Т. 46, – N 10, – С. 1235-1247.
- [7] Orahowska H. An electrochemical and ellipsometric investigation of surface films growing on iron in saturated calcium hydroxide solutions with or without chloride ions // Corros Sci. – 1981. – V. 21, – N 11, – P. 735-747.
- [8] Сафонов В.А., Лапшина Е.В. О пассивации железа в водных растворах боратного буфера на основе сопоставление данных трех независимых методов // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, – N 4, – С. 531-538.
- [9] Sato N., Kado K. Ellipsometry of the passivation film on iron in neutral solution // Electrochim. Acta. – 1971. – V. 16, – N 4, – P. 447-462.
- [10] Nikumbh A.K., aware A.D., Sayahekeor P.L. Electrical and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ synthesized from ferrous tartaric one and half hydrate // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1992. – V. 114, – N 2, – P. 27-34.
- [11] Bloom M.C. γ -Fe₂O₃ and the passivity of iron // Corros Sci. – 1965. – V. 5, – N 9, – P. 597-675.
- [12] Yolken H.T., Knigor J.R., Calvert J.P. Hydrogen in passive films on Fe // Corros Sci. 1981. – V. 8, – N 2, – P. 103-108.
- [13] Скуратник Я.Б., Дембровский М.А. Определение воды в пассивной пленке железа // Защита металлов. – 1970. – Т. 6, N 26, – С. 681-683.
- [14] Kudo K. Ellipsometric and radiotracer measurements of the passive oxide film on Fe in neutral solution // Corros Sci. – 1968. – V. 8, – N 11, – P.809-814.
- [15] Дуденкова А.А., Михалева М.В., Сухотин А.М. Влияние диффузии и ионизации водорода на кинетику растворения пассивного мембранного электрода // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, – N. 9, – С. 1280-1282.
- [16] Geana D., El Miligy A.A., Lorenz W.J. Zur Anodischenauflosugen von reiseisenimereichzwischenaktiven und passivenverhalten // Corr.Sci. – 1973. – V. 13, – P. 505-520.
- [17] Haruyama S., Tsuru T. Changes in the conductance of passivated iron thin films during galvanostaticcathodic reduction // Corros. Sci. – 1973. –V. 13, – N 4. – P. 275-285.
- [18] Chen C.T., Cahan B.D. Questions on the Kinetics of Evolution on Oxide-Covered Metals // J lectrochm Soc. – 1982. – V. 129, – N 1, –P 17.
- [19] Wang L, Daub K.,Qin Z, Wren C. Effect of dissolved ferrous iron on oxide film // Electrochimica Acta. – 2012. – V.78, – P. 208-217.
- [20] Szklarska-Smialowska Z., Kozlowski W. Electrochemical and Ellipsometric Investigations of Passive Films Formed on Iron in Borate Solutions: I . The Kinetics of Film Growth on Iron at Constant Anodic Potentials // J. Electrochem. Soc. – 1984. – V. 131, N 2, – P. 234-241.
- [21] Szklarska-Smialowska. Z., Kozlowski .W. Electrochemical and Ellipsometric Investigations of Passive Films on Iron in Borate Solutions: II .Cathodic Reduction of Passive Films on Iron // J. Electrochem. Soc. – 1984. – V. 131, – N 3, – P 499-505.

REFERENCES

- [1] Balakshina E.N., Ekilik V.V. Passivation of iron and cobalt in aqueous and water-dimethyl sulfoxide solutions, Zashita metallov, **1994**, 5, 483-485 (in Russ.).
- [2] Sukhotin A.M., Lisovaya E.V. Nature and properties of passivating films on iron, cobalt and chromium, Itogii nauki i tekhniki, korroziya i zashita ot korrozii, **1986**, 12, 61-184 (in Russ.).
- [3] Back W.C. Electrochemical . Acta, **1986**, 215, 2321-2325.
- [4] Oshe E.K., Rozenfeld I.A., Doroshenko V.G. The nature of the passive and repassivation state of iron according to photoelectric measurements, Zashita metallov, **1977**, 3, 410-413 (in Russ.).
- [5] Bockris J.O'M. Corrosion Science, **1989**, 29, 291-312 (in Eng.).
- [6] Kuznetsov YU.I., Lakeev S.G., Timofeeva P.N., Solov'eva A.B., Timashev S.F., Misurkin P.I., Vershok D.B. Features of the formation of magnetite coatings on carbon steel in hot nitrate solutions, Elektrokimiya, **2000**, 10, 1235-1247 (in Russ.).
- [7] Orahowska H. Corrosion Science, **1981**, 11, 735-747 (in Eng.).

- [8] Safonov V.A., Lapshina E.V. On the passivation of iron in aqueous solutions of borate buffer based on a comparison of the data of three independent methods, *Zashita metallov*, **1990**, 4, 531-538 (in Russ.).
- [9] Sato N., Kado K. *Electrochemical Acta*, **1971**, 4, 447-462 (in Eng.).
- [10] Nikumbh A.K., aware A.D., Sayahekeor P.L. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **1992**, 2, 27-34 (in Eng.).
- [11] Bloom M.C. *Corrosion Science*, **1965**, 9, 597-675 (in Eng.).
- [12] Yolken H.T., Knigor J.R., Calvert J.P. *Corrosion Science*, **1981**, 2, 103-108 (in Eng.).
- [13] Skuratnik Ya. B., Dembrovskiy M.A. Determination of water in a passive iron film, *Zashita metallov*, **1970**, 26, 681-683 (in Russ.).
- [14] Kudo K. *Corrosion Science*, **1968**, 11, 809-814 (in Eng.).
- [15] Dudenkova A.A., Mikhaleva M.V., Sukhotin A.M. Influence of diffusion and ionization of hydrogen on the kinetics of dissolution of a passive membrane electrode, *Elektrokhimiya*, **1982**, 9, 1280-1282 (in Russ.).
- [16] Geana D., El Miligy A.A., Lorenz W.J. *Corrosion Science*, **1973**, 13, 505-520 (in Eng.).
- [17] Haruyama S., Tsuru T. *Corrosion Science*, **1973**, 4, 275-285 (in Eng.).
- [18] Chen C.T., Cahan B.D. *Journal of the Electrochem Society*, **1982**, 1, 17 (in Eng.).
- [19] Wang L., Daub K., Qin Z., Wren C. *Electrochemical Acta*, **2012**, 78, 208-217 (in Eng.).
- [20] Szklarska-Smialowska Z., Kozlowski W. *Journal of the Electrochemical Society*, **1984**, 2, 234-241 (in Eng.).
- [21] Szklarska-Smialowska. Z., Kozlowski W. *Journal of the Electrochemical Society*, **1984**, 3, 499-505 (in Eng.).

ӘОЖ: 620.197; 541.13.

В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, С. Айт, А. Болд

Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан

ТЕМІРДІҢ БЕЛСЕНДІ ЕРУ ПОТЕНЦИАЛДАРЫ АУМАҒЫНДА ЖҮРЕТІН ЭЛЕКТРОДТЫҚ ПРОЦЕСТЕР

Аннотация. Циклді вольтамперометриялық әдіспен дискілі темір (Ст.3) электродында 0,3 М Na₂SO₄ ерітіндісінде темірдің активті еру потенциалдары аумағындағы түзілген анодтық реакция өнімдерінің электрохимиялық белсенділігі анықталынды. Катодты вольтамперлі қисықтардағы екі максимумның пайда болуы темірдің оксидты қабаттарының ретті тотықсыздану процестерімен байланысты болуы мүмкін екендігі көрсетілді. Темірдің оксидті қосылыстарының тотықсыздану өнімдеріне ерітіндінің рН мәні, бастапқы потенциал, потенциал беру жылдамдығы және дискілі электродты айналдыру жылдамдықтарының әсері зерттелінді. Алынған тәжірибелік мәліметтер негізінде циклді вольтамперлік қисықтардың катодты бөлігінде токтың катодты максимумдардың пайда болуы потенциал беру жылдамдығымен анықталатындығы жөнінде қорытынды жасалынды. Потенциал беру жылдамдығы 10 мВ/с болған кезде катодты қисықтарда токтың бір ғана максимумы пайда болса, ал потенциал беру жылдамдығы жоғары ($V_p > 30$ мВ/с) болған кезде токтың айқын көрінетін екі максимумы пайда болады. Токтың мұндай максимумдарының пайда болуы әртүрлі ішкі координациялық сфералары бар темірдің (II) гидроксидті қосылыстарының темір (0) ге дейінгі электрототықсыздануымен байланысты болатындығы қорытындыланады.

Түйін сөздер: темір электроды, вольтамперометрия, бастапқы потенциал, потенциал беру жылдамдығы, рН, темірдің гидроксидті қосылыстары.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 68 – 72

UDC 541.128

B.Sh.Kedelbayev, A.M. Yessimova, D.E.Kudassova, G.S. Rysbayeva, Z.K.Narymbaeva

M.Auezov SKSU, Shymkent, Kazakhstan
dariha_uko@mail.ru

**DEVELOPMENT OF OPTIMAL CATALYST SYSTEMS FOR
THE PRODUCTION OF XYLITOL FROM BEER PELLET
POLYSACCHARIDES**

Abstract. The article presents the results on the development of optimal catalyst systems for the production of xylitol from beer pellet polysaccharides for the production of xylitol in the column set-up with batch operation in the hydrogenation of beer pellet polysaccharides, some alloyed copper, cobalt and nickel catalysts, promoted ferroalloys were tested. As a raw material in the column set-up with batch operation it was used beer pellet from Shymkent brewery.

By increasing the hydrogen pressure in the system, the speed of its reproduction on the surface of the catalyst is increased and this helps to increase the reaction rate and the yield of xylitol. The xylitol yield at 6 MPa for the most active Ni-Al-FS catalyst is 95.9%. The optimum hydrogen pressure for a process of continuous hydrolytic hydrogenation of beer pellet polysaccharides in column setup with batch operation is 5 MPa, and the pressure increase of up to 6 MPa has no appreciable action.

One of the main process parameters is the hydrogen pressure, an increase which raises the concentration of hydrogen in solution and on surfaces.

Thus, process of hydrolytic hydrogenation of beer pellet polysaccharides to produce xylitol has been developed. The optimum composition of catalysts and process conditions were determined.

Keywords: beer pellet, sorbitol, cellulose, catalyst, chemical hydrolysis, biomass, polysaccharides.

УДК 541.128

Б.Ш.Кедельбаев, А.М. Есимова, Д.Е. Кудасова, Г.С. Рысбаева, З.К.Нарымбаева

ЮКГУ им. М.Ауезова, Шымкент, Казахстан

**РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КСИЛИТА ИЗ ПОЛИСАХАРИДОВ
ПИВНОЙ ДРОБИНЫ**

Аннотация. В статье приведены результаты по разработке оптимальных каталитических систем для получения ксилита из полисахаридов пивной дробины. Для получения ксилита на колонной установке периодического действия в процессе гидрирования полисахаридов пивной дробины испытаны некоторые сплавные медные, кобальтовые и никелевые катализаторы, промотированные ферросплавами. В качестве сырья в колонной установке периодического действия использовали пивную дробину Шымкентского пивоваренного завода.

Одним из основных технологических параметров является давление водорода, увеличение которого повышает концентрацию водорода в растворе и на поверхности.

При увеличении давления водорода в системе, скорость его воспроизводства на поверхности катализатора увеличивается и это способствует возрастанию скорости реакции и выхода ксилита. Выход

ксилита при 6 МПа для самого активного Ni-Al-FS катализатора составляет 95,9%. Оптимальное давление водорода для процесса непрерывного гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины в колонной установке периодического действия составляет 5 МПа, а повышение давления до 6 МПа не оказывает заметного действия.

Таким образом, нами разработан процесс гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины с целью получения ксилита. Определены оптимальные по составу катализаторы и условия проведения процесса.

Ключевые слова: пивная дробина, сорбит, целлюлоза, катализатор, химический гидролиз, биомасса, полисахариды.

Введение. В настоящее время ежегодно на пивоваренных заводах уходит в отходы миллионы тонн пивной дробины. При таких масштабах умелое и бережное использование отходов и побочных продуктов не только может дать ощутимый доход переработчику этих отходов, но и устранить угрозу загрязнения окружающей среды. Создавшаяся экологическая ситуация остро требует решения вопроса утилизации многотонных отходов пивной дробины, т.к. использование ее на корм скоту – нерациональный и экономически не обоснованный путь. Из-за роста антропогенной и техногенной нагрузки на экологическую систему в настоящее время проявляется безжалостное потребительское отношение к природе. К числу основных путей решения этой проблемы следует отнести внедрение экологически безвредных технологий, глубокую переработку природных и продовольственных ресурсов с обязательной утилизацией отходов производства – вторичного сырья [1-10]. Так как к основным источникам загрязнения природной среды относится и пищевая промышленность, в том числе и пивоваренное производство – поставщик многотоннажного отхода и ценнейшего продукта – пивной дробины. Однако высокая влажность (70-80%), способность к быстрому загниванию с выбросом в атмосферу высокотоксичных веществ гидролиза и гниения (индол, скатол, фурфурол) с одной стороны, и специфический состав пивной дробины, содержащий протеины и углеводы, обуславливают целесообразность ее вовлечения в хозяйственный оборот, что решает двудеиную задачу: ресурсосбережение и охрана окружающей среды [11-16]. Перспективно еще одно решение проблемы утилизации пивной дробины, особенно для регионов, обладающих развитой пивоваренной промышленностью – получение на ее основе ксилита. Это особенно актуально, учитывая неуклонный рост потребности в ксилите – энергетическом сахарозаменителе, необходимом для больных сахарным диабетом – болезни XXI века [17-20].

Цель настоящих исследований – разработка процесса гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины в ксилит.

Методы исследования. С целью разработки оптимальных каталитических систем для получения ксилита на колонной установке периодического действия в процессе гидрирования полисахаридов пивной дробины испытаны некоторые сплавные медные, кобальтовые и никелевые катализаторы, промотированные ферросплавами.

Результаты исследования. В качестве сырья в колонной установке периодического действия использовали пивную дробину Шымкентского пивоваренного завода. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты одновременного гидролиза и гидрирования пивной дробины в колонной установке периодического действия.

Условия: давление - 4 МПа, температура = 100°C, размер гранул катализатора 6-8мм, pH=3,5

Катализатор	Выход ксилита, %
Cu - Al	68,4
Cu- Al – FS	79,2
Co – Al – FS	86,4
Ni- Al- FS	91,7

Из таблицы 1 видно, что исследованные катализаторы проявляют абсолютную активность по ксилиту, по активности образуют следующий ряд:



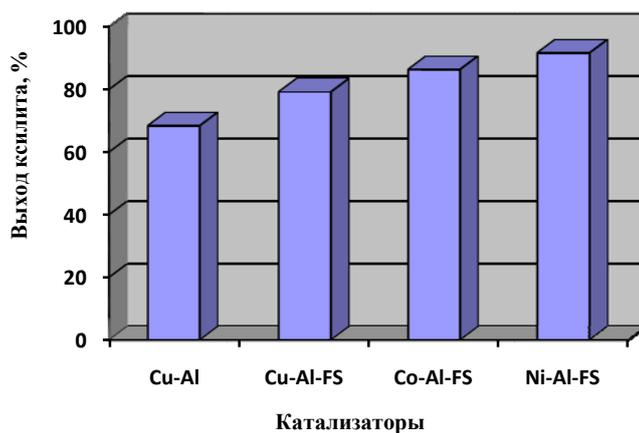


Рисунок 1 - Выход ксилита в колонной установке

Одним из основных технологических параметров является давление водорода, увеличение которого повышает концентрацию водорода в растворе и на поверхности

Таблица 2 - Влияние давления водорода на выход ксилита при одновременном гидролизе и гидрирования пивной дробины в колонной установке периодического действия
Условия: температура = 120⁰С, размер гранул катализатора: 6-8мм, рН=3,5

Катализатор	P _{H₂} , МПа	Выход ксилита, %
Cu-Al	2	66,2
	4	69,4
	6	72,0
Cu-Al-FS	2	80,4
	4	83,2
	6	84,3
Co-Al-FS	2	89,6
	4	92,3
	6	94,0
Ni-Al-FS	2	90,5
	4	94,4
	6	95,9

Таблица 3 - Влияние температуры на выход ксилита при одновременном гидролизе и гидрирования пивной дробины в колонной установке периодического действия

Катализатор	T, °C	Выход ксилита, %
Cu- Al	60	59,3
	80	70,9
	100	70,2
Cu- Al- FS	60	74,6
	80	87,7
	100	84,8
Co-Al-FS	60	83,7
	80	94,8
	100	93,3
Ni- Al-FS	60	85,4
	80	96,3
	100	92,7

В таблице 2, приведены результаты исследования влияния давления водорода в интервале 2-6 МПа. При увеличении давления водорода в системе, скорость его воспроизводства на поверхности катализатора увеличивается и это способствует возрастанию скорости реакции и выхода ксилита. Выход ксилита при 6 МПа для самого активного Ni-Al-FS катализатора составляет 95,9%.

Оптимальное давление водорода для процесса непрерывного гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины в колонной установке периодического действия составляет 5 МПа, а повышение давления до 6 МПа не оказывает заметного действия.

В таблице 3 приведены результаты исследования влияния температуры опыта на выход ксилита. Из экспериментальных данных видно, наиболее высокие выходы ксилиты достигаются при температуре 80°C.

Выводы. Таким образом, нами разработан процесс гидролитического гидрирования полисахаридов пивной дробины с целью получения ксилита. Определены оптимальные по составу катализаторы и условия проведения процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колпакчи, А.П. Вторичные материальные ресурсы пивоварения / А.П. Колпакчи, Н.В. Голикова, О.П. Андреева. – М.: Агропромиздат, 1996. – 160 с.
- [2] Руденко, Е.Ю. Современные тенденции переработки основных побочных продуктов пивоварения / Е. Ю. Руденко // Пиво и напитки. – 2007. - №2. - С. 66-68.
- [3] Васильев, А.В. Кислотный и ферментативный гидролиз отходов пивоваренной промышленности / А.В. Васильев [и др.] // Химическая технология. 2007. - Т.8. - №1. - С.17-21.
- [4] Сакович Г.В. и др. Результаты комплексной переработки биомассы, Ползуновский сборник. 2008. №3. - С. 259-266.
- [5] Громов Н.В. Каталитические методы переработки целлюлозы в водной среде в ценные химические вещества, Дис.канд. хим. наук, Новосибирск. 2016. - 155 с.
- [6] Ташкараев Р.А., Турабджанов С.М., Кедельбаев Б.Ш. Ферросплавные никелевые катализаторы для синтезе циклогексана // Вестник МКТУ им.А.Яссави – Туркестан. – 2011. -№2. С.49-51.
- [7] Туртабаев С.К., Ташкараев Р.А. Кедельбаев Б.Ш. Катализатор для получения циклогексана // Заявка № 009736 от 08.04.2011 года на получения Инновационного патента РК.
- [8] Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А., Алиев Р.Г. Основы химии целлюлозы и древесины: учебно-методическое пособие. СПб.: ГОУВПО СПбГУ РП, 2010.- 23с.
- [9] Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова, В. Е. Тарабанько Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Российский химический журнал (Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. №3.1. С. 4-20.
- [10] Кузнецов, Б.Н. Каталитические методы в получении химических продуктов из древесной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. 1989. Т. 6. С. 383-396.
- [11] Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. 1996. №11. С.47-53.
- [12] Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная промышленность, 1998. 512 с.
- [13] Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е. Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. №3. С.33-41.
- [14] Азаров В. И., Буров А.В., Оболенская А.В. Микрокристаллическая целлюлоза. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. СПб., 1999. С.578-579.
- [15] Deng W., Liu M., Tan X., Zhang Q., Wang Y. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts. // Journal of Catalysis. 2010. Vol. 271. - P. 22 – 32.
- [16] Горполов М.А., Тарабукин Д.В., Фролова С.В., Щербакова Т.П., Володин В.В. Ферментативный гидролиз порошковых целлюлоз, полученных различными методами. // Химия растительного сырья. 2007. №3. -С. 69–76.
- [17] Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Обрезкова М.В., Скиба Е.А., Ильясов С.Г., Сакович Г.В., Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Колыванов Н.А., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья // Ползуновский вестник. 2010. № 4-1. С. 158 – 167.
- [18] Благина В. В. Сверхкритическая вода // Химия и жизнь. – 2007. – №8.
- [19] Григорьев М.Е. Исследование катализатора Ru/полимерная матрица в жидкофазном гидрировании D-глюкозы до D-сорбита // дис. канд. хим. наук. Тверь. 2012. -135 с.
- [20] Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сверхсшитый полистирол – первый нанопористый полимерный материал // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9-10. С. 109-117.

REFERENCES

- [1] Kolpakchi, A.P. Vtorichnye material'nye resursy pivovarenija / A.P. Kolpakchi, N.V. Golikova, O.P. Andreeva. – M.: Agropromizdat, 1996. – 160 s.
- [2] Rudenko, E.Ju. Sovremennye tendencii pererabotki osnovnyh pobochnyh produktov pivovarenija / E. Ju. Rudenko // Pivo i napitki. – 2007. - №2. - S. 66-68.
- [3] Vasil'ev, A.V. Kislotnyj i fermentativnyj gidroliz othodov pivovarennoj promyshlennosti / A.V. Vasil'ev [i dr.] // Himicheskaja tehnologija. 2007. - T.8. - №1. - S.17-21.
- [4] Sakovich G.V. i dr. Rezul'taty kompleksnoj pererabotki biomassy, Polzunovskij sbornik. 2008.-№3.- S. 259-266.
- [5] Gromov N.V. Kataliticheskie metody pererabotki celljulozы v vodnoj srede v cennye himicheskie veshhestva, Dis.kand. him. nauk, Novosibirsk. 2016. - 155 s.
- [6] Tashkaraev R.A., Turabdzhанov S.M., Kedel'baev B.Sh. Ferrosplavnye nikel'evye katalizatory dlja sinteze ciklogeksana // Vestnik MКТU im.A.Jassavi – Turkestan. – 2011. -№2. S.49-51
- [7] Turtabaev S.K., Tashkaraev R.A. Kedel'baev B.Sh. Katalizator dlja poluchenija ciklogeksana.// Zajavka № 009736 ot 08.04.2011 goda na poluchenija Innovacionnogo patenta RK.

- [8] Terent'eva Je.P., Udovenko N.K., Pavlova E.A., Aliev R.G. Osnovy himii celljulozy i drevesiny: uchebno-metodicheskoe posobie. SPb.: GOUVPO SPbGU RP, 2010.- 23s.
- [9] B. N. Kuznecov, S. A. Kuznecova, V. E. Taraban'ko Novye metody polucheniya himicheskikh produktov iz biomassy derev'ev sibirskih porod// Rossijskij himicheskij zhurnal (Zhurnal rossijskogo himicheskogo obshhestva im. D.I. Mendeleeva). 2004. T. XLVIII. №3.1. C. 4-20.
- [10] Kuznecov, B.N. Kataliticheskie metody v poluchenii himicheskikh produktov iz drevesnoj biomassy // Himija v interesah ustojchivogo razvitija. 1989. T. 6. S. 383-396.
- [11] Gal'braj L.S. Celljuloza i ee proizvodnye // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1996. №11. C.47-53.
- [12] Fengel D., Vegener G. Drevesina (himija, ul'trastruktura, reakcii). M.: Lesnaja promyshlennost', 1998. - 512 s.
- [13] Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir E. Ju. Mikrokristallicheskaja celljulaza: struktura, svojstva i oblasti primeneniya (obzor) // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2013. №3. C.33-41.
- [14] Azarov V. I., Burov A.V., Obolenskaja A.V. Mikrokristallicheskaja celljuloza. Himija drevesiny i sinteticheskikh polimerov: uchebnyj dlja vuzov. SPb., 1999. S.578-579.
- [15] Deng W., Liu M., Tan X., Zhang Q., Wang Y. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts. // Journal of Catalysis. 2010. Vol. 271. P. 22 – 32.
- [16] Torpolov M.A., Tarabukin D.V., Frolova S.V., Shherbakova T.P., Volodin V.V. Fermentativnyj gidroliz poroshkovykh celljuloz, poluchennyh razlichnymi metodami. // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2007. №3. S. 69–76.
- [17] Budaeva V.V., Mitrofanov R.Ju., Zolotuhin V.N., Obrezkova M.V., Skiba E.A., Il'jasov S.G., Sakovich G.V., Oparina L.A., Vysockaja O.V., Kolyvanov N.A., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Puti polnoj i jekologicheski chistoj pererabotki vozobnovljajemogo rastitel'nogo syr'ja // Polzunovskij vestnik. 2010. № 4-1. S. 158 – 167.
- [18] Blagina V. V. Sverhkriticheskaja voda// Himija i zhizn'. – 2007. – №8.
- [19] Grigor'ev M.E. Issledovanie katalizatora Ru/polimernaja matrica v zhidkofaznom gidrirovanii D-gljukozy do D-sorbita// dis. kand. him. nauk. Tver'. 2012. -135 s.
- [20] Cjurupa M.P., Blinnikova Z.K., Proskurina N.A., Pastuhov A.V., Pavlova L.A., Davankov V.A. Sverhshhityj polistiroл – pervyj nanoporistyj polimernyj material // Rossijskie nanotehnologii. – 2009. T. 4. № 9-10. S. 109 - 117.

ӨОЖ: 541.128

Б.Ш. Кедельбаев, А.М. Есимова, Д.Е. Құдасова, Г.С. Рысбаева, З.К. Нарымбаева

М.Әуезов атындағы ОҚМУ, Шымкент қ., Қазақстан

СЫРА ҮГІНДІСІ ПОЛИСАХАРИДТЕРІНЕН КСИЛИТ АЛУ ҮШІН ОПТИМАЛДЫ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕР ЖАСАУ

Аннотация. Мақалада сыра үгіндісі полисахаридтерінен ксилит алу үшін оптималды каталитикалық жүйелер жасау бойынша нәтижелер келтірілген. Кезеңмен жұмыс жасайтын бағаналы қондырғыда ксилит алу үшін сыра үгіндісінің полисахаридтерін гидрлеу процесінде ферроқұймалармен промотирленген кейбір құймалы мыс, кобальт және никел каталлизаторлары сынақтан өткізілді. Кезеңмен жұмыс жасайтын бағаналы қондырғыда шикізат ретінде Шымкент сыра зауытының сыра үгінділері қолданылды.

Негізгі технологиялық параметрлердің бірі сутегі қысымы болып табылады, оны жоғарлату кезінде ері-тіндіде және жоғарғы бетінде сутегі концентрациясы артады.

Жүйеде сутегі қысымын арттыру кезінде каталлизатордың жоғарғы бетінде оның өндіру жылдамдығы жоғарлайды және бұл реакция жылдамдығы мен ксилит шығымына әсер етеді. 6МПа қысым кезінде ксилит шығымы ең белсенді каталлизатор Ni-Al-FS үшін 95,9% құрайды. Кезеңмен жұмыс жасайтын бағаналы қондырғыда сыра үгіндісі полисахаридтерін үздіксіз гидрлитикалық гидрлеу процесі үшін сутегінің оптималды қысымы 5 МПа құрайды, ал қысымды 6 МПа дейін жоғарлату кезінде нақты шамадағы өзгерістер байқалмайды.

Осылайша, бізбен ксилит алу мақсатында сыра үгіндісі полисахаридтерін гидрлитикалық гидрлеу процесі жүргізілді. Каталлизаторлардың құрамы бойынша оптималды түрі және процесі жүргізудің оптималды жағдайлары анықталды.

Түйін сөздер: сыра үгіндісі, сорбит, целлюлоза, каталлизатор, химиялық гидролиз, биомасса, полисахаридтер.

Сведения об автора:

Кедельбаев Бахытжан Шилмирзаевич – доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»

Есимова Анар Маденовна – кандидат химических наук, доцент, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»

Құдасова Дариха Ерадиловна – магистр, преподаватель, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»

Рысбаева Гулнар Султанбековна - кандидат технических наук, старший преподаватель, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»

Нарымбаева Зауре Каркыновна - кандидат химических наук, доцент, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М.Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 73 – 78

UDC 502.(47+57); 544.4; 544.47

**A.S. Sass, I.Zh. Sabitova, A.T. Massenova, N.R. Kenzin,
K.S. Rakhmetova, A.K. Ussenov, L.V. Komashko, V.I. Yaskevich**

JSC "D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry", 142,
Kunaev Street, Almaty 050010, Kazakhstan;
E-mail: inesh.sabitova@gmail.com

DEVELOPMENT OF BLOCK TYPE PLATINUM CATALYSTS FOR DEEP OXIDATION OF HYDROCARBONS

Abstract. The basic sources of contamination of atmosphere are industrial enterprises and motor transport. Exhaust-gas and gas emission of industry contain the bouquet of toxic substances, which harmful influence not only on the health of human and animals but also on an environment. Composition of basic components of exhaust-gas: carbon monoxide CO, hydrocarbons C_nH_m, oxides of nitrogen of NO_x et al. One of effective methods of reduction of harmful admixtures in emission to atmosphere is method of their complete catalytic oxidization. In this article platinum catalysts on the basis of metallic blocks with the honeycomb channels are developed, their activity and stability are investigated in the reactions of deep oxidization of methane and propane. The complex research is conducted on influence of parameters: nature of initial materials, change under the action of different technological treatments, influence of the supported active components, conditions of preparation of samples on a surface and porosity of supports. Additions of cerium oxide or phosphoric acid increase the thermostability of aluminium oxide at high temperature treatment. At causing of platinum metals from chlorides by impregnation practically all chlorine-ions associate by support and does not remove at further heat treatments both in reductive and oxidizing medium.

Keywords: oxidization, catalysts, methane, propane, support.

УДК 502.(47+57); 544.4; 544.47

**А.С. Сасс, И.Ж. Сабитова, А.Т. Масенова, Н.Р. Кензин,
К.С. Рахметова, А.К. Усенов, Л.В. Комашко, В.И. Яскевич**

АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского",
Кунаева 142, 050010, Алматы, Казахстан;

РАЗРАБОТКА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОЧНОГО ТИПА ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ. СООБЩЕНИЕ 1

Аннотация. Основными источниками загрязнения атмосферы являются промышленные предприятия и автотранспорт. Выхлопные газы и газовые выбросы промышленности содержат букет токсичных веществ, вредно влияющих не только на здоровье человека и животных, но и на окружающую среду. Состав основных компонентов выхлопных газов: угарный газ CO, углеводороды C_nH_m, оксиды азота NO_x и другие. Одним из эффективных способов снижения вредных примесей в выбросах в атмосферу является способ их полного каталитического окисления. В данной статье разработаны платиновые катализаторы на основе металлических блоков с сотовой структурой каналов, исследованы их активность и стабильность в реакциях глубокого окисления метана и пропана. Проведен комплекс исследований по влиянию параметров: природа исходного материала, изменение под действием различных технологических обработок, влияние наносимых

активных компонентов, условия приготовления образцов на поверхность и пористость носителей. Добавки оксида церия или фосфорной кислоты увеличивают термостабильность оксида алюминия при высокотемпературной обработке. При нанесении платиноидов из хлоридов пропиткой практически все хлорионы связываются носителем и не удаляются при дальнейших термообработках как в восстановительных, так и окислительных средах.

Ключевые слова: окисление, катализаторы, метан, пропан, носитель.

Введение

С развитием научно-технического прогресса все более актуальной становится проблема охраны окружающей человека среды от загрязнения. Основными источниками загрязнения атмосферы являются промышленные предприятия и автотранспорт. Известно, что объем вредных выбросов в атмосферу за последнее десятилетие превысил допустимую норму [1-7]. В связи с этим особое значение приобретает разработка безотходной технологии, а также мероприятий, способов и средств, значительно снижающих содержание вредных веществ в газовых выбросах промышленности и автотранспорта.

Одним из эффективных способов снижения вредных примесей в выбросах в атмосферу является способ их полного каталитического окисления (оксид углерода, органические соединения), либо восстановление (оксиды азота) [8-12].

За последние годы в мире разработан и внедрен ряд стационарных каталитических установок и новых катализаторов очистки газов от примесей (оксиды азота, органические растворители). Катализаторы для данных процессов, проходящих при высоких линейных скоростях газовых потоков, должны отвечать таким требованиям, как наличие развитой поверхности, иметь высокую механическую и термическую стабильность. Блочные катализаторы характеризуются рядом параметров, обуславливающих их преимущество по сравнению с гранулированными аналогами, такими, как низкое гидродинамическое сопротивление потоку; высокая термическая стабильность и прочность; высокое соотношение доступной поверхности к объему материала [13-15].

Наиболее универсальными катализаторами полного окисления являются благородные металлы на носителях, либо оксиды переходных металлов, либо смешанные катализаторы - композиции Pt, Pd, Rh с оксидами металлов [16-20].

Цель данной работы – разработка платиновых катализаторов на основе металлических блоков с сотовой структурой каналов и исследование их активности и стабильности в реакциях глубокого окисления легких углеводородов.

В рамках поставленной цели была проведена работа по приготовлению образцов катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh), а также образцов с использованием модифицирующих добавок (Ni, Co, Mn) на блочных алюмоцериевых носителях. Исследовано взаимное влияние химической природы активного компонента и носителя на активность катализаторов в реакциях окисления метана и пропана.

Экспериментальная часть

В качестве первичного носителя была использована жаростойкая фольга марки Х23Ю5 толщиной 50 мкм, подвергнутая гофрированию и свернутая в виде цилиндрических блоков диаметром 14, длиной 45 мм. Готовый блочный носитель имеет 45 каналов на 1 см².

На приготовленные таким способом блочные металлические носители с сотовой структурой каналов был нанесен вторичный носитель. Вторичный носитель представляет собой суспензию, содержащую соли алюминия (бемит и нитрат алюминия) и нитрата церия. После этого пропитанные суспензией блочные носители были высушены при температуре до 150°C, а затем прокалены при 500°C в течение 2 часов.

Количество вторичного носителя контролировалось весовым методом и составляло около 20% от веса блока, при необходимости процесс нанесения вторичного носителя повторялся.

На приготовленный носитель путем пропитки по влагоемкости из водных растворов солей были нанесены соединения соответствующих металлов. Далее блоки были высушены и прокалены в течение 2-х часов при 500°C. Растворы, содержащие благородные металлы (H₂PtCl₆·6H₂O, RhCl₃·3H₂O, H₂PdCl₄) были приготовлены непосредственно перед пропиткой путем смешения заданного количества раствора, например, платинохлористоводородной кислоты с дистиллирован-

ной водой. Содержание благородного металла составляло 0,1% от веса катализаторного блока. В качестве модифицирующих добавок были использованы соли нитрата кобальта, никеля и марганца.

Текстурные свойства катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота при -196°C на установке AccuSorb (Micrometrics, США).

Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM 6610LV (JEOL, Япония) и ЭМ-125К (Украина), методом угольных реплик с применением микродифракции.

Каталитическую активность образцов измеряли в реакциях глубокого окисления метана и пропана на установке проточного типа Finetec 4100 при температурах от 100 до 500°C , объемной скорости 5000ч^{-1} , соотношениях метан:воздух=1:15, пропан:воздух=1:45. Катализатор загружали в виде блока диаметром 14 мм, высотой 45 мм. Анализ реакционной смеси до и после реактора был проведен на газовом хроматографе Кристалл 2000 с пламенно-ионизационным детектором.

Результаты и их обсуждение

Для нанесенных катализаторов одним из важнейших параметров является морфология носителя, на которую влияют различные факторы (природа исходного материала, изменение под действием различных технологических обработок, влияние наносимых активных компонентов, условия приготовления образцов). В связи с этим, нами был проведен комплекс исследований по влиянию этих параметров на поверхность и пористость носителей.

Оксид алюминия был получен из бемита $\text{AlO}(\text{OH})$, в то время, как Al-Ce-носитель был получен из бемита и нитрата церия (20% CeO_2 на Al_2O_3) при 500°C . Как видно из табл. 1, добавки церия не оказывают значительного влияния на удельную поверхность носителя. Поверхность уменьшается с 237,98 до 218,55 $\text{м}^2/\text{г}$. Следует отметить, что при этом наблюдается существенное уменьшение объема пор с 0,369 до 0,252 $\text{мл}/\text{г}$. При дополнительной пропитке Al-Ce-носителя 5%-ным раствором H_3PO_4 , удельная поверхность носителя существенно уменьшается, по-видимому, за счет образования фосфатов алюминия, имеющего более хорошо окристаллизованную решетку. Аналогично себя ведет носитель при нанесении из нитратных солей кобальта и никеля даже при значительных концентрациях металлов (до 15%), так, поверхность носителя уменьшается с 218,55 до 152,90 $\text{м}^2/\text{г}$. В гораздо меньшей степени снижение удельной поверхности и уменьшение объема пор в Al-Ce образце происходят при пропитке 20% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, по-видимому, некоторое уменьшение поверхности носителя связано с повторным прогревом на воздухе при 500°C , а не с уменьшением поверхности за счет дополнительного покрытия слоем оксида алюминия. Для имитации длительной работы носителя и изучения влияния различных добавок образцы исследуемых носителей были подвергнуты термической обработке при 850°C , $\tau=1,5\text{ч}$. Из данных табл. 1 видно, что наибольшую поверхность сохранил Al-Ce-носитель, а наименьшая поверхность у образцов, содержащих ионы переходных металлов (Ni, Co). Относительная потеря поверхности при такой термообработке наблюдается для чистого оксида алюминия без добавок церия (48,8%) и Al-Ce-носителя с нанесенными оксидами никеля и кобальта (40,2%). Потеря же поверхности для Al-Ce-носителя, как чистого, так и фосфатированного, составила 22,8 и 22,9% соответственно, однако исходная поверхность фосфатированного носителя изначально была существенно меньше нефосфатированного носителя.

Таблица 1 - Распределение пор по размерам в образцах

№	Образец носителя	Параметры					
		$S_w, (\text{м}^2/\text{г})$		$V_{\text{ADS max}}, (\text{мл}/\text{г})$		$V_{\text{ист.}}, (\text{мл}/\text{г})$	
1	Al_2O_3	237,98	121,90*	236,49	126,95*	0,369	0,198*
2	Al-Ce	218,55	168,99*	161,85	167,19	0,252	0,261*
3	Al-Ce (фосфат.)	127,32	98,18*	121,32	106,09*	0,189	0,165*
4	Al-Ce + 10% Ni + 5 % Co	152,90	91,38	124,27	86,59	0,194	0,137
5	Пропитанный 20% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Al-Ce	175,22		136,09		0,212	

* Прогрев на воздухе при 850°C в течение 1,5ч.

Так как для нанесения металлов на носитель в основном применяются хлорокомплексы платиноидов (H_2PtCl_6 , H_2PdCl_4 , RhCl_3), представляет интерес отследить миграцию хлор ионов на носители.

Как видно из табл. 2, в исходном Al-Ce-носителе, содержащем 20% Ce, наблюдаются следы хлора. При нанесении платинохлористоводородной кислоты, примерно сохраняются соотношения между платиной и хлором, как в исходной молекуле H_2PtCl_6 (Pt:Cl=1:1,09).

Таблица 2 - Содержание Pt и Cl в различных образцах катализаторов окисления метана

№	Образец:	Содержание, (вес. %)	
		Pt	Cl
1	Носитель (Al-Ce)	0,00	0,03
2	Носитель (Al-Ce) пропитан H_2PtCl_6	0,57	0,60
3	Носитель (Al-Ce) пропитан H_2PtCl_6 и прокален при 500°C на воздухе	0,65	0,58
4	Носитель (Al-Ce) пропитан H_2PtCl_6 и восстановлен H_2 при 500°C	0,56	0,60
5	Носитель (Al-Ce) пропитан H_2PtCl_6 , прокален при 500°C на воздухе и восстановлен H_2 при 500°C	0,62	0,59
6	Носитель (Al-Ce) пропитан (H_2PtCl_6 + спирт) и прокален при 500°C	0,61	0,41

Неизменность соотношения между Pt и Cl, близость этого соотношения к соотношению в H_2PtCl_6 , а также незначительное количество хлора в исходном носителе свидетельствует о том, что практически весь хлор на носителе Al-Ce был внесен при нанесении платинохлористоводородной кислоты. При дальнейших обработках как в окислительной, так и в восстановительной средах при температурах до 500°C содержание хлора на носителе не претерпевает существенных изменений (Cl=0,58-0,60 вес. %). Если учесть, что трихлорид алюминия легко возгоняется при 183°C, то сложно объяснить высокую термостабильность хлорид ионов в катализаторе как в окислительных, и восстановительных условиях. По-видимому, хлорид ион вступает в реакцию с оксидом алюминия и дает оксихлорид алюминия по схеме:



При пропитке носителя платинохлористоводородной кислотой совместно со спиртом и последующем прокаливании при 500°C наблюдается потеря до трети хлорид ионов на носителе (табл. 2). Это, по-видимому, связано с частичным уносом хлорид ионов при восстановлении H_2PtCl_6 спиртом.

Как видно из рис. 1, каталитическая активность катализатора, полученного спиртовым методом, выше при меньшем содержании хлора на носителе, чем пропитанного платинохлористоводородной кислотой и содержащего большее количество хлора на носителе.

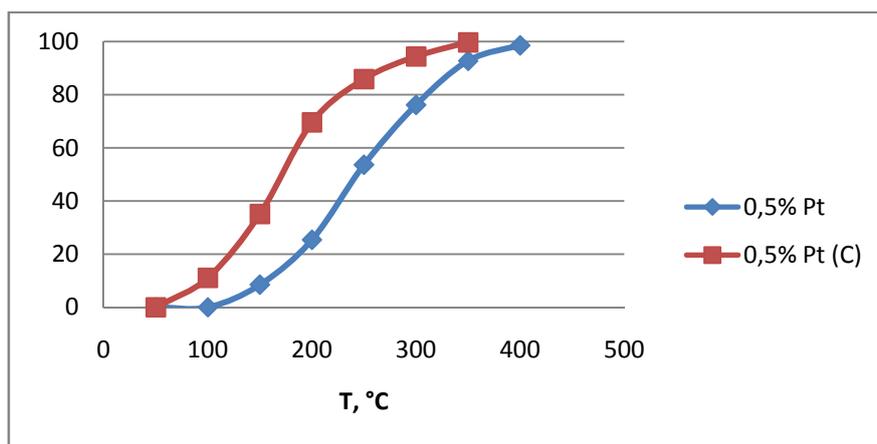


Рисунок 1 - Температурные зависимости конверсии метана в воздухе на 0,5% Pt/Al-Ce катализаторах

Таким образом, в катализаторах, полученных спиртовым методом на носителе, количество ионов хлора образуется существенно меньше. Сравнение каталитической активности катализаторов, прокаленных на воздухе при 500°C, как пропитанных H_2PtCl_6 , так и с использованием спирта, обнаруживает корреляцию между содержанием хлора в катализаторе и активностью в реакции окисления метана воздухом.

Работа выполнена при поддержке грантом №0248/ГФ4 Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ismagilov Z.R. Fluidized bed catalytic combustion // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 47. – № 1-4. – P. 339-346.
- [2] Пармон В.Н. Применение каталитических камер сгорания в газотурбинных установках децен- трализованного энергоснабжения // *Вестник РАН*. – 2007. – Т. 77. – №9. – С. 819-827.
- [3] Исмагилов З.Р. Разработка и испытание гранулированных катализаторов для камер сгорания газотурбинных установок регенеративного цикла // *Кинетика и катализ*. – 2008. – Т. 49. – №6. – С. 922-935.
- [4] Kapteijn F. Monoliths in multiphase catalytic processes // *Catalytic Materials for High-Temperature Combustion / M.F.M. Zwinkels, S.G. Ja-ras, P.G. Menon, T.A. Griffin // Catal. Rev.-Sci.Eng.*, – 1993. – V. 35. – №3. – P. 319-358. 13.
- [5] Пахомов Н.А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых ме- тодов приготовления катализаторов // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46. – №5. – С. 711-727. 14.
- [6] Борщ В.Н. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов // *Доклады академии наук*. – 2008. – Т. 419. – №6. – С. 775-777. 15.
- [7] Завьялова У.Ф. Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисле- ния СО и углеводородов // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т.46. – №5. – С. 795-800.
- [8] Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1991, с. 176
- [9] Сокольский Д.В., Попова Н.М., Заботин П.И. Каталитическая очистка отходящих газов химических производств и автотранспорта. Алма-Ата: Наука, Каз.ССР, 1973, с.176.
- [10] Попова Н.М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. - Алматы.: Ғылым, 2007. - 208 с.
- [11] Коробкин В.И. Экология. – М., 2006 – 465с. 14.
- [12] Головня Е.В. Окисление аммиака на платиноидных сетках и блочном оксидном катализаторе сотовой структуры: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: РХУ им. Менделеева. 2009. 21 с.
- [13] Методика определения выбросов автотранспорта для проведения сводных расчетов загрязнения атмосферы городов. РНД 211.2.02.112004. Астана, 2004 год.
- [14] 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.)
- [15] Луканин В.Н., Трофименко Я.В. Промышленная и транспортная экология. - М.: Высшая школа 2001, 273 p. (In Rus).
- [16] Кальгин В.Г. Промышленная экология. -М.: *MNEPU*, 2000, 239 с
- [17] Medvedev V.T. Engineering ecology. М.: *Gardariki*, 2002, 687 с.
- [18] Akhatov A.G. Ecology and International law. М.: *AST-PRESS*, 1996, 512с.
- [19] Haggin I. *Chem. and Eng. News*, 1993, V. 71, No.15, P. 34.
- [20] Li Y., Armor J.N. *J. Catal.*, 1994, V. 145, No.1, P.109.

REFERENCES

- [1] Ismagilov Z.R. Fluidized bed catalytic combustion. *Catalysis Today*. **1999**, 47, 1-4, 339-346.
- [2] Parmon V.N. *Vestnik*. **2007**, 77, 9, 819-827, 5. (in Russ)
- [3] Ismagilov Z.R. *Kinetics and catalysis*. **2008**, 49, 6, 922-935. (in Russ)
- [4] Kapteijn F. Catalytic Materials for High Temperature Combustion. M.F.M. Zwinkels, S.G. Ja-ras, P.G. Menon, T.A. Griffin. *Catal. Rev.Sci.Eng.*, **1993**, 35, 3, 319-358. 13. (in Eng)
- [5] Pakhomov N.A. *Kinetics and catalysis*. **2005**, 46, 5, 711-727. 14. (in Russ)
- [6] Borsh V.N. *Reports of the Academy of Sciences*. **2008**, 419, 6, 775-777. 15. (in Russ)
- [7] Zavyalova U.F. *Kinetics and*. **2005**, 46, 5, 795-800. 16. (in Russ)
- [8] Popova N.M. Catalysts for purification gas emissions from industrial Productions. Alma-Ata: *Science, KazSSR*, **1991**, 176 (in Russ)
- [9] Sokolsky D.V., Popova N.M., Zabolotin P.I. Catalytic purification of waste gases from chemical industries and vehicles. Alma-Ata: *Science, KazSSR*, **1973**, 176. (in Russ)
- [10] Popova N.M., Dossumov K. Catalysts for selective oxidation and decomposition of methane and other alkanes. *Almaty.: Science*, **2007**, 208 (in Russ)
- [11] Korobkin V.I. *Ecology. M.*, **2006**, 465p. (in Russ)
- [12] Golovnya E.V. Oxidation of ammonia on platinum meshes and block oxide catalyst of honeycomb structure: Abstract of thesis. Dis. Cand. Tech. Sciences. M.: RHU them. Mendeleev University. **2009**, 21 p. (in Russ)
- [13] Method for determining emissions of vehicles for carrying out summary calculations of atmospheric pollution in cities. RND 211.2.02.112004. Astana, **2004**. . (in Russ)
- [14] 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.)
- [15] Lukaniin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. М.: *Visshaya shkola*, **2001**, 273 p. (In Russ).

- [16] Kalygin V.G. Industrial ecology. *M.: MNEPU*, 2000, 239 p. (In Russ).
[17] Medvedev V.T. Engineering ecology. *M.: Gardariki*, 2002, 687 p. (In Russ).
[18] Akhatov A.G. Ecology and International law. *M.: AST-PRESS*, 1996, P.512 (In Russ.).
[19] Haggin I. *Chem. and Eng. News*, 1993, 71, 15, 34. (in Eng)
[20]. Li Y., Armor J.N. *J. Catal.*, 1994, 145, 1, 109. (in Eng)

ӘОЖ: 502.(47+57); 544.4; 544.47

**А.С. Сасс, И.Ж. Сабитова, А.Т. Масенова, Н.Р. Кензин,
К.С. Рахметова, А.К. Усенов, Л.В. Комашко, В.И. Яскевич**

Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан

КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ТЕРЕҢ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН БЛОК ТИПТЕС ПЛАТИНА КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН ЖАСАУ. ХАБАРЛАМА 1

Аннотация. Атмосфераны ластаушы негізгі көздер бұл өнеркәсіптік кәсіпорындар мен автокөліктер болып табылады. Өнеркәсіптің пайдаланылған газдары мен газды тасталындыларында көптеген улы газдар бар, олар тек адамдар және жануарлар ағзаларына ғана емес, сондай-ақ қоршаған ортаға кері әсерін тигізеді. Пайдаланылған газдар компоненттерінің негізгі құрамы: тұншықтырғыш газ СО, көмірсутектер СnHm, азот оксидтері NOx және басқалар. Атмосфераға шығарылатын улы қоспалар мөлшерлерін азайтудың тиімді жолдарының бірі, бұл оларды толықтай катализдік тотықтыру әдісі болып табылады. Бұл мақалада кәрезді құрылымды каналдары бар металды блоктар негізіндегі платиналы катализаторлар жасалынды, олардың метан мен пропанды терең тотықтыру реакцияларындағы активтілігі мен тұрақтылығы зерттелді. Келесі параметрлердің әсері бойынша кешенді зерттеулер жүргізілді: бастапқы материал табиғаты, әртүрлі технологиялық өңдеулер әсерінен болатын өзгерістер, отырғызылатын активті компоненттердің әсерлері, тасымалдағыштардың беттік қабаттары мен кеуектілігіне үлгілерді дайындау жағдайларының әсерлері. Церий оксиді немесе фосфор қышқылын қосу жоғары температуралық өңдеуде алюминий оксидінің термотұрақтылығын жоғарылатады. Хлоридтерден сіндіру арқылы платиноидтарды отырғызу кезінде барлық дерлік хлор – иондар тасымалдағышпен байланысады да әрі қарай термоөңдеулерде, тотықтыру сондай-ақ тотықсыздандыру орталарында да олар жойылмайды.

Түйін сөздер: тотығу, катализаторлар, метан, пропан, тасымалдағыш.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 79 – 93

UDC 547.596

**Kh.A. Suerbaev, N.Zh. Kudaibergenov,
N.R. Yesenzhanova, M.K. Kozhakhmet, A. Gaini**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty
khsuerbaev@mail.ru

ALKALINE SALTS OF ALKYL CARBONIC ACIDS AS CARBOXYLATION REAGENTS OF PHENOLS AND NAPHTOLS

Abstract. The use of carbon dioxide as carbon source for organic synthesis is an important problem of currently organic chemistry. The carbon dioxide molecule has a low activity. Thus, the majority of its reactions proceed under severe conditions, with the use of catalysts, etc. At the same time, some simple derivatives of carbon dioxide are quite active. In the work carried out analysis of authors' researches in the field of use of alkaline salts of alkylcarbonic acids (easily obtainable carbon dioxide derivatives) as carboxylating reagents of hydroxyarens. Products of hydroxyarens carboxylation – hydroxyaromatic acids and its derivatives, have wide using as semiproduct for manufacturing drugs, pesticides, dyes and polymeric materials. A simple, handy and useful in industry method of synthesis of sodium and potassium salts of ethylcarbonic acid by interaction carbon dioxide with hydroxides of sodium and potassium were developed. It has been established, that sodium and potassium ethyl carbonates are effective carboxylating reagents of hydroxyarenes (phenols and naphthols). The most widespread industrial process for manufacturing of hydroxybenzoic and hydroxynaphtoic acids are carboxylation of suitable phenolates and naphtholates of alkaline metals under pressure of carbon dioxide (Kolbe-Smitt reaction), having serious drawbacks. It has been shown, that the carboxylation of phenols and naphthols with sodium and potassium ethyl carbonates is a more convenient, simple and environmentally friendly method for synthesizing hydroxybenzoic and hydroxynaphtoic acids.

Key words: carbon dioxide, metal alkyl carbonates, hydroxyarens, carboxylation, hydroxyaromatic acids.

УДК 547.596

**Х.А. Суербаев, Н.Ж. Кудайбергенов,
Н.Р. Есенжанова, М.К. Кожакмет, А. Гайни**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

ЩЕЛОЧНЫЕ СОЛИ АЛКИЛУГОЛЬНЫХ КИСЛОТ КАК КАРБОКСИЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ ФЕНОЛОВ И НАФТОЛОВ

Аннотация. Использование диоксида углерода в качестве источника углерода для органического синтеза является важной проблемой современной органической химии и нефтехимии. Молекула диоксида углерода обладает низкой реакционной активностью, поэтому подавляющее большинство реакций с его участием протекает лишь в определенных условиях: жесткие условия приведения процесса, применение катализаторов и т.д. В то же время некоторые простейшие производные диоксида углерода достаточно активны. В работе проведен анализ исследований авторов в области использования щелочных солей алкилугольных кислот (легкодоступные производные диоксида углерода) в качестве карбоксилирующих реагентов гидроксиренов. Продукты карбоксилирования гидроксиренов гидроксироматические кислоты и их производные находят широкое практическое применение в качестве полупродуктов для получения лекарственных препаратов, пестицидов, красителей и полимерных материалов. Разработан простой, удоб-

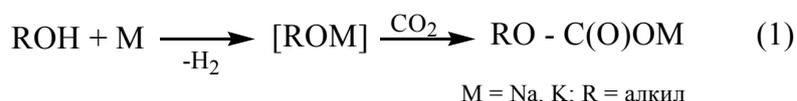
ный, промышленно применимый метод синтеза натриевой и калиевой солей этилугольной кислоты взаимодействием диоксида углерода с гидроксидами натрия и калия, соответственно. Установлено, что натрийэтилкарбонат и калийэтилкарбонат являются эффективными карбоксилирующими реагентами гидроксиаренов (фенолов и нафтолов). Основным промышленным способом синтеза гидроксibenзойных и гидроксинафтойных кислот является карбоксилирование соответствующих фенолятов и нафтолятов щелочных металлов под давлением диоксида углерода (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков. Показано, что карбоксилирование фенолов и нафтолов натрийэтилкарбонатом и калийэтилкарбонатом является более удобным, простым и экологически чистым способом синтеза гидроксibenзойных и гидроксинафтойных кислот.

Ключевые слова: диоксид углерода, металлалкилкарбонаты, гидроксиарены, карбоксилирование, гидроксиароматические кислоты.

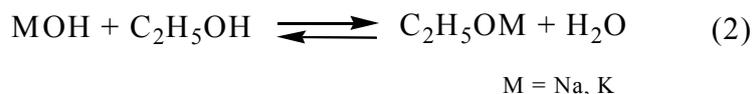
Введение

Поиск путей широкого вовлечения оксидов углерода, являющихся одними из наиболее многотоннажных выбросов многих промышленных производств, в химическом синтезе представляет собой исключительно актуальную проблему современной химии. Особенно большое внимание уделяется утилизации диоксида углерода, который рассматривается как важный источник углеродного сырья для промышленного органического синтеза в будущем [1-8]. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также важное природоохранное значение, так как является одним из путей снижения антропогенных выбросов диоксида углерода – главного компонента парниковых газов в атмосферу. Молекула диоксида углерода является химически инертной и подавляющее большинство реакций с участием диоксида углерода протекает лишь в определенных условиях (применение жестких условий проведения процесса, использование катализаторов и др.), в то же время некоторые его легкодоступные простейшие производные являются достаточно активными соединениями. В частности представляют интерес синтезы на основе щелочных солей алкилугольных кислот (металлалкилкарбонатов).

Несмотря на то, что соли алкилугольных кислот известны давно, синтетические методы их получения исследованы недостаточно. Наиболее распространенным способом получения щелочных солей алкилугольных солей является получение их взаимодействием диоксида углерода с алкоголятами щелочных металлов, синтезируемых из металлических щелочных металлов и спиртов (1):



Хотя вышеприведенный способ синтеза натрий- и калийалкилкарбонатов достаточно удобен для их синтеза в лабораторных условиях, для промышленного производства он мало пригоден ввиду взрывоопасности смеси водорода, выделяемого на стадии получения алкоголятов, с воздухом. В работе [9] описан способ получения этилата натрия взаимодействием гидроксида натрия с этанолом в простой аппаратуре, позволяющей практически полностью перевести гидроксид натрия в этилат натрия при использовании в качестве водоотнимающего средства негашенной извести. На основе усовершенствования способа получения этилата натрия, описанного в работе [9], нами разработан простой и удобный метод синтеза этилатов натрия и калия из этанола и соответствующих гидроксидов натрия и калия (реакция 2) [10]. Эта реакция протекает с выделением воды, поэтому для смещения равновесия вправо в качестве водоотнимающего средства использована негашенная известь.



Синтез этилата натрия осуществляют в двух взаимосвязанных с двумя трубками сосудах (колбы А и Б), причем в сосуде А из едкого натра и этанола получают этилат натрия, а в сосуде Б

осушают спирт с негашеной известью (рис. 1). Оба сосуда нагревают до кипения этанола. Пары спирта и выделяющейся в ходе реакции воды (азеотропная смесь) из сосуда А поступает в холодильник, конденсат из которого через спиртовой затвор стекает во второй сосуд Б, где влажный спирт высушивается негашеной известью, после чего пары спирта по другой трубке поступает в сосуд А, непрерывно барботируя через спиртовой раствор едкого натрия и этилата натрия. Процесс ведут в течение 3-7 часов при соотношений реагентов $[\text{NaOH}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]=1:8$.

Разработанный простой, промышленно применимый способ получения этилатов натрия и калия использован нами для синтеза натрийэтилкарбоната и калийэтилкарбоната. Последние использованы в качестве карбоксилирующих реагентов гидроксиренов для синтеза гидроксисамоароматических кислот.

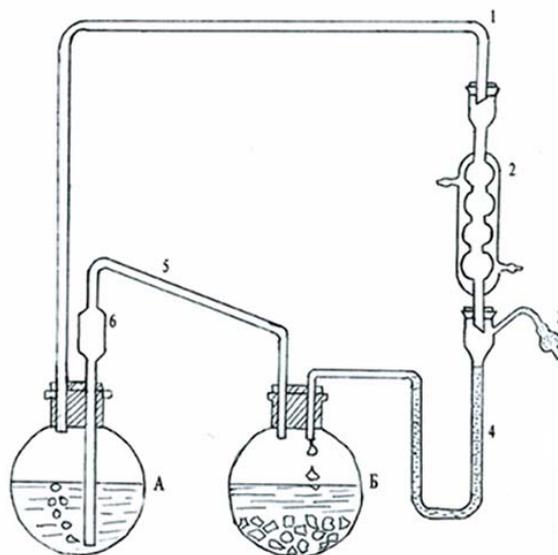


Рисунок 1 – Установка для синтеза этилата натрия.

А и Б – реакционные сосуды (колбы) 1 – трубка для перегонки азеотропной смеси, 2 – холодильник, 3 – хлоркальциевая трубка, 4 – спиртовой затвор, 5 – трубка для перегонки осушенного спирта, 6 – противобросовое расширение

Следует отметить, что на настоящий момент свойства щелочных солей алкилугольных кислот изучены крайне мало. Они представляют собой трудноочищаемые мелкокристаллические вещества белого цвета, чрезвычайно плохо растворимые во многих органических растворителях (эфир, этанол, ацетон, бензол и др.); не имеют четкой температуры плавления: при нагревании до $380-400^{\circ}\text{C}$ медленно без плавления разлагаются с выделением газообразных продуктов. В недавней работе [11] приведены некоторые интересные сведения о синтезе и свойствах натрийэтилкарбоната. Побудительным мотивом этих исследований было предложение авторов данной работы использовать натрийэтилкарбонат, синтезируемого барботированием диоксида углерода через раствор гидроксида натрия в этаноле, для фиксации и хранения/утилизации диоксида углерода из промышленных отходящих газов.

Предложена следующая общая схема синтеза натрийэтилкарбоната при абсорбции CO_2 в этанольном растворе NaOH (3):



Реакция (3) состоит из двух последовательных стадий (4) и (5):



Кроме главной реакции (3), могут протекать также побочные реакции (6)-(8), которые суммарно можно изобразить в виде (9):



Таким образом, выпадающий осадок натрийэтилкарбоната может содержать NaHCO_3 в следовых количествах. Исследовано термическое разложение натрийэтилкарбоната. Найдено, что при 137°C в атмосфере N_2 натрийэтилкарбонат разлагается с образованием Na_2CO_3 , CO_2 и диэтилового эфира, а при обычных атмосферных условиях медленно разлагается с образованием $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CO_2 .

Продукты карбоксилирования фенолов и нафтолов – гидроксibenзойные и гидроксинафтойные кислоты находят широкое практическое применение. Многие из них обладают биологической активностью и применяются в производстве лекарственных препаратов, находят использование в качестве антиоксидантов, консервантов и в производстве полимерных материалов [12-22].

Наиболее распространенным на настоящий момент способом синтеза гидроксibenзойных и гидроксинафтойных кислот является карбоксилирование фенолятов и нафтолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза фенолятов и нафтолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих фенолятов и нафтолятов щелочных металлов.

Нами проведены систематические исследования по синтезу гидроксibenзойных, гидроксинафтойных кислот и их производных реакцией карбоксилирования фенолов, нафтолов и их производных натрийэтилкарбонатом и калийэтилкарбонатом. В настоящей работе приведен краткий обзор проведенных исследований.

Экспериментальная часть

В качестве реагентов использовали сухие натрий- и калийэтилкарбонаты, реактивные фенол, α -нафтол, β -нафтол, м-аминофенол, резорцин без специальной очистки, а также о-, м- и п-хлорфенолы и о-, м- и п-крезолы фирмы Sigma Aldrich. Опыты проводились без применения растворителей в среде газообразного диоксида углерода. Индивидуальность синтезированных продуктов определяли по физико-химическим константам (т.пл), исследованию смешанных проб (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистыми реактивными образцами продуктов реакции, а также по данным ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ЯМР¹H-спектры сняты на приборе «Brucker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

Синтез салициловой кислоты. В стеклянный вкладыш, помещенный в стальной автоклав, снабженный мешалкой, электрическим обогревом и вводом (выводом) газообразного диоксида углерода, загружают 7,05 г (0,075 моль) фенола и 2,8 г (0,025 моль) натрийэтилкарбоната. Автоклав герметизируют, дважды продувают диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняют диоксидом углерода до давления 10 атм, включают перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси в течение 4 часов поднимают до 160°C и при этой температуре и давлении диоксида углерода 10 атм выдерживают в течение 1 часа. После этого прекращают перемешивание и обогрев, автоклав охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Водную фазу экстрагируют толуолом для отделения непрореагировавшего фенола. Продукт реакции (салициловая кислота) выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 3 г (86,0 %) салициловой кислоты; т.пл. $154\text{--}155^\circ\text{C}$.

*Синтез *p*-гидроксibenзойной кислоты.* В стеклянный вкладыш, помещенный в стальной автоклав, снабженный мешалкой, электрическим обогревом и вводом (выводом) газообразного диоксида углерода, загружают 2,35 г (0,025 моль) фенола и 3,46 г (0,027 моль) калийэтилкарбоната. Автоклав герметизируют, дважды продувают диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняют диоксидом углерода до давления 25 атм, включают перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси в течение 4 часов поднимают до 215⁰С и далее выдерживают при этой температуре и давлении диоксида углерода 25 атм в течение 1 часа. После этого прекращают перемешивание и обогрев, автоклав охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Полученный водный раствор экстрагируют толуолом для удаления непрореагировавшего фенола. Подкислением водной фазы соляной кислотой получают 3,2 г (92,5%) *p*-гидроксibenзойной кислоты; т.пл. 214-216⁰С.

Синтез 5-метил-2-гидроксibenзойной кислоты. В стеклянный вкладыш, помещенный в стальной автоклав, снабженный мешалкой, электрическим обогревом и вводом (выводом) газообразного диоксида углерода, загружают 4.33 г (0.04 моль) *n*-крезола и 2.24 г (0.02 моль) натрийэтилкарбоната. Автоклав герметизируют, дважды продувают диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняют диоксидом углерода до давления 10 атм, включают перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси в течение 4 часов поднимают до 185⁰С и выдерживают при этой температуре и давлении диоксида углерода 10 атм в течение 3 часов. После этого прекращают перемешивание и обогрев, автоклав охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Полученный водный раствор экстрагируют эфиром для отделения непрореагировавшего *n*-крезола. Продукт реакции выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 2.67 г (88.1%) 5-метил-2-гидроксibenзойной кислоты; т. пл. = 149-150⁰С.

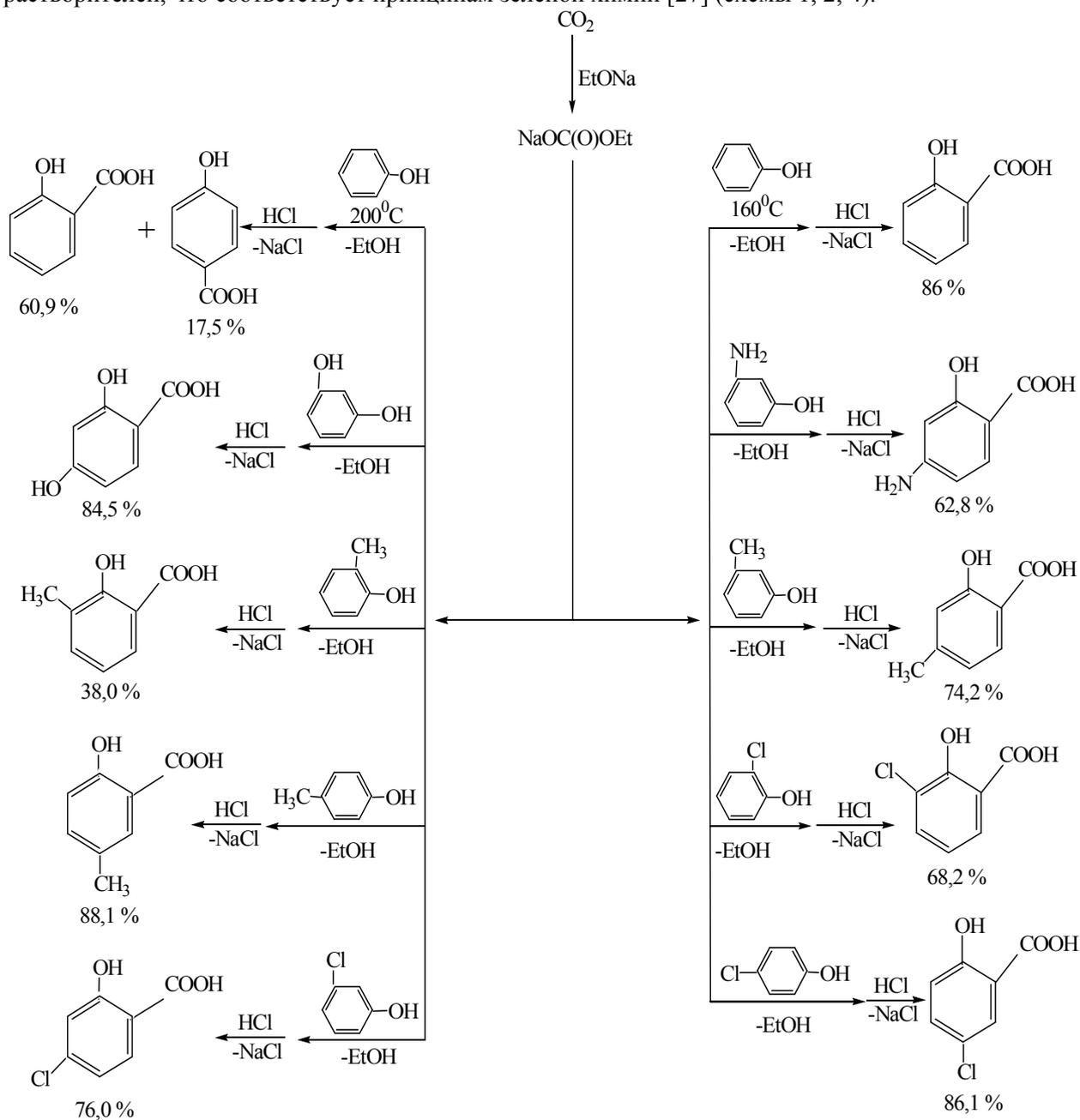
Синтез 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты. В стеклянный вкладыш, помещенный в стальной автоклав, снабженный мешалкой, электрическим обогревом и вводом (выводом) газообразного диоксида углерода, загружают 2.57 г (0.02 моль) *p*-хлорфенола и 1.12 г (0.01 моль) натрийэтилкарбоната. Автоклав герметизируют, дважды продувают диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняют диоксидом углерода до давления 10 атм, включают перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси в течение 4 часов поднимают до 190⁰С и выдерживают при этой температуре и давлении диоксида углерода 10 атм в течение 2 часов. После этого прекращают перемешивание и обогрев, автоклав охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Полученный водный раствор экстрагируют толуолом для отделения непрореагировавшего *p*-хлорфенола. Продукт реакции (5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 1.49 г (86.1 %) продукта; т. пл. = 172–173⁰С.

Синтез 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты. В стеклянный вкладыш, помещенный в стальной автоклав, снабженный мешалкой, электрическим обогревом и вводом (выводом) газообразного диоксида углерода, загружали 3,6 г (0,025 моль) β -нафтола и 3,08 г (0,027 моль) натрийэтилкарбоната. Автоклав герметизировали, дважды продували диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняли диоксидом углерода до 10 атм, включали перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси поднимали в течение 4 часов до 190⁰С и при этой температуре выдерживали 1 час. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали водой. Полученный водный раствор экстрагировали толуолом для удаления непрореагировавшего β -нафтола. Продукт реакции выделяли подкислением водной фазы соляной кислотой. Получили 1,8 г (38,3%) 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты; т. пл. = 220-221⁰С.

Результаты и их обсуждение

О возможности использования щелочных солей алкилугольных кислот в качестве карбоксилирующего реагента в реакции карбоксилирования гидроксиаренов стало известно после появления в 1958 г. сообщения I. Jones о карбоксилировании фенола натрийэтилкарбонатом [23]. После этого, начиная с 1969 г., появился ряд работ японских исследователей [24-26] о применении щелочных солей алкилугольных кислот для карбоксилирования фенола и его производных.

Следует отметить, что в вышеприведенных работах в качестве субстратов в реакции карбоксилирования фенола щелочными солями алкилугольных кислот изучены, главным образом, феноляты щелочных металлов с использованием различных растворителей. Нами проведены исследования по применению щелочных солей алкилугольных кислот в качестве карбоксилирующих реагентов в реакции карбоксилирования непосредственно фенолов и нафтолов (без промежуточного синтеза фенолятов и нафтолятов щелочных металлов) и без применения растворителей, что соответствует принципам зеленой химии [27] (схемы 1, 2, 4).



Карбоксилирование фенола и его производных натрийэтилкарбонатом и калийэтилкарбонатом

Карбоксилирование фенола. Проведены подробные исследования реакции карбоксилирования фенола щелочными солями алкилугольных кислот без применения растворителей [28, 29]. Определено влияние на ход реакции природы щелочного металла исходной соли, природы газовой среды, температуры и давления. Найдено, что при проведении реакции карбоксилирования фенола

натрийэтилкарбонатом в воздушной среде выход салициловой кислоты не превышает 23-26%. При проведении реакции в тех же условиях, но в среде инертных газов (диоксид углерода, аргон) удастся повысить выход салициловой кислоты до 60-86%. Сильное влияние на ход реакции оказывает температура (рис. 2). При увеличении температуры с 120 до 160°C (скорость подъема температуры 35°C/час) выход салициловой кислоты увеличивается с 3 до 65% ($P_{CO_2} = 10$ атм). Дальнейшее увеличение температуры снижает выход продукта (до 45% при 195°C). При этом установлено, что в температурном интервале 120-195°C наблюдается образование салициловой кислоты с незначительной примесью п-гидроксibenзойной кислоты (обнаруживается бумажной хроматографией). Интересно отметить, что при дальнейшем повышении температуры до 200°C в продуктах резко увеличивается содержание п-гидроксibenзойной кислоты (17,5%) и одновременно повышается выход салициловой кислоты (69,9%); общий выход о- и п-гидроксibenзойных кислот составляет 87,4%. При дальнейшем повышении температуры вновь наблюдается образование лишь о-гидроксibenзойной кислоты, выход которой плавно снижается до 56% при 220°C. Обнаруженная нами зависимость выходов о- и п-гидроксibenзойных кислот от температуры пока не находит однозначного объяснения.

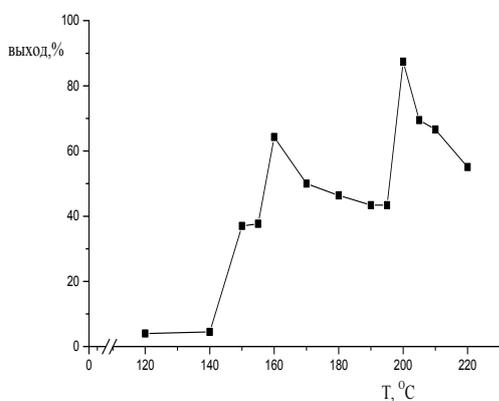


Рисунок 2 - Зависимость выхода салициловой кислоты от температуры при карбоксилировании фенола натрийэтилкарбонатом ($P_{CO_2}=1$ атм; $\tau = 7$ ч.).

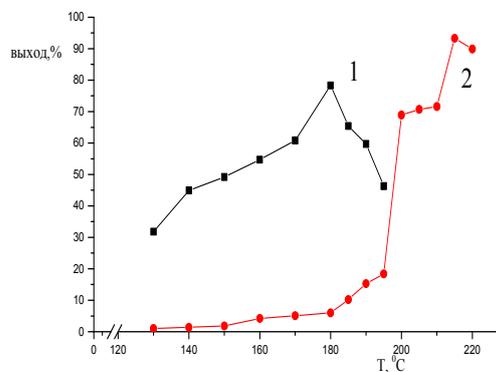


Рисунок 3 - Зависимость выхода продуктов от температуры при карбоксилировании фенола калийэтилкарбонатом ($P_{CO_2}=25$ атм; $\tau=5$ ч); 1 – салициловая кислота; 2 – п-гидроксibenзойная кислота.

Давление газовой среды проведения процесса (диоксид углерода, аргон) в пределах 1,2-10 атм ($T=160^\circ C$, $\tau=6$ ч) мало влияет на выход салициловой кислоты. Дальнейшее увеличение давления до 1,5-2,0 МПа резко снижает выход салициловой кислоты. Показано, что соотношение исходных реагентов существенно влияет на выход продукта. Применение избыточного, чем эквимолярное, количества фенола благоприятствует более глубокому протеканию реакции, что, по-видимому, связано с тем, что фенол играет роль растворителя. Увеличение соотношения реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат] от 1:1 до 3:1 увеличивает выход салициловой кислоты на 21%. Найдены оптимальные условия проведения реакции при использовании соотношения исходных реагентов $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 3:1$, $T=160^\circ C$, $P_{CO_2}=1$ МПа, $\tau=6$ часов (подъем температуры до 160°C в течение 4 часов + выдержка при этой температуре в течение 2 часа), при которых выход салициловой кислоты достигает 86,0%. Разработанный способ получения салициловой кислоты региоселективным карбоксилированием фенола натрийэтилкарбонатом прост, эффективен и может быть использован для ее промышленного производства [30].

Известно, что в реакции Кольбе-Шмидта применение фенолята калия вместо фенолята натрия способствует образованию п-гидроксibenзойной кислоты [31]. С целью проверки влияния природы щелочного металла в исходных солях эфиров угольной кислоты на направление карбоксилирования исследована реакция карбоксилирования фенола калийэтилкарбонатом (схема 2). Изучено влияние условий проведения реакции карбоксилирования фенола калийэтилкарбонатом на ход протекания реакции и выход продуктов. Оптимальным давлением газовой среды является 25 атм.

Наиболее оптимальной скоростью подъема температуры оказалась 32-49°С/час: подъем температуры в течение 4-6 часов до 215°С и выдержка при этой температуре в течение 1 часа. Наибольшее влияние на ход процесса оказывает температура (рис. 3). Изучено влияние температуры (от 130 до 220°С) на ход протекания реакции карбоксилирования фенола калийэтилкарбонатом ([фенол]:[калийэтилкарбонат]=1:1,1], $P_{CO_2}=25$ атм; $\tau=7$ ч). Карбоксилирование при температурах ниже 200°С протекает с образованием в основном салициловой кислоты. Наибольший выход (78,3%) салициловой кислоты наблюдается при 180°С. При дальнейшем увеличении температуры до 195°С выход салициловой кислоты снижается до 45%, при этом одновременно плавно увеличивается выход п-гидроксибензойной кислоты до 20%. При дальнейшем увеличении температуры (>200°С) наблюдается образование лишь п-гидроксибензойной кислоты. Максимальный выход 92,5%) п-гидроксибензойной кислоты наблюдается при температуре 215°С. Дальнейшее увеличение температуры снижает выход продукта, по-видимому, из-за возможной реакции декарбоксилирования.

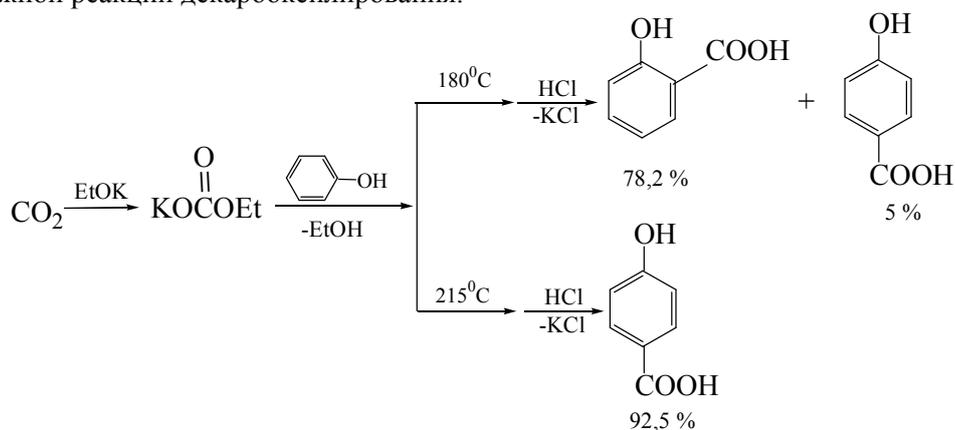


Схема 2 – Карбоксилирование фенола калийэтилкарбонатом

Наблюдаемая температурная зависимость выхода продуктов реакции карбоксилирования фенола калийэтилкарбонатом отличается от таковой реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом. Считаем, что такое сильное различие может быть обусловлено не только лишь ранее описанной [31, 32] термической перегруппировкой первоначально образующейся щелочной соли салициловой кислоты в соль п-гидроксибензойной кислоты при высокой температуре. По видимому, здесь определенную роль играют как природа щелочного металла (Na, K) в исходных солях этилугольной кислоты, так и механизм протекания данной реакции.

Можно предположить следующий механизм протекания реакции карбоксилирования фенола натрий- и калийэтилкарбонатами (схема 3). По-видимому, реакция идет через первоначальную ассоциацию металлалкилкарбонатов посредством кислорода карбонильной группы с фенольным гидроксидом. Затем активированная таким образом молекула металлалкилкарбоната электрофильно атакует о-положение исходного фенола со стабилизацией переходного состояния с помощью образования шестичленного кольца. При меньших температурах (<200°С) имеет место карбоксилирование в о-положение как в случае натрийалкилкарбоната, так и калийэтилкарбоната. При высоких температурах (>200°С) в случае калийэтилкарбоната из-за большего объема иона калия стабилизация за счет образования промежуточного шестичленного состояния становится невозможной и карбоксилирование идет в менее пространственно экранированное п-положение с образованием п-оксибензойной кислоты.

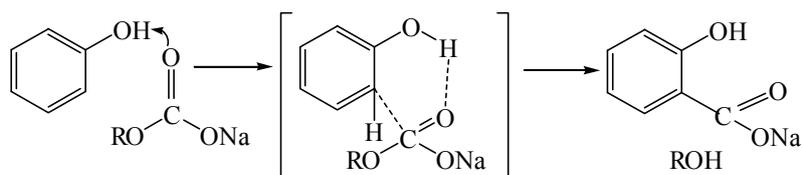


Схема 3 – Механизм протекания реакции карбоксилирования фенола натрий- и калийэтилкарбонатами

Таким образом, впервые найден способ региоселективного п-карбоксилирования фенола реакцией карбоксилирования последнего калийэтилкарбонатом. Найденны оптимальные условия синтеза п-гидроксибензойной кислоты ($T=215^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{CO}_2}=2,5$ МПа; $\tau=5$ ч; [фенол]: [калийэтилкарбонат] = 1:1,1), при которых выход целевого продукта достигает 92,5%. Разработанный способ получения п-гидроксибензойной кислоты может быть использован для ее промышленного производства.

Карбоксилирование м-аминофенола. Продукт карбоксилирования п-аминофенола - п-аминосалициловая кислота (ПАСК) - была первым синтетическим препаратом, нашедшим широкое практическое применение при лечении туберкулеза. Следует отметить, что, несмотря на открытие других, более эффективных противотуберкулезных химиотерапевтических препаратов, ПАСК и ее производные до сих пор сохраняют свое значение как один из компонентов комбинированной химиотерапии туберкулеза (одновременного лечения несколькими препаратами) [33].

С целью разработки нового, эффективного и экологически чистого способа синтеза п-аминосалициловой кислоты изучено карбоксилирование м-аминофенола натрийэтилкарбонатом [34]. Установлено, что карбоксилирование м-аминофенола натрийэтилкарбонатом протекает гладко в п-положение к аминогруппе с образованием п-аминосалициловой кислоты. Найденны оптимальные условия проведения реакции: газовая среда – диоксид углерода, соотношение исходных реагентов [м- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$]: [NaOC(O)OC $_2\text{H}_5$]=1:1, температура 160°C , $P_{\text{CO}_2}=10$ атм, $\tau=5$ ч (подъем температуры в течение 4 ч до 160°C + 1ч выдержки при этой температуре), при которых выход целевого продукта (п-аминосалициловая кислота) достигает 62,8%.

Разработан новый, эффективный и экологически более чистый способ получения п-аминосалициловой кислоты карбоксилированием м-аминофенола натрийэтилкарбонатом, который обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционным промышленным способом получения по Кольбе-Шмидту (в модификации Марассе) [35]: а) исключается использование воды в качестве растворителя; б) исключается использование большого избытка бикарбоната калия; в) продолжительность процесса сокращается с 90 часов до 5 часов; г) выход целевого продукта достигает 62,8% (или 99,5% на вступивший в реакцию м-аминофенола).

Карбоксилирование полифенолов. Основным способом получения β -резорциловой кислоты является карбоксилирование резорцина или ее моно- и динатриевых (калиевых) солей диоксидом углерода (реакция Кольбе-Шмидта и ее различные модификации – метод Марассе и др.), имеющее ряд серьезных недостатков [36]: 1) применение растворителя; 2) применение большого избытка бикарбоната натрия и калия (метод Марассе); 3) часто наблюдается образование двух изомеров: α - и β -резорциловых кислот; 4) большая продолжительность процесса (до 41 час); 5) жесткие условия проведения процесса: температура $100-175^{\circ}\text{C}$; давление CO_2 до 27 атм. В работе [37] описан способ синтеза β -резорциловой кислоты реакцией Кольбе-Шмидта под воздействием ультразвука.

Показано, что из трех изученных двухатомных фенолов – резорцина, пирокатехина и гидрохинона – карбоксилирование натрийэтилкарбонатом протекает в случае резорцина и лишь в незначительной степени в случае гидрохинона. Это, очевидно, объясняется электрофильным характером реакции карбоксилирования резорцина натрийэтилкарбонатом. В молекуле резорцина две гидроксигруппы находятся в мета-положении относительно друг друга и благодаря этому осуществляется согласованная ориентация входящего заместителя. В случае использования пирокатехина и гидрохинона в достаточно мягких условиях проведения процесса, наблюдаются сильные окислительные процессы (осмоление). Оба соединения являются сильными восстановителями, легко окисляемыми кислородом воздуха. Резорцин же термодинамически устойчивее своих изомеров по отношению к окислению. Показано, что карбоксилирование резорцина при разных температурах приводит к различным изомерным резорциловым кислотам: β -резорциловая кислота и γ -резорциловая кислота.

С целью разработки оптимального метода синтеза β -резорциловой кислоты нами подробно исследована реакция карбоксилирования резорцина натрийэтилкарбонатом [38]. Результаты изучения влияния различных условий проведения процесса на ход протекания реакции карбоксилирования резорцина натрийэтилкарбонатом приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Карбоксилирование резорцина натрийэтилкарбонатом

Условия проведения реакции				Выход β-резорцило-вой кислоты, %
Соотношение исходных реагентов [резорцин]: [натрийэтилкарбонат]	Температура, °С	Давление CO ₂ , атм	Продолжительность при температуре опыта, час	
2:1	120	10	4*	84,5
2:1	120	10	1*	71,6
2:1	120	10	6*	84,4
3:1	120	10	1*	66,1
2:1	160	10	4*	48,6
2:1	120	7	4*	81,7
2:1	120	12	4*	84,5

* Время подъема температуры реакционной смеси до температуры опыта 4 часа

Показано, что на характер протекания реакции карбоксилирования резорцина натрийэтилкарбонатом сильно влияет соотношение исходных реагентов. При двухмолярном и более избытке резорцина ([резорцин]:[натрийэтилкарбонат] = 2÷3) реакция протекает гладко с образованием лишь одного продукта – β-резорциловой кислоты, т.е. имеет место региоселективное карбоксилирование. Найдены оптимальные условия проведения региоселективного карбоксилирования резорцина натрийэтилкарбонатом – соотношение исходных реагентов [резорцин] : [натрийэтилкарбонат] = 2:1, температура 120⁰С, давление CO₂ 10 атм, продолжительность 4 часа, при которых выход β-резорциловой кислоты достигает 84,5%.

Карбоксилирование крезолов. Наиболее распространенным способом синтеза метилзамещенных фенолкарбоновых кислот является карбоксилирование о-, м- и п-крезолов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), характеризующийся рядом серьезных недостатков (необходимость предварительного синтеза крезолов щелочных металлов и др.).

Исследована реакция карбоксилирования о-, м- и п-крезолов натрийэтилкарбонатом [39]. Изучено влияние условий проведения реакции на ход протекания процесса и выход продуктов (рис. 4-6). Найдено, что при изученных условиях проведения реакции карбоксилирование м-крезола натрийэтилкарбонатом протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием лишь 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты. Зависимость выхода продукта (4-метил-2-гидроксибензойная кислота) от температуры проведения реакции имеет экстремальный характер (рис. 4). При повышении температуры с 120 °С до 180 °С выход продукта резко увеличивается с 15,2 % до 71,5 %, а при дальнейшем поднятии температуры до 190⁰С понижается до 64,8 %. Оптимальными значениями давления CO₂ и продолжительности реакции являются 10 атм и 7 часов (рис. 5 и 6). Оптимальным соотношением исходных реагентов является [м-крезол]:[натрийэтилкарбонат] = 1,5-2:1. В найденных оптимальных условиях проведения реакции карбоксилирования м-крезола натрийэтилкарбонатом выход 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты составляет 74,2 %.

Установлена возможность применения натрийэтилкарбоната в качестве карбоксилирующего реагента в реакции карбоксилирования о- и п-крезолов. Найдено, что карбоксилирование п-крезола натрийэтилкарбонатом протекает региоселективно с образованием 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты. Изучено влияние условий проведения реакции на выход продукта. При найденных оптимальных условиях проведения реакции ([п-крезол]:[натрийэтилкарбонат]=2:1, T=185⁰С, P_{CO2}=10 атм, τ=7 ч) выход 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты достигает 88,1%.

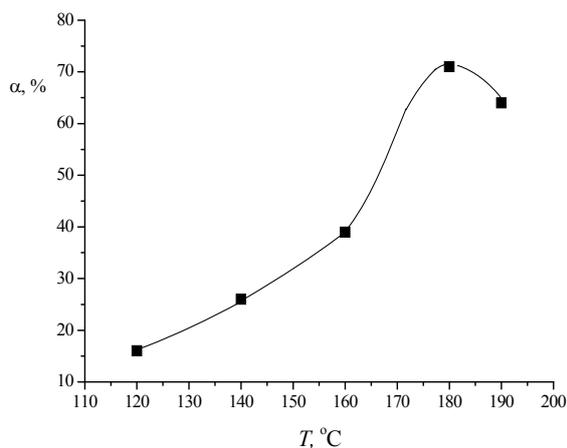


Рисунок 4 - Влияние температуры на выход 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты ([м-крезол]: [натрийэтилкарбонат] = 2:1, P_{CO_2} = 10 атм, τ = 6 час).

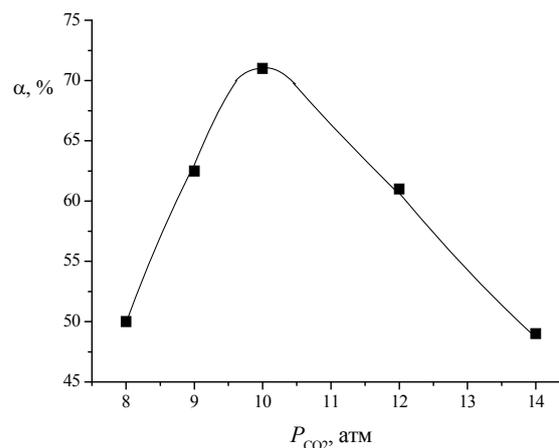


Рисунок 5 - Влияние давления CO_2 (P_{CO_2}) на выход 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты ([м-крезол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, T = 180°C, τ = 6 час).

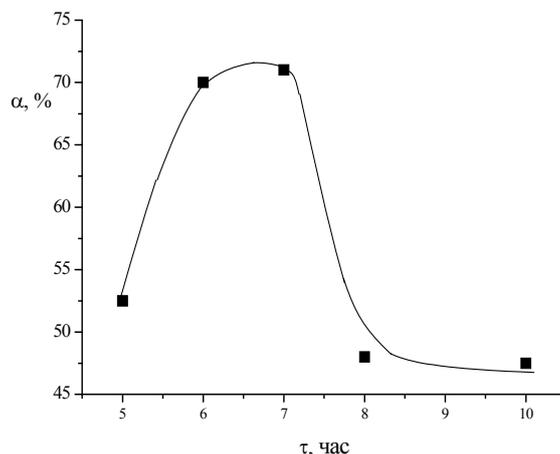


Рисунок 6 - Влияние продолжительности реакции на выход 4-метил-2-гидроксибензойной кислоты ([м-крезол]: [натрийэтилкарбонат] = 2:1, T = 180°C, P_{CO_2} = 10).

Реакция карбоксилирования о-крезола натрийэтилкарбонатом протекает также региоселективно с образованием лишь 2-гидрокси-3-метилбензойной кислоты. Следует отметить, что в случае о-крезола карбоксилирование протекает с существенно более низким выходом продукта, чем в случаях п- и м-крезолов. При проведении карбоксилирования о-крезола в найденных для реакции карбоксилирования п-крезола натрийэтилкарбонатом оптимальных условиях ([о-крезол]:[натрийэтилкарбонат]=2:1, T =185 °С, P_{CO_2} =10 атм, τ =7 ч.) выход продукта (3-метил-2-гидроксибензойная кислота) составляет 38,0 %;

Карбоксилирование хлорфенолов. Продукты карбоксилирования хлорфенолов – хлорзамещенные фенолкарбоновые кислоты, находят широкое применение в качестве ценных полупродуктов для получения биологически активных соединений [21, 22]. Основным промышленным способом синтеза хлорфенолкарбоновых кислот является карбоксилирование хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза хлорфенолятов щелочных металлов [40].

Подробно исследована реакция карбоксилирования о-, м- и п-хлорфенолов натрийэтилкарбонатом [41, 42]. Изучено влияние на ход протекания реакции и выход продуктов различных условий проведения процесса. Показано, что карбоксилирование п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом

протекает региоселективно с образованием 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты. Найдены оптимальные условия проведения реакции карбоксилирования п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом: [п-ClC₆H₄OH]: [NaOC(O)OEt] = 2:1, T = 190°C, P_{CO₂} = 10 атм, τ = 6 ч, при которых выход 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты составляет 86,1%.

Установлена возможность применения натрийэтилкарбоната в качестве карбоксилирующего реагента в реакции карбоксилирования м- и о-хлорфенолов. Карбоксилирование м-хлорфенола натрийэтилкарбонатом протекает региоселективно с образованием 4-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты. Изучено влияние условий проведения реакции на выход продукта. При найденных оптимальных условиях проведения реакции ([м-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат]=2:1, T=165°C, P_{CO₂}=10 атм, τ=6ч.) выход 4-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты достигает 76,2%. Определено, что реакция карбоксилирования о-хлорфенола натрийэтилкарбонатом протекает также региоселективно с образованием 3-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты. При проведении карбоксилирования о-хлорфенола в найденных для реакции карбоксилирования п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом оптимальных условиях ([о-хлорфенола]:[натрийэтилкарбонат]=2:1, T=190°C, P_{CO₂}=10 атм, τ=6 ч.) выход продукта (3-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) составляет 68,2 %.

Карбоксилирование нафтолов натрийэтилкарбонатом.

Впервые установлено, что натрийэтилкарбонат может быть успешно применена в качестве карбоксилирующего реагента в реакции карбоксилирования нафтолов [46] (схема 4). Изучено влияние на ход реакции карбоксилирования α-нафтола и β-нафтола натрийэтилкарбонатом природы газовой среды (воздух, диоксид углерода, аргон), давления, температуры и продолжительности процесса. Найдено, что карбоксилирование α-нафтола натрийэтилкарбонатом в зависимости от условий проведения реакции (природа газовой среды, температура) протекает региоселективно в положение 2 или 4. В воздушной среде (P_{воздух}=1,2-1,4 атм) карбоксилирование α-нафтола натрийэтилкарбонатом протекает в положение 2 с образованием лишь 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Зависимость выхода продукта от температуры имеет экстремальный характер с максимальным выходом при 160°C. Наиболее оптимальной продолжительностью реакции является 5 часов (4 часа подъема температуры до 160°C и выдержка при этой температуре 1 час). Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к резкому уменьшению выхода продукта. При оптимальных условиях проведения процесса (P_{воздух}=1,2-1,4 атм, T=160°C, τ=5 ч.) выход 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты составляет 74,5% (масс.) (93,1% (масс.) в расчете на вступивший в реакцию α-нафтол).

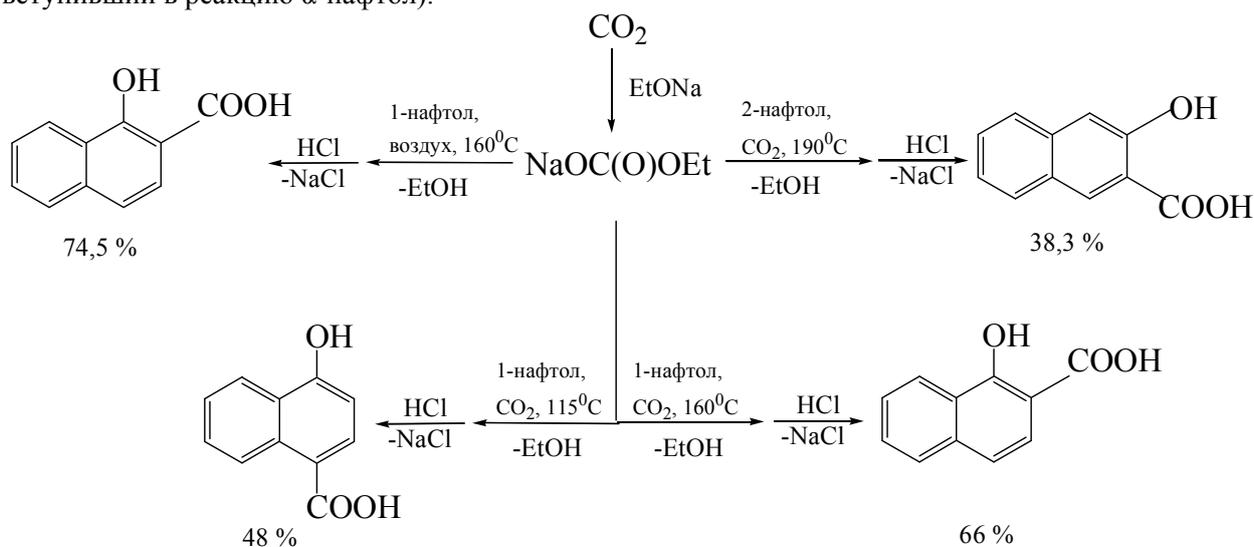


Схема 4 – Карбоксилирование α- и β-нафтолов натрийэтилкарбонатом

При проведении реакции карбоксилирования α-нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода (P_{CO₂}=10 атм, τ=5 ч.) обнаружена интересная зависимость направления

карбоксилирования от температуры. При температурах 80-130⁰С наблюдается образование только 1-гидрокси-4-нафтойной кислоты, т.е. карбоксилирование протекает в положение 4; максимальный выход продукта 48,0% (масс.) (94,3% (масс.) в расчете на вступивший в реакцию α -нафтол) имеет место при 115⁰С. При более высоких температурах – от 140 до 190⁰С – карбоксилирование протекает в положение 2 с образованием лишь 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты; максимальный выход продукта 66,0% (масс.) (93,4% (масс.) в расчете на вступивший в реакцию α -нафтол) имеет место при 160⁰С. Обнаруженное нами региоселективное карбоксилирование α -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода ($P_{CO_2}=10$ атм, $T=115^0C$, $\tau=5$ ч.) является первым примером прямого карбоксилирования α -нафтола в положение 4. Следует отметить, что карбоксилирование α -нафтола по Кольбе-Шмидту всегда протекает в положение 2 с образованием 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты [31].

Установлено, что в отличие от α -нафтола, карбоксилирование β -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода, аргона и в воздушной среде в температурном интервале от 110 до 230⁰С протекает в положение 3 с образованием 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты. Наиболее оптимальной газовой средой проведения реакции является диоксид углерода. В найденных оптимальных условиях проведения процесса ($P_{CO_2}=10$ атм, $T=190^0C$, $\tau=5$ ч.) выход 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты составляет 38,3% (масс.) (91,4% (масс.) в расчете на вступивший в реакцию β -нафтол).

Таким образом, установлена возможность применения натриевой соли этилугольной кислоты для карбоксилирования нафтолов. Разработаны простые и удобные способы синтеза 1-гидрокси-2-нафтойной, 1-гидрокси-4-нафтойной и 2-гидрокси-3-нафтойной кислот, которые могут быть использованы для их промышленного производства.

Заключение

В работе проведен анализ исследований авторов в области синтеза гидроксibenзойных и гидроксинафтойных кислот карбоксилированием фенолов и нафтолов щелочными солями алкилугольных кислот – легкодоступными производными диоксида углерода. Гидроксibenзойные, гидроксинафтойные кислоты и их производные находят широкое практическое применение в качестве полупродуктов для получения лекарственных препаратов, пестицидов, красителей и полимерных материалов. Разработан простой, удобный и промышленно применимый метод синтеза натриевой и калиевой солей этилугольной кислоты. Установлено, что натрийэтилкарбонат и калийэтилкарбонат являются эффективными карбоксилирующими реагентами гидроксиаренов (фенолов и нафтолов). Основным промышленным способом синтеза гидроксibenзойных и гидроксинафтойных кислот является карбоксилирование соответствующих фенолятов и нафтолятов щелочных металлов под давлением диоксида углерода (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков. Показано, что карбоксилирование фенолов и нафтолов натрийэтилкарбонатом и калийэтилкарбонатом является более удобным, простым и экологически чистым способом синтеза гидроксibenзойных и гидроксинафтойных кислот. Результаты проведенных исследований легли в основу разработок новых, эффективных и экологически чистых способов получения лекарственных препаратов «Салициловая кислота», «п-Аминсалициловая кислота» и «п-Гидроксibenзойной кислоты» – промежуточного продукта для получения многих биологически активных соединений.

REFERENCES

- [1] Aresta M. (2003) Carbon Dioxide: Recovery and Utilization. - Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands. ISBN: 978-94-017-0245-4.
- [2] Riduan SN, Zhang YG. (2010) Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions, Dalton T, 39:3347-3357. DOI: 10.1039/b920163g
- [3] Holscher M, Gurtler C, Keim W, Muller TE, Peters M, Leitner W. (2012) Carbon Dioxide as a Carbon Resource - Recent Trends and Perspectives, Z Naturforsch B, 67:961-975. DOI: 10.5560/ZNB.2012-0219
- [4] Liu AH, Yu B, He LN. (2015) Catalytic conversion of carbon dioxide to carboxylic acid derivatives, Greenhouse Gases-Science and Technology, 5:17-33. DOI: 10.1002/ghg.1461
- [5] Maeda C, Miyazaki Y, Ema T. (2014) Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide, Catal Sci Technol, 4:1482-1497. DOI: 10.1039/c3cy00993a

- [6] Liu Q, Wu L, Jackstell R, Beller M. (2015) Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis, *Nat Commun*, 6:5933. DOI: 10.1038/ncomms6933
- [7] Dibenedetto A. (2015) Conditions for the Use of CO₂, *Chimia*, 69:353-361. DOI: 10.2533/chimia.2015.353
- [8] Suerbaev KhA. (2010) Carbon Dioxide as a Source of Carbon in Chemical Synthesis, *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 12:105-115. DOI: 10.18321/ectj32
- [9] Slobodskoj AG, Davydov IF. (1963) Medical industry [Medicinskaja promyshlennost'] 7:40-41. (In Russian)
- [10] Suerbaev KhA, Kanapieva FM, Ahmetova GB, Shalmagambetov KM. (2006) Method for the preparation of sodium ethoxide [Sposob poluchenija jetilata natrija]. Preliminary Patent of the Republic of Kazakhstan [Predvaritelnyi patent Respubliki Kazakhstan]. (In Russian)
- [11] Han SJ, Wee JH. (2016) Carbon Dioxide Fixation via Synthesis of Sodium Ethyl Carbonate in NaOH-dissolved Ethanol, *Ind Eng Chem Res*, 55:12111-12118. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03250
- [12] Brel AK, Lisina SV, Budaeva YuN. (2015) Derivatives of hydroxybenzoic acids and their salts: Synthesis and pharmacological activity, *Russ J Gen Chem* 85:387-391. DOI: 10.1134/S1070363215020073
- [13] Seidel C, Schnekenburger M, Mazumder A, Teiten MH, Kirsch G, Dicato M, Diederich M. (2016) 4-Hydroxybenzoic acid derivatives as HDAC6-specific inhibitors modulating microtubular structure and HSP90 alpha chaperone activity against prostate cancer, *Biochem Pharmacol*, 99:31-52. DOI: 10.1016/j.bcp.2015.11.005
- [14] Cashman AL, Warshaw EM. (2005) Parabens: A review of epidemiology, structure, allergenicity, and hormonal properties, *Dermatitis*, 16:57-66. DOI: 10.2310/6620.2005.05008
- [15] Juurlink BHJ, Azouz HJ, Aldalati AMZ, AlTinawi BMH, Ganguly P. (2014) Hydroxybenzoic acid isomers and the cardiovascular system, *Nutrition J*. — №13(63). DOI: 10.1186/1475-2891-13-63
- [16] Golden R, Gandy J, Vollmer G. (2005) A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health, *Crit rev toxicol*, 35:435-458. DOI: 10.1080/10408440490920104
- [17] Farhoosh R, Johnny S, Asnaashari M, Molaahmadibahaseman N, Sharif A. (2016) Structure-antioxidant activity relationships of o-hydroxyl, o-methoxy, and alkyl ester derivatives of p-hydroxybenzoic acid, *Food Chemistry*, 194:128-134. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.08.003
- [18] Koroleva O, Torkova A, Nikolaev I, Khrameeva E, Fedorova T, Tsentelovich M, Amarowicz R. (2014) Evaluation of the Antiradical Properties of Phenolic Acids, *Int J Mol Sci* 15:16351-16380. DOI: 10.3390/ijms150916351
- [19] Dong D, Jiang Sh, Ni Yu, Jiang B. (2001) Syntheses and properties of thermotropic copolyesters of p-hydroxybenzoic acid, *Eur Polym J*, 37:611-617. DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00123-3
- [20] Yan XX, Cheng ZM, Yue Z, Yuan PQ. (2014) Synthesis of 3,6-dichloro salicylic acid by Kolbe-Schmitt reaction. 1. The primary reaction mechanism through DFT analysis, *Res Chem Intermediat*, 40:3045-3058. DOI: 10.1007/s11164-013-1150-z
- [21] Kratky M, Vinsova J, Volkova M, Buchta V, Trejtnar F, Stolarikova JE. (2012) Antimicrobial activity of sulfonamides containing 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde and 5-chloro-2-hydroxybenzoic acid scaffold *Eur J Med Chem*, 50:433-440. DOI: 10.1016/j.ejmech.2012.01.060
- [22] Chandrasekhar KB, Narisetty R. (2015) Synthesis, characterization and antibacterial evaluation of some novel hydrazone derivatives of 3-chloro-4-hydroxy-benzoic acid, *Indian J Chem B*, 54:902-907.
- [23] Jones IJ. (1958) Sodium ethyl carbonate as carboxylating agent, *Chem and Ind*, 1245-1249.
- [24] Hirao I, Kongo T, Kito T. (1969) Carboxylation of phenol derivatives. XI. Carboxylation of derivatives of phenol and its alkaline salts with salts of alkyl carbonates, *Kogyo Kagaku zasshi*, 72:692-695. (In Japan) [РЖХим. 1969. 21Ж172]
- [25] Kito T, Kongo T, Ago H, Hirao I, Yamamoto S. (1970) Carboxylation of phenol derivatives. XVII. Reactions of carboxylation of potassium phenol with potassium salts of alkyl carbonate in solvents, *Kogyo Kagaku zasshi*, 73:742-745. (In Japan) [РЖ Хим. 1970. 2Ж262]
- [26] Kito T, Hirao I. (1971) Carboxylation of phenol Derivatives. XX. Syntheses of Phenolpolycarboxylic Acids by the Carboxylation of Alkali Phenoxide in the Presence of Alkali Alkyl Carbonate, *B Chem Soc Jpn*, 44:3123-3126. DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.44.3123>
- [27] Anastas PT, Warner JC. (1998) *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, New York. ISBN-13: 978-0198506980
- [28] Suerbaev KhA, Mikhnenko OE, Akhmetova GB, Shalmagambetov KM, Chepaikin EG. (2005) Phenol Carboxylation with Alkali Metal Salts of Ethyl Carbonic Acid, *Petrol Chem+*, 45:41-43.
- [29] Suerbaev KhA, Akhmetova GB, Shalmagambetov KM. (2005) Carboxylation of Phenol with Potassium Ethyl Carbonate. A New Method of Synthesis of p-Hydroxybenzoic Acid, *Russ J Gener Chem+*, 75:1498-1499. DOI: 10.1007/s11176-005-0454-0
- [30] Suerbaev KhA, Mikhnenko OE, Shalmagambetov KM, Kyashev DK, Kelymkhanova SE, Tuleuova ShR, Darikulova BO. (2004) A new way of obtaining salicylic acid, *Pharmacy of Kazakhstan*. [Novyj sposob poluchenija salicilovoj kisloty, *Pharmatsija Kazakhstana*] 5:39-40. (In Russian)
- [31] Lindsey AS, Jeskey H. (1957) The Kolbe-Schmitt Reaction, *Chem Rev*, 57:583-620.
- [32] Roston AJ, Spivey AM. (1964) The Thermal Rearrangement of Alkali-metal Salicylates, *J Chem Soc*, 3092-3096.
- [33] Musabekov GA, Berikova EA, Zhapparkulov MA, Belova ES, Ismailov Sh. (2007) The use of PASC in the treatment of multidrug-resistant tuberculosis: Methodological recommendations. [Primenenie PASK pri lechenii tuberkuleza s mnozhestvennoj lekarstvennoj ustojchivost'ju: Metodicheskie rekomendacii] *Astana*, 39 (In Russian)
- [34] Suerbaev KhA, Shalmagambetov KM. (2012) Synthesis of p-aminosalicylic acid by carboxylation of m-aminophenol with sodium ethyl carbonate, chemical technologies [Sintez p-aminosalicilovoj kisloty karboksilirovaniem m-aminofenola natrijjetilkarbonatom, *Himicheskaja tehnologija*], 4:233-237. (In Russian)
- [35] Giller SA, Lokenbah AK, Maj LA. (1950) Studies in the synthesis of 4-aminosalicylic acid, *Izvestiya AN Latv. SSR. [Issledovaniya v oblasti sinteza 4-aminosalicilovoj kisloty, *Izvestiya AN Latv. SSR.*]*, 3:7-25. (In Russian)

- [36]Hlebnikov VN, Kuznecov OJe., Gajtanova EI, Bikkulov AZ. (1991)The mechanism of carboxylation of resorcinol with potassium bicarbonate in aqueous solution, Kinetics and catalysis [Mehanizm karboksilirovaniya rezorcina bikarbonatom kalija v vodnom rastvore, Kinetika i kataliz], 32:7-11. (In Russian)
- [37]Shanthi B, Palanivelu K. (2015) Conversation of carbon dioxide to resorecylic acid under ultrasonication by Kolbe-Schmitt reaction, Ultrasonics Sonochemistry, 27:268-276. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.05.019
- [38]Suerbaev KhA, Kanapieva FM, Zhusipbekova ZhA. (2013) Method for the production of β -resorecylic acid. [Sposob polucheniya β -rezorcilovoj kisloty] Innovative patent of the Republic of Kazakhstan №28568. [Innovacionnyj patent Respubliki Kazahstan №28568]. (In Russian)
- [39]Suerbaev KhA, Chepaikin EG, Kudaibergenov NZh, Zhaksylikova GZh. (2016) Synthesis of Cresotic Acids by Carboxylation of Cresols with Sodium Ethyl Carbonate, Petrol Chem+, 56:646-650. / DOI: 10.1134/S0965544116070161.
- [40]Yan X, Cheng Zh, Yue Zh, Yuan P. (2013) Synthesis of 3,6-dichloro salicylic acid by Kolbe-Schmitt reaction. 1. The primary reaction mechanism through DFT analysis, Res Chem Intermed, 40:3045-3058. DOI: 10.1007/s11164-013-1150-z
- [41]Duysebaeva TS, Kudaibergenov NZh, Suerbaev KhA. (2015) Synthesis of 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid by carboxylation of p-chlorinephenol with sodiumethylcarbonate [Sintez 5-hlor-2-gidroksibenzojnoj kisloty karboksilirovaniem p-hlorfenola natrijjetilkarbonatom] News Academy Sci RK. Ser chem and tech [Izv. NAN RK. Serija himii i tehnolii] 4:31-37.
- [42]Suerbaev KhA, Chepaikin EG, Kudaibergenov NZh. (2017) Carboxylation of o-,m- and p- chlorinephenols with sodiumethylcarbonate, Petrol Chem+, 57:325-327. DOI: 10.7868/S0028242117030108
- [43]Suerbaev KhA, Mikhnenko OE, Akhmetova GB, Shalmagambetov KM, Chepaikin EG. (2005) Carboxylation of Naphthols with Sodium Ethyl Carbonate, Petrol Chem+, 45:335-337.

ӘОЖ: 547.596

Х.А. Суербаев, Н.Ж. Құдайбергенов, Н.Р. Есенжанова, М.К. Қожахмет, А. Ғайни

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

АЛКИЛКӨМІРҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ СІЛТІЛІК ТҰЗДАРЫ ФЕНОЛДАР МЕН НАФТОЛДАРДЫ КАРБОКСИЛДЕУШІ РЕАГЕНТТЕР РЕТІНДЕ

Аннотация. Органикалық синтезде көміртек шикізаты ретінде көміртек диоксидін қолдану аманану органикалық химияның және мұнайхимиясының маңызды мәселесі болып табылады. Көміртек диоксиді молекуласының реакцияға түсу активтілігі төмен, сондықтан оның қатысындағы көптеген реакциялар белгілі бір жағдайларда: катализаторды қолдану, процесті жүргізудің қатаң шарттары және т.б. жүреді. Сонымен қатар, көміртек диоксидінің бірқатар қарапайым туындылары реакцияға қабілетті болып келеді. Жұмыста авторлардың гидроксиарендерді карбоксилдеуде алкилкөмір қышқылдарының сілті тұздарын (қолжетімді көміртек диоксидінің туындылары) карбоксилдеуші реагенттер ретінде қолдану саласындағы зерттеулеріне талдау жасалынған. Гидроксиарендерді карбоксилдеу өнімдері - гидроксибензой қышқылдары мен оның туындылары, дәрілік заттар, пестицидтер, бояулар мен полимерлі материалдар алуда кең практикалық қолданысқа ие. Этилкөмір қышқылының натрий және калий тұздарын натрий және калий гидроксидтерімен көміртек диоксидін әрекеттестіру арқылы синтездеудің оңай, ыңғайлы және өндісте қолдануға болатын әдісі жасалынған. Натрийэтилкарбонат және калийэтилкарбонат гидроксиарендерді (фенолдар мен нафтолдарды) тиімді карбоксилдеуші реагенттер ретінде қолдануға болатындығы анықталды. Гидроксибензой және гидроксинафтой қышқылдарын синтездеудің негізгі өндірістік әдісі сілтілік металдардың феноляттары мен нафтоляттарын көміртек диоксидінің қысымында карбоксилдеу (Кольбе-Шмидт реакциясы) болып табылады және ол бірқатар айтарлықтай кемшіліктерге ие. Фенолдар мен нафтолдарды натрий және калийэтилкарбонаттармен карбоксилдеу арқылы гидроксибензой және гидроксинафтой қышқылдарын синтездеудің оңтайлы, оңай және экологиялық таза әдіс екендігі көрсетілген.

Түйін сөздер: көміртек диоксиді, металалкилкарбонаттар, гидроксиарендер, карбоксилдеу, гидроксинароматты қышқылдар.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 94 – 102

B. Łęska¹, L. Tabisz¹, A. S. Tukibayeva², N. Abylkasymov², S. Saparbayeva³

¹Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland;

²M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent;

³Academic Innovation University, Shymkent

**OBTAINMENT OF SELF-ASSEMBLING ORGANOSILICON
MONOLAYERS OF ANIONIC LIGANDS ON METALLIC SURFACES
(GOLD, SILVER) AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES'
DEPENDENCY ON COMPLEXED ION**

Abstract. In this paper the results of the research of obtainment of self-assembling organosilicon monolayers of anionic ligands on metallic surfaces (gold, silver) and investigation of their properties' dependency on complexed ion are described. The compounds studied were obtained via transesterification of 3-(trimethoxysilyl)propanethiol with corresponding alcohols. The reflectance FT-IR spectra and potentiodynamic measurements indicate strong chemisorption of species 1–3 on silver or gold surfaces. Upon adsorption, the S–H bonds are broken and the Ag–S bonds are formed. The AM1d calculations suggest that the Ag–S bonds have strong covalent character with some ionic contribution.

Key words: Organosilicon monolayers, self-assembling, complexation, metallic (gold, silver) surfaces, cations of alkali metals

УДК 547-386

Б. Леска¹, Л. Табиш¹, А.С. Тукибаева², Н. Абылкасымов², С. Сапарбаева³

¹Университет Адама Мицкевича в Познани, Польша;

²Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауезова, Казахстан;

³Академический инновационный университет, Шымкент

**ПОЛУЧЕНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ
ОРГАНО-КРЕМНИЕВЫХ МОНОСЛОЁВ АНИОННЫХ ЛИГАНД
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ (ЗОЛОТА, СЕРЕБРА)
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИХ СВОЙСТВ
ОТ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ**

Аннотация. В работе приведены результаты исследования получения самоорганизующихся органо-кремниевых монослоёв анионных лиганд на металлических поверхностях (золота, серебра) и зависимости их свойств на комплексных ион. Исследуемые соединения были получены с помощью транс-этерификации 3-(триметоксисилил) пропантиола с соответствующими спиртами. FT-IR Спектры отражения указывают на сильное хемосорбции видов 1-3 на поверхностях серебра или золота. При адсорбции, S–H связи разрываются и образуются Ag–S связи. AM1d расчеты показывают, что Ag–S связи имеют сильный ковалентный характер с некоторым ионным вкладом.

Ключевые слова: кремнийорганические слои, самоорганизация, металлические (золото, серебро) поверхности, поверхность, комплексообразование, комплексы щелочных металлов.

Область супрамолекулярной химии и наука о гибридных материалах являются сравнительно молодыми и недостаточно изучены. За несколько последних десятилетий они являются областью жестокой конкуренцией и прорывного предмета для научного мира с новыми подходами и открытиями, публикуемыми каждую неделю в международных научных журналах.

Потенциал неприменяемости до сих пор технологии гибридных материалов может быть показан при сравнении некоторых работ, осуществляемых в разные времена. Хотя силикатная гель известна примерно с 1640 годов, следующая конкретная информация стала известна в 1919 году, когда была подана заявка на патент при использовании парового адсорбента в газовой маске В.А. Патриком [1], и почти сто лет спустя, только в 2011 году, его органический гибридный аналог стали использоваться для устранения перхлорат - ионов из водной среды [2].

В настоящее время, существует целый ряд работ, связанных с анионной экстракцией в твёрдые мезопористые фазы органического кремния [3-7]. Эти работы связаны с изучением только одного анионного вида и его супрамолекулярного связывания с материалом, и не имеют никакого отношения к возможности пониженной селективности (и соответственно практического применения) и/или другим теоретическим применениям, полученных неорганических и органических гибридов.

Катионсвязывающие гостевые молекулы и материалы являются основными источниками супрамолекулярной и материальной областей. Обзорных статей, посвященных анионной идентификации мало [8-9]. Тем временем, полагается, что около 75% биохимических субстратов являются отрицательно-заряженными молекулами [10] и, за исключением некоторых ионов тяжёлых металлов, большинство анионов являются опасными загрязнителями, которые необходимо удалять из отходов производства. В случае заражения воды или почвы, сравнительно простые оксоанионы, такие как фосфат или нитрат, могут существенно повлиять на изменение роста растений, иметь отрицательное воздействие на жизнь животных и нарушать равновесие экосистемы. Другие ионы, например, содержащие шестивалентный хром, известны своим негативным влиянием на жизнь животных и людей, в особенности как увеличивающие возникновение раковых заболеваний [11]. Кроме того, большое количество синтетических выпускаемых красителей являются ионными, с анионами ответственными за окраску, и потенциально опасными загрязнителями в зависимости от их органической структуры. К тому же, органический кремний способен обеспечить эффективный способ разделения данных соединений [6].

Значительное внимание уделяется в последние несколько десятилетий к модификации благородных металлических поверхностей путем образования на них упорядоченные органические пленки толщиной от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров [12-15]. Один из самых простых методов образования этих ультратонких пленок является простое погружение поверхности благородного металла в разбавленном растворе (мМ) органического соединения в обычных условиях, и эти мономолекулярные органические пленки широко известны, как самоорганизующиеся монослои (СОМ). Образование СОМ обеспечивает один легкий метод по отношению к функционализации поверхности органическими молекулами (как алифатические и ароматические), содержащие подходящие функциональные группы, такие как -SH, -CN, -COOH, -NH₂ и силаны на выбранной металлических (Au, Cu, Ag, Pd, Pt, Hg и C), а также полупроводниковых поверхностях (Si, Ga, As, индий - покрытий из оксида олова и т.д.) [16].

Самоорганизующие поверхности могут быть эффективно использованы для наращивания интересных структур на нано-уровне. Самоорганизация обеспечивает простой путь для организации подходящих органических молекул на поверхности благородных металлов и выбранных нанокластерных поверхностей с использованием монослоев длинноцепочечных органических молекул с различными функциональными возможностями, такими как -SH, -COOH, -NH₂, силанов и т.д. [15,17]. Металлические поверхности, модифицированные с самоорганизующимся монослоем различных органических соединений нашли применение в предотвращении коррозии, они чрезвычайно важны в области нанотехнологий для построения нанoeлектронных устройств, сенсорных массивов, суперконденсаторов, катализаторов, перезаряжаемых источников питания и т.д. Гибкость в отношении концевых функциональных групп органических молекул

позволяет контролировать гидрофобности или гидрофильности поверхности металла, в то время как выбор длины масштаба может быть использована для настройки отдаленно-зависимого поведения переноса электрона.

Благодаря высокоупорядоченной природе и плотной упаковке, эти монослои на металлических поверхностях также важны для некоторых практических применений, таких как химическое зондирование [18], контроль поверхностных свойств, таких как смачиваемость и трение [19] защита от коррозии [20], формирование рисунка [21], полупроводниковые пассивации [22] и оптическая генерация второй гармоники [23].

Методика исследования

Все реагенты для синтеза были использованы в качестве коммерческих продуктов (Aldrich). Исследуемые соединения были получены с помощью транс-этерификации 3- (триметоксисилил) пропантиола с соответствующими спиртами. К раствору 3- (триметоксисилил) пропантиола (0,1 моль) в сухом бензоле (750 см³) добавляют соответствующий поли (этилен окса) гликольмоноалкилэфир (0,3 моль) и оксида дибутилола (50 мг). Полученную смесь нагревают с помощью аппарата Дина-Старка. Метиловый спирт, образующийся в ходе реакции, удаляют в виде смеси с бензолом (около 10 мл жидкости на 2-3 ч).

Все ЯМР-спектры были записаны на Varian Gemini 300 спектрометре, работающем на частоте 300.076 МГц ¹H и 70.373 МГц для ²³Na. Спектры были записаны при температуре 293 К с использованием в качестве стандарта внутренние ТМС для ¹H в CDCl₃ и внешнем 1 М NaCl в D₂O для измерения ²³Na в растворе ацетонитрила. Эксперименты по титрованию ²³Na-ЯМР были проведены в [2H] 3-ацетонитриле при постоянной концентрации ионов натрия (0,001 м), при изменении соотношения поданда 1-3 / лиганд/ металл от 0,1 до 25 (Таблица 1).

Таблица 1 - Стехиометрия полученных комплексов и константы устойчивости, полученные с помощью ²³Na ЯМР титрования

Соединение	Стехиометрия комплексов (лиганда: катионы металлов)	Константы устойчивости
1	1:1	210 ± 30
2	1:1	240 ± 20
	1:2	230 ± 20
	1:3	230 ± 30
	1:4	180 ± 50
3	1:1	220 ± 20
	1:2	230 ± 20
	1:3	210 ± 30
	1:4	170 ± 50

Растворы электролитов для электрохимических измерений были изготовлены с использованием пропиленкарбоната (PC) от Merck, очищенные фракционной перегонкой в атмосфере сухого аргона и высушенные над ситами 4 А молекулярного лития. LiClO₄ (Fluka) сушили в вакуумной печи при 150 °С; С, 3 мБар.

Процедура адсорбции для поверхностей серебра и золота

Серебряные ленты (99,999%) были отполированы с помощью суспензии алюминия (Бюлер), и тщательно промыты сухим растворителем (ацетонитрил или PC).

Фольга из золота (толщиной 0,1 мм, (99,999%)) используются в качестве коммерческого продукта (Aldrich). Адсорбаты 1-3 были образованы на лентах серебра из жидких тиоловых соединений и от их растворов в ацетонитриле или PC (0,2 М). После вынимания из жидкой фазы, адсорбаты промывали с помощью чистого и высушенного растворителя (ацетонитрил или PC) и оставляли сушить в течение 12 ч в атмосфере безводного аргона.

ИК-Фурье спектроскопия. Спектры отражения-поглощения (RAIRS) адсорбатов 1-3 на гладких серебряном или золотом лентах были получены в атмосфере N₂ на Bruker 113V ИК-

Фурье -спектрометре с FT-80 угла скольжения инфракрасного отражения и жидкого N₂ охлажденном TGS детекторе. Как правило, были выполнены 2000 сканирований с разрешением 1 см⁻¹. Кроме того, для сравнения ИК-Фурье спектры тиолов субстратов были записаны на том же спектрометре.

Результаты и обсуждения

ИК-Фурье спектры отражения-поглощения. Поданды S-Si (лиганды 1-3) являются реагентами, используемые в органической химии, и характеризуется двумя различными функциональными группами. Первая группа -S-H определяет нуклеофильный характер молекулы, а второй Si(OR)₃ позволяет комплексообразованию ионов и малых нейтральных молекул, а также образованию димеров и полимеров в присутствии воды. Бифункциональный характер исследуемых молекул позволяет образовывать органические монослойные пленки на поверхности серебра путем самоорганизации и дальнейшей модификации монослоев путем образования комплексов с различными металлами на их поверхностях.

ИК-Фурье спектры были взяты лиганды 1-3 и их комплексы с перхлоратом натрия в растворе ацетонитрила. Инфракрасные спектры поглощения лигандов 1-3 сравнивали с этими лигандами в присутствии перхлората натрия и спектрами отражения-поглощения, записанных на поверхностях серебра и золота.

Комплексообразование катионов Na⁺ со стороны оксоалкил групп лиганды 1 обозначается уширением (громоздкие полосы) поглощения в области 1200-1000 см⁻¹, в котором происходят валентные колебания ClO₄⁻ аниона (рисунок 1а и б).

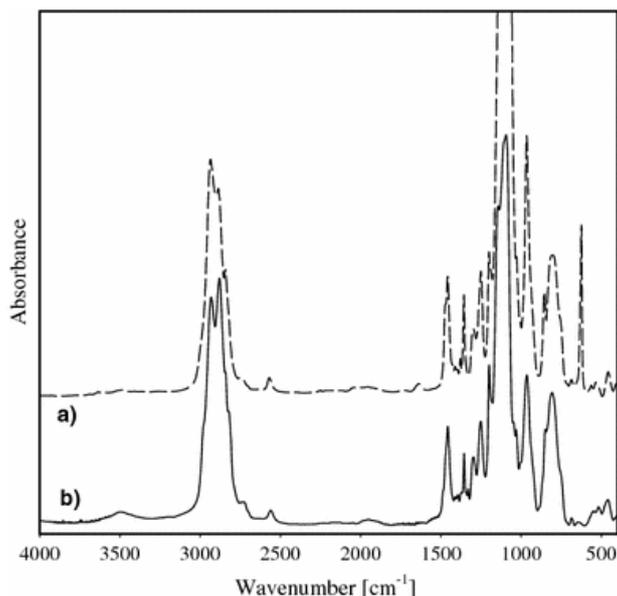


Рисунок 1 - ИК-Фурье спектры: (а) спектр поглощения комплекса лиганды 1 с HClO₄ и (б) спектр поглощения лиганды 1

ИК-Фурье спектры также дают явное свидетельство образования адсорбатов на поверхности Ag или Au в виде полосы при приблизительно $\nu = 2568$ см⁻¹, предназначенное на исчезновение валентных колебаний S-H. Отсутствие этой полосы в спектрах (рисунок 2а, б) показывает, что с образованием адсорбатов адсорбатов S-H прерваны и атомы S непосредственно связаны с поверхностными атомами Ag или Au. Этот результат согласуется с ранее представленными протонной абстрагированием от алкантиолов, адсорбированных на поверхностях Ag и/или Au.

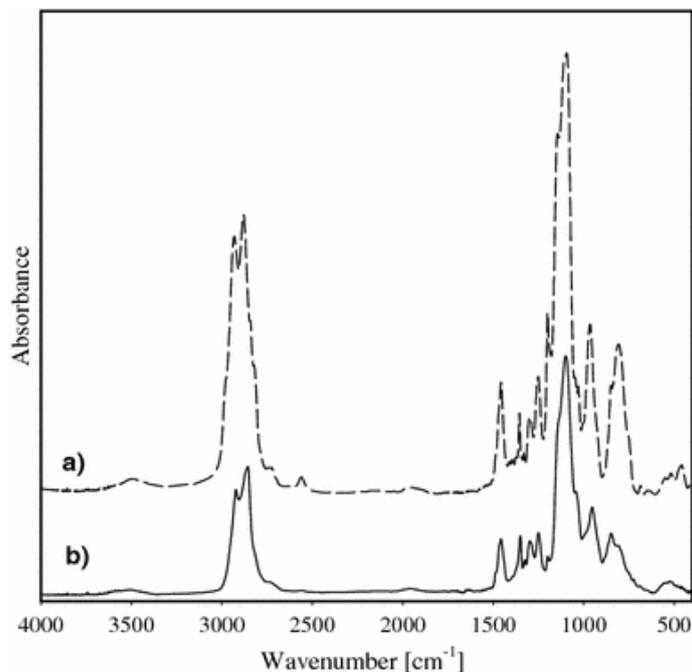


Рисунок 2 - ИК-Фурье спектр поглощения лиганды 1 (а) и спектр отражения (ATR) 1, адсорбированного на Au (б)

Как мы уже показали на рисунке 1а и б, широкая полоса поглощения в области $1200-1000\text{ cm}^{-1}$, в которых происходит валентные колебания ClO_4^- аниона, указывает на комплексообразование катионов Na^+ по оксоалкил группе лиганды 1. Эти же полосы наблюдаются в спектрах отражения лиганды 1 адсорбированного на поверхности золота и его комплексов с катионами Na^+ (рис. 3а, б).

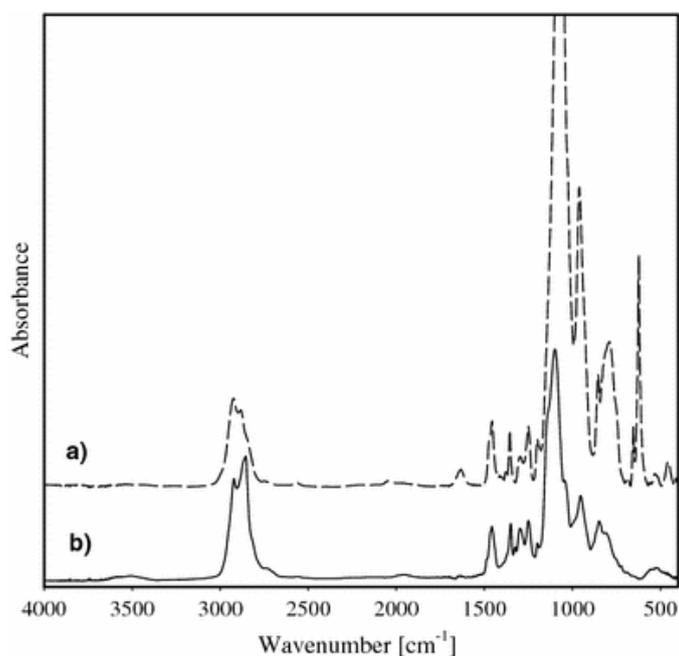


Рисунок 3 - (а) спектр отражения лиганды 1, адсорбированного на Au в присутствии HClO_4 и (б) спектры отражения лиганды 1, адсорбированного на Au

Нами получены структуры комплексов лиганд 1 - 3 с катионами Na^+ , адсорбированных на поверхности Ag в виде молекулярного моделирования и приведены на рисунках 4-6.

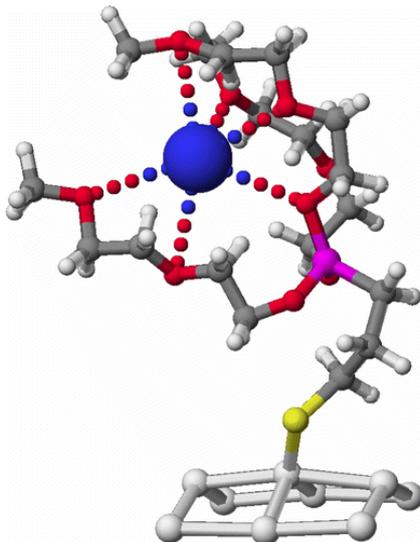


Рисунок 4 - Структура комплекса лиганда 1 с катионом Na^+ , адсорбированного на поверхности Ag

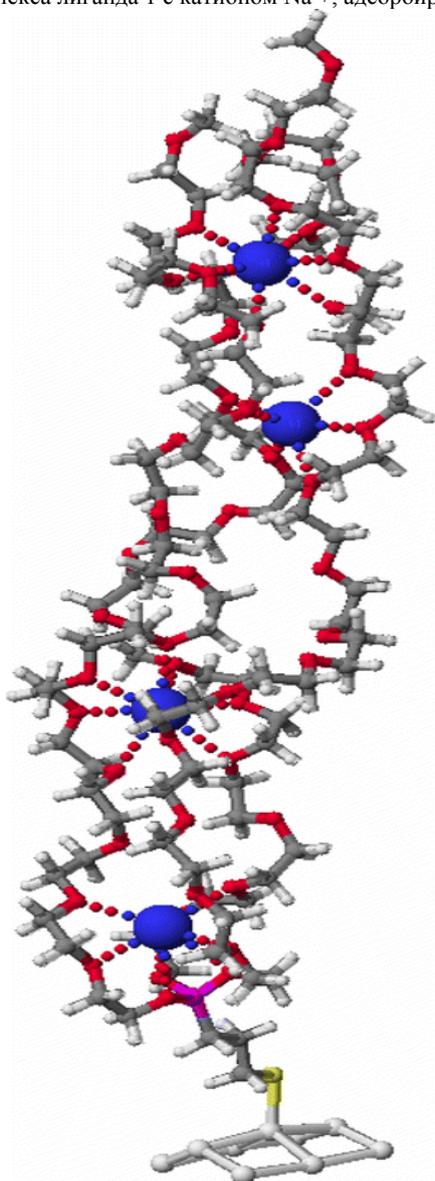


Рисунок 5 - Структура комплекса лиганда 2 с катионами 4Na^+ , адсорбированного на поверхности Ag

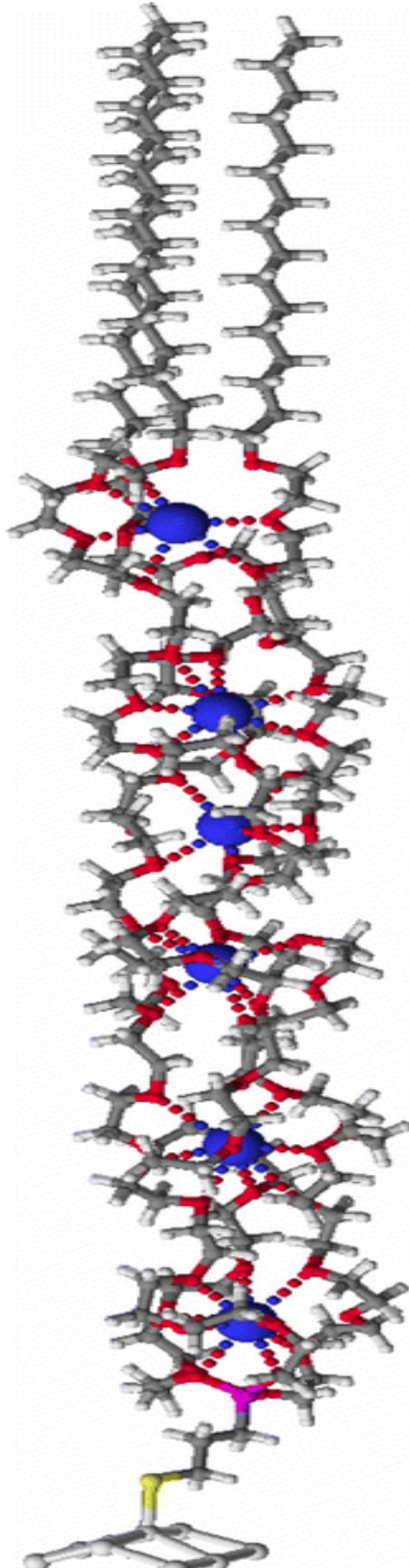


Рисунок 6 - Структура комплекса лиганда 3 с катионами 6 Na^+ , адсорбированного на поверхности Ag

Выводы

FT-IR Спектры отражения указывают на сильное хемосорбции видов 1-3 на поверхностях серебра или золота. При адсорбции, S-H связи разрываются и образуются Ag-S связи. AM1d расчеты показывают, что Ag-S связи имеют сильный ковалентный характер с некоторым ионным вкладом. Адсорбированные 1-3 лиганды на поверхностях Ag или Au образуют комплексы с некоторыми одновалентными катионами, координируемых атомом кислорода оксаалкильной цепи каждой молекулы.

Авторы благодарят Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку в рамках Грантового финансирования № 339-34 от 13.05.2016.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Feldman M., Desrochers P., Research Universities and local Economic Development: Lessons from the History of the Johns Hopkins University// *Industry & Innovation*, 2003, 10(1), pp.5-24
- [2] Lee S. D., Lee B., Choo K. Perchlorate removal in aqueous solutions using periodic mesoporous organosilicas (PMOs) functionalized with quaternary ammonium groups. *Korean J. Chem. Eng.* 2011, 28(6), pp.1393-1399
- [3] Zaitsev V. N., Kobylinskaya N. G. Properties of silicas chemically modified by monodentate amines studied by conductometry// *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)* 2005, 54,8, pp. 1842-1846
- [4] Walcarius A., Mercier L. Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants// *J. Mater. Chem.* 2010, 20, pp.4478-4511
- [5] Hamoudi S., Saad R., Belkacemi K. Adsorptive Removal of Phosphate and Nitrate Anions from Aqueous Solutions Using Ammonium-Functionalized Mesoporous Silica// *Ind. Eng. Chem., Res.* 2007, 46 (25), pp.8806-8812
- [6] Cestari A. R., Vieira E. F. S., Pinto A. A., Lopez E. C. N. Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid: 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models// *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 292(2), pp.363-372
- [7] Chouyyok W., Wiacek R. J., Pattamakomsan K., Sangvanich T., Grudzien R. M., Fryxell G. E., Yantasee W. Phosphate removal by anion binding on functionalized nanoporous sorbents// *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(8), pp.3073-3078
- [8] Власова Н.Н., Обороина Е.Н., Григорьева О.Ю., Воронков М.Г. Кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты// *Усп. хим.*, 2013, Т.82, вып. 5, -С. 449-464
- [9] *The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials*, ed. K. Rurack, R. Martinez-Manez, Wiley 2010, ISBN: 978-0-470-37621-8
- [10] Smith A. H., Steinmaus C. M. Health Effects of Arsenic and Chromium in Drinking Water: Recent Human Findings// *Annu. Rev. Public Health*, 2009, 30, pp.107-122
- [11] Wörmeyer K., Alnaief M. M., Smirnova I. Amino functionalised silica-aerogels for CO₂-adsorption at low partial pressure// *Adsorption*, 2012, 18, pp.163-171
- [12] Ulman A. *An introduction to ultrathin organic films: From Langmuir-Blodgett to selfassembly* (New York: Academic Press) 1991
- [13] Dubois L. H. and Nuzzo R. G. Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces// *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1991, 43, 437 p.
- [14] Nuzzo R. G. and Allara D. L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces// *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, pp.4481-4483
- [15] Nirmalya K. Chaki, Aslam M., Jadab Sharma and Vijayamohan K. Applications of self-assembled monolayers in materials chemistry// *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 2001, 113(5,6), pp.659-670
- [16] Ulman A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers// *Chem. Rev.*, 1996, 96 (4), pp. 1533-1554
- [17] Łęska B., Pankiewicz R., Gierczyk B., Schroeder G., Brzezinski B. Structure and electrochemical reactivity of new sulphur-silicon podands adsorbed on silver or gold surfaces// *J. Mater. Sci.*, 2008, 43, pp. 3459-3465
- [18] Duan C and Meyerhoff M. E. Separation-free sandwich enzyme immunoassays using microporous gold electrodes and self-assembled monolayer/immobilized capture antibodies // *Anal. Chem.* 1994, 66, pp.1369-1377
- [19] Bain C. D. and Whitesides G. M. Depth Sensitivity of Wetting: Monolayers of w-Mercaptoethers on Gold// *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, pp.5897-5898
- [20] (a) Laibinis P. E. and Whitesides G. M. Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiolates on Copper Are Barrier Films That Protect the Metal against Oxidation by Air// *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, pp.9022; (b) Flink S., Van-Veggel C. J. M. and Reinhoudt D. N. Sensor Functionalities in Self-Assembled Monolayers // *Adv. Mater.* 2000, 12, pp.1315 -1328
- [21] Prime K. L. and Whitesides G. M. Self-assembled organic monolayers: model systems for studying adsorption of proteins at surfaces// *Science*, 1991, 252, pp.1164-1167
- [22] Sagiv J. Organized monolayers by adsorption: 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces// *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, pp.92-98
- [23] (a) Heflin J. R., Figura C., Marciu D., Liu Y and Claus R. O. Thickness Dependence of Second Harmonic Generation in Thin Films Fabricated from Ionically Self-Assembled Monolayers// *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, pp. 495; (b) Dannenberger O, Buck M and Grunze M. Self-Assembly of n-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation// *J. Phys. Chem.*, 1999, pp.2202 -2213

[24] Тукибаева А.С. Отчет проекта (промежуточный) “Разработка технологии получения новых типов анионных рецепторов в виде компонентов гибридных материалов, заданных для устранения ионов, разрушающих окружающую среду”, 2016, 76с.

REFERENCES

- [1] Feldman M., Desrochers P., *Ind. Innov.*, **2003**, 10, 5-24 (in Eng.)
[2] Lee S. D., Lee B., Choo K., *Korean J. Chem. Eng.*, **2011**, 28(6), 1393-1399 (in Eng.)
[3] Zaitsev V. N., Kobylinskaya N. G., *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)* **2005**, 54, 1842-1846 (in Eng.)
[4] Walcarius A., Mercier L., *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4478-4511 (in Eng.)
[5] Hamoudi S., Saad R., Belkacemi K., *Ind. Eng. Chem., Res.* **2007**, 46 (25), 8806-8812 (in Eng.)
[6] Cestari A. R., Vieira E. F. S., Pinto A. A., Lopes E. C. N., *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 292, 363-372 (in Eng.)
[7] Chouyyok W., Wiacek R. J., Pattamakomsan K., Sangvanich T., Grudzien R. M., Fryxell G. E., Yantasee W., *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(8), 3073-3078 (in Eng.)
[8] Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigor'eva O.Yu., Voronkov M.G., *Uspekhi himii*, **2013**, 82, 5, 449-464 (in Rus.)
[9] *The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials*, ed. K. Rurack, R. Martinez-Manez, Wiley **2010**, ISBN: 978-0-470-37621-8 (in Eng.)
[10] Smith A. H., Steinmaus C. M., *Annu. Rev. Public Health*, **2009**, 30, 107-122 (in Eng.)
[11] Wörmeyer K., Alnaief M. M., Smirnova I., *Adsorption*, **2012**, 18, 163-171 (in Eng.)
[12] Ulman A. *An introduction to ultrathin organic films: From Langmuir-Blodgett to selfassembly* (New York: Academic Press), 1991 (in Eng.)
[13] Dubois L. H. and Nuzzo R. G., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1991**, 43, 437 (in Eng.)
[14] Nuzzo R. G. and Allara D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4481-4483 (in Eng.)
[15] Nirmalya K Chaki, Aslam M., Jadab Sharma and K Vijayamohanam, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **2001**, 113(5,6), 659-670 (in Eng.)
[16] Ulman A., *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533-1554 (in Eng.)
[17] Łęska B., Pankiewicz R., Gierczyk B., Schroeder G., Brzezinski B., *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43, 3459-3465 (in Eng.)
[18] Duan C. and Meyerhoff M. E., *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1369-1377 (in Eng.)
[19] Bain C. D. and Whitesides G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5897-5898 (in Eng.)
[20] (a) Laibinis P. E. and Whitesides G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9022; (b) Flink S., Van-Veggel C. J. M. and Reinhoudt D. N., *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1315-1328 (in Eng.)
[21] Prime K. L. and Whitesides G. M., *Science*, **1991**, 252, 1164-1167 (in Eng.)
[22] Sagiv J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 92-98 (in Eng.)
[23] (a) Heflin J. R., Figura C., Marciu D., Liu Y. and Claus R. O., *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 495; (b) Dannenberger O., Buck M. and Grunze M., *J. Phys. Chem.*, **1999**, 2202-2213 (in Eng.)
[24] Tukibayeva A., Report of the project “Development of the obtaining technology of the novel type of anionic receptors as components of hybrid materials tailored for removal of ions detrimental to the natural environment”, **2016**, 76 (in Russ.)

ӘОЖ: 547-386

Б. Леска¹, Л. Табиш¹, А.С. Тукибаева², Н. Абылкасымов², С. Сапарбаева³

¹Познаньдағы Адама Мицкевич Университеті, Познань қ., Польша;

²М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ., Қазақстан;

³Академиялық инновациялық университеті, Шымкент қ., Қазақстан

МЕТАЛЛ (АЛТЫН, КҮМІС) БЕТТЕРІНДЕ АНИОНДЫ ЛИГАНДАЛАРДЫҢ ӨЗДІГІНЕН ТҮЗІЛЕТІН ОРГАНО-КРЕМНИЙЛІ МОНОҚАБАТТАРЫН АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ КОМПЛЕКСТІ ИОНДАРҒА ТӘУЕЛДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Жұмыста металл (алтын, күміс) беттерінде анионды лигандардың өз бетінше түзілетін орга­но-кремнийлі моноқабаттарын алу және олардың қасиеттерінің комплексті иондарға тәуелділігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттелетін қосылыстар транс-этерификация көмегімен 3 - (триметоксисиліл) пропантриол мен сәйкес келетін спирттен алынды. FT-IR шағылысу спектрлері алтын мен күмістің бетінде 1-3 түрлерінің күшті хемосорбцияланғанын көрсетті. Адсорбциялану кезінде, S-H байланыстары үзіліп, Ag-S байланыстары түзіледі. AM1d есептеулері көрсеткендей, Ag-S байланыстары кейбір қосылған иондармен күшті ковалентті сипатқа ие.

Түйін сөздер: кремнийорганикалық қабат, өздігінен түзілу, металдық (алтын, күміс) беттер, комплекс түзу, сілтілік металдардың комплекстері.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 103 – 108

UDC 665.7.032.54:547.271

S.D. Fazylov^{1*}, Zh.B. Satpaeva¹, G.Zh. Karipova², A.B. Tateyeva²,
M.Z. Muldachmetov¹, A.E. Arinova¹, Z.S. Dautova³

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda²E.A.Buketov Karaganda State University, Kazakhstan³S.Amanzholov East Kazakhstan state University, Kazakhstan

*e-mail: iosu8990@mail.ru, satpaeva_zh@mail.ru

INFLUENCE OF MICROWAVE IRRADIATION ON THE EXTRACTION OUTPUT OF HUMIN AND BITUMINOUS SUBSTANCES FROM BROWN COALS

Abstract. The article presents the results of the investigation of the effect of microwave treatment on the extraction yield of humic and bituminous substances from brown coals. It is shown that preliminary microwave irradiation of brown coal samples in an aqueous alkaline medium leads to the activation of destructural processes in the organic mass of coal. It is established that the use of microwave treatment promotes the efficiency of extraction of humates, bitumen, waxes and resins. At the same time, the amount and composition of products passing into solution can vary within wide limits, depending on the irradiation power, the ratio of components, and the concentration of alkali. The use of microwave coal activation can involve low-bituminous coals into processing, or radically improve existing technologies for complex processing of coal products. The obtained data showed the possibility of combining the processes of alkaline dissolution of humic substances and extraction of bitumen from brown coals in a microwave field, which can lead to simplification of the technological process of processing of coal products.

Key words: brown coal, microwave irradiation, bitumen, humate.

УДК 665.7.032.54:547.271

С.Д. Фазылов^{1*}, Ж.Б. Сатпаева¹, Г.Ж. Карипова²,
А.Б. Татеева², М.З.Мулдахметов¹, А.Е. Аринова¹, З.С.Даутова³

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда;²Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Казахстан;³Восточно-Казахстанский государственный университет им.С.Аманжолова, Казахстан

ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭКСТРАКЦИОННЫЙ ВЫХОД ГУМИНОВЫХ И БИТУМИНОЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ

Аннотация. В статье представлены результаты исследования влияния микроволновой обработки на экстракционный выход гуминовых и битуминозных веществ из бурых углей. Показано, что предварительное микроволновое облучение образцов бурого угля в водно-щелочной среде приводит к активации деструктурных процессов в органической массе угля. Установлено, что использование микроволновой обработки способствует эффективности извлечения гуматов, битумов, восков и смол. При этом количество и состав переходящих в раствор продуктов может изменяться в широких пределах в зависимости от мощности облучения, соотношения компонентов, концентрации щелочи. Применение микроволновой активации углей может вовлечь в переработку низкобитуминозные угли, либо кардинально улучшить существующие техно-

логии комплексной переработки углепродуктов. Полученные данные показали возможность совмещения процессов щелочного растворения гуминовых веществ и экстракции битума из бурых углей в микроволновом поле, что может привести к упрощению технологического процесса переработки углепродуктов.

Ключевые слова: бурый уголь, микроволновое облучение, битум, гумат.

Введение

В настоящее время уголь в основном применяется в качестве источника энергии, промышленная переработка его в ценные химические продукты остается все еще достаточно низкой. Казахстан располагает значительными запасами углей различных марок [1]. В балансовых запасах более половины приходится на каменно-коксовые угли, меньше половины – на бурые угли, которые сосредоточены, главным образом, в крупнейшем бурогольном Майкубенском месторождении. Комплексный химико-технологический подход к освоению этих ископаемых обеспечивает получение широкого класса химических веществ, которые могут использоваться в различных отраслях промышленности [1-4].

Одним из важных продуктов экстракционной обработки низкосортных углей является горный воск [5-8]. Крупнейший производитель восков в мире – Германия выпускает до 50 тыс. т восков в год, что составляет 80% мирового производства. В Бразилии ежегодно производится 10 тыс. т этого продукта, получаемой из карнаубской пальмы [9]. В России и других угольных странах, в том числе и Казахстане, воски не производятся, хотя их дефицит в стране, по экспертным оценкам составляет около 5 тыс. т в год. Сырой бурогольный воск, извлекаемый из битуминозных бурых углей путем экстракции органическими растворителями (бензол, толуол, спирты и др.), представляет собой смесь собственно восковых компонентов и смол [5-8]. В зависимости от способа извлечения различают «битум А», извлекаемый холодным или кипящим растворителем при нормальном давлении, «битум Б», извлекаемый растворителями при повышенной температуре и давлении, «битум С», полученный из сырья, освобожденного от «битума А» и обработанного соляной кислотой. Собственно, битумами общепринято считать только «битум А». Количественный выход сырого воска (битум А) из угля, выраженный в процентах к массе угля, обозначается термином «битуминозность». Содержание восковых и смоляных составляющих в битуме колеблется в широких пределах в зависимости от многих факторов – применяемых при экстракции растворителей, условий экстракции, видов сырья и др. [6-8].

Во многом это обусловлено низкой степенью превращения органического вещества твердых топлив в углехимических технологиях. Следовательно, необходимо решать проблему внедрения перспективных технологий по комплексной переработке углей, увеличивая экономическую отдачу от применения угольного сырья. Практическое решение данной проблемы в настоящее время лежит в поисках легкодоступных, активных реагентов и катализаторов и способов физико-химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических и капитальных затратах [9-13].

Для повышения степени извлечения битуминозных восков из бурых углей применяют различные органические растворители и добавки к ним [5-9]. Согласно данных работ [10-15], предварительная активация углей методами физико-химического воздействия (плазмохимия, механоактивация, суперкритическая экстракция и др.) приводит к изменению их состава, структуры и увеличению выхода низкомолекулярных продуктов в ходе их переработки. К числу этих новых разделов современной химии в последние 10-15 лет присоединилась и микроволновая (МВ) химия [16-18]. Поэтому исследование и создание новых процессов получения различных продуктов из угля являются важнейшими задачами углехимической науки.

Целью работы является исследование процессов, протекающих в органической массе бурого угля в водно-щелочном растворе в условиях микроволнового облучения, установление влияния данных процессов на глубину экстракционной переработки и получение из угольного сырья гуминовых веществ и битуминозного воска.

Экспериментальная часть

Для исследования влияния физико-химических методов на выход получаемых битумов изучен образец бурого угля марки БЗ Майкубенского месторождения со следующими характеристиками, %: A^{daf} 23, W^a 18, V^{daf} 48.0, S^{daf} 0.82, C^{daf} 34.8, H^{daf} 4.7, N^{daf} 1.0, Q^f 14867 кДж/кг.

Для увеличения реакционной способности при экстракционной переработке исходный бурый уголь подвергали механической активации в лабораторной мельнице МЛ-1. Для экстракции бралась фракция угля до 0,2 мм в количестве 5 г. Микроволновое воздействие осуществлялось на СВЧ-печи марки LG-MS2022G (частота 2.45 ГГц). Продолжительность воздействия электромагнитного микроволнового воздействия (МВВ) на бурый уголь составила 1 час с шагом в 1 минуту, мощность микроволнового воздействия варьировалась от 70 до 750 Вт. Экстракционное выделение битумов, из подвергшихся микроволновому облучению образцов угля, проводилось аналогично описанному ранее.

Концентрация раствора щелочи (NaOH) составила от 2 до 8%. После микроволновой обработки раствор подвергали экстракционной обработке смесью этанол-бензол (1:1). Процесс экстракции органической массы угля (ОМУ) угля проводили в аппарате Сокслета в течение 2 часов, доводя растворитель до температуры кипения. Раствор, после экстракции ОМУ, подвергали центрифугированию и вакуумную фильтрацию (водяной насос), затем остаточный уголь промывали водой от остатков катализатора и высушивали в вакуумном шкафу при температуре $95 \pm 1,0^\circ\text{C}$. Выходы экстрагируемых веществ измерялись как по уменьшению органической массы угля, так и по массе веществ, перешедших в экстракт. За окончательный результат принимали среднее арифметическое значение трех параллельных определений, погрешность измерений составила $\pm 1,0\%$.

Выделенные из водно-щелочного раствора спирто-бензольной экстракцией битумы подвергали фракционированию на воски и смолы методом колоночной хроматографии. Условия разделения: стеклянная колонка диаметром 1 см, высота слоя силикагеля (70-230 мкм) 80 см, последовательное элюирование фракций гексаном, 5%-ным раствором диэтилового эфира в гептане, четыреххлористым углеродом и бензолом, а остаточные продукты снимали смесью бензола и хлороформа (1:4). Постепенный рост элюирующих свойств растворителей способствует количественному разделению битумов на углеводороды, спирты, кислоты и не хроматографируемый остаток (смолы). Об этом свидетельствуют результаты ТСХ, элюент – смесь бензол:уксусная кислота (95:5). Хромато-масс-спектрометрический (ХМС) анализ индивидуального состава битуминозного экстракта осуществляли на приборе Agilent Technologies 7890А с масс-спектрометрическим детектором 5975С. Хроматограммы и масс-спектры обрабатывались с помощью программы MSD Chem Station E-02.00.493, колонка капиллярная HP-5MS (30м x0.25мм x0.25 мкм), газ-носитель – гелий (1 мл/мин). Для идентификации веществ по масс-спектрам использовалась база данных масс-спектров NIST-8. Качественный и количественный анализ содержания минеральных компонентов углепродуктов проводился на лазерном атомно-эмиссионном спектрометре Matrix Continuum с дифракционной решёткой 2400 штр/мм и 5 ПЗС детекторами фирмы Toshiba, диапазон длин волн от 190 до 420 нм.

Результаты и обсуждения

В научной литературе получению битума, горного воска посвящено много работ [5-8]. Например, в работе описан способ переработки угля в низкокипящих растворителях при повышенной температуре под давлением в присутствии катализатора [19]. Однако необходимость проведения экстракции при повышенном давлении усложняет технологический процесс. Авторы [20] предлагают способ переработки бурого угля, заключающийся в том, что исходный уголь нагревают в водном растворе едкого натра при 200°C в автоклаве, затем отфильтровывают нерастворившуюся часть угля. Последнюю сушат и растворителем экстрагируют из нее горный воск (2, патент Германии №433364, кл. 12 г 3/01, опублик. 1924). Эти способы характеризуются многостадийным технологическим процессом, когда на каждой стадии при выделении из сырья отдельного компонента происходит нагрев до 200°C в течение долгого времени (2ч).

В данном сообщении нами приведены результаты исследования влияния микроволнового облучения на процессы извлечения гуминовых веществ и битума (сырого буроугольного воска) из бурого угля. При проведении экспериментов основное внимание уделено влиянию МВО на эффективность извлечения гуминовых соединений и битуминозного воска в зависимости от следующих факторов: мощности облучения (Вт); времени проведения выщелачивания в условиях МВО (мин); соотношению жидкой и твердой фаз.

Как следует из данных рисунка 1, использование предварительной микроволновой обработки щелочного раствора угольного образца приводит к сокращению времени выщелачивания и увеличению выходов целевых продуктов. Применение МВО в химических процессах связано на

его способности в десятки и сотни раз ускорять скорости химических реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов [10, 11]. Величина выхода гуматов существенно зависит от концентрации щелочного раствора в отличие от битуминозного воска. Оптимальным является интервал концентрации раствора щелочи от 4 до 6%. Тем не менее, оптимальная концентрация должна определяться из величины значений остальных факторов. При максимальных значениях основных факторов (W , $J:T$, t , $C_{щел.}$) наблюдается снижение как гуматов, так и битуминозного воска.

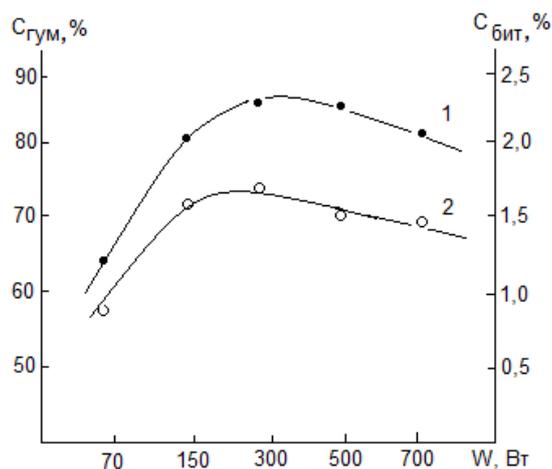


Рисунок 1 – Зависимость выходов гуматов (1) и битуминозного воска (2) от мощности облучения ($J:T = 5:1$; $C_{щел.} = 4\%$; $t = 30$ мин)

Согласно результатам анализа полученных данных, наиболее оптимальными условиями проведения процесса являются мощность облучения 150-300 Вт. Протекающая при МВО деструкция органоминеральных связей приводит к деполимеризации угольного вещества и росту выхода целевых продуктов, в данных условиях содержание смол в полученных битумах снижается до минимума. Использование электромагнитного микроволнового облучения способствует увеличению выхода битуминозного продукта в среднем 1.5-2 раза, чем по классической технологии. Как показали результаты ХМС анализа, увеличение мощности МВО выше 500 Вт приводит к увеличению смолистых веществ в составе извлекаемого битума. При высоких мощностях МВО повышается температура реакционной среды, и, соответственно, увеличивается скорости полимеризационных процессов.

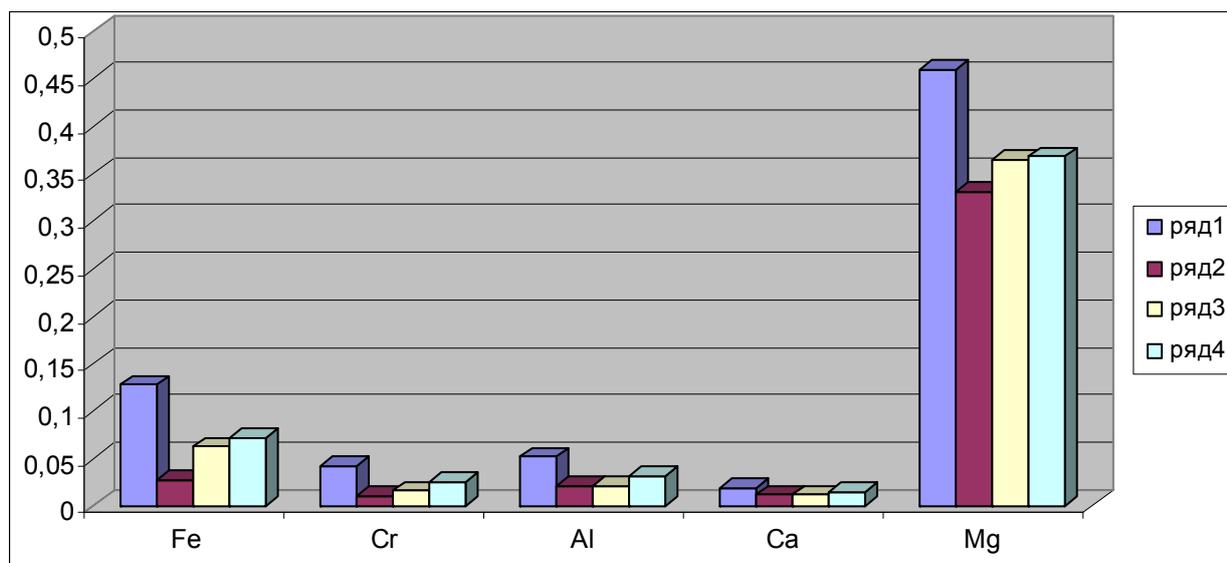


Рисунок 2 - Относительное содержание элементов в образцах углепродуктов: ряд 1 – уголь-проба; ряд 2 - остаток угля после экстракции; ряд 3 - воск угольный; ряд 4 - битуминозная смола

По данным хромато-масс-спектрометрического анализа спирто-бензольный экстракт восковых веществ содержит кислородсодержащие углеводороды (сложные эфиры) (28.3%), ароматические углеводороды (37.1%) и алканы (27.5%).

В ходе исследований проведена количественная оценка содержания некоторых элементов в исходном образце бурого угля и продуктах его переработки. На рисунке 2 приведены данные анализов углеобразцов, снятых на лазерном атомно-эмиссионном спектрометре Matrix Continuum. Как следует из интерпретации интенсивностей линии проявления каждого элемента в исходных, промежуточных и конечных продуктах, обработка углеобразца в условиях микроволновой активации приводит к снижению содержания минеральных веществ в составе продуктов переработки [21]. Возможно, в этих условиях происходит разрушение надмолекулярной структуры углематериала, что приводит к увеличению выхода гуматов и экстрактивного буроугольного воска. Таким образом, в результате процессов активации методом направленного физико-химического воздействия на органические и минеральные компоненты бурого угля, происходит его преобразования в биологически и химически активный материалы.

Таким образом, полученные в работе результаты показывают возможность совмещения процессов щелочного растворения гуминовых веществ и экстракции битума из бурых углей, что может привести к упрощению технологического процесса переработки углепродуктов. Такая комплексная химическая переработка углей позволит получать из них значительное количество гуматов, битумов (смола и восков), а также минеральных солей.

Выводы

Проведено сравнительное исследование влияния микроволнового облучения на экстракционный выход гуминовых и битуминозных веществ из бурых углей. Показано, что использование микроволновой обработки образцов бурого угля в водно-щелочной среде приводит к повышению выхода гуматов и экстрагируемости битуминозной смолы. Установлено, что предварительная активация угля в микроволновом поле способствует углублению процесса экстракции, росту извлечения гуматов, битумов, восков и смол. Применение микроволновой активации углей в целях повышения выхода или получения обогащенных экстракционных продуктов может вовлечь в переработку низкобитуминозные угли, либо кардинально улучшить существующие технологии.

Работа выполнена в рамках научного гранта № 0613/ГФ4 «Исследование и разработка технологии получения буроугольного воска из углей низких стадий метаморфизма Центрального Казахстана»

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Концепция развития угольной промышленности Республики Казахстан на период до 2020 года / Постановление Правительства Республики Казахстан от 28 июня 2008 года № 644.
- [2] Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. - М.: Недра, 1978. -215 с.
- [3] Коробецкий И.А. Уголь – химическое сырье XXI века // ТЭК и ресурсы Кузбасса. – 2007. – № 3. – С. 32.
- [4] Липович В.Г. Химия и переработка угля. - М.: Химия, 1988. -336с.
- [5] Жеребцов С.И. Экстракционные технологии и продукты переработки бурых и некондиционных углей // Уголь. – 2007. – № 9. – С. 30-34.
- [6] Родэ В.В., Жарова М.Н., Костюк В.А. и др. Основные проблемы получения и использования буроугольного воска // Химия твердого топлива. – 1974. – № 6. – С. 105-118.
- [7] Родэ В.В., Новаковский Е.М. Получение горного воска из битуминозных бурых углей // Химия твердого топлива. – 1995. – № 3. – С. 43-49.
- [8] Носкова Л. П., Сорокин А. П. Метилирование - метод углубления экстракционной переработки угля // Химия твердого топлива. – 2014. – № 5. – С.3-8.
- [9] Шумейко М.В. Производство углещелочных реагентов и гуминовых стимуляторов роста растений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2008. – № 10. – С. 373-376.
- [10] Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. - М: Недра, 1993. -176с.
- [11] Zhang H., Mo Y., Sun M. The influence of acid treatment on structure and property of coals // Proceed. Int. Conf. Coal Sci. & Technol. Okinawa. - Japan, 2005. – P. 102-104.
- [12] Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Кузнецова Л.А. Интенсификация процессов ожижения бурых и каменных углей методами механического воздействия // Химия в интересах устойчивого развития. - 1999. - № 7. – С. 203-217.
- [13] Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Дружд М.А. Влияние химической модификации углей на их поведение в процессе переработки // Химия твердого топлива. - 1995. - № 3. – С. 32-37.
- [14] Бутузова Л.Ф., Коштонь А., Саранчук В.П. Структурно-химические превращения бурого угля при пиролизе и гидрогенизации // Химия твердого топлива. - 1998. - № 4. – С. 36-45.

- [15] Mochida I., Sakata R., Sakanishi K. Effects of deashing and low-pressure hydrogen on hydrogen transferring liquefaction at reduced solvent-coal ratio // *Fuel*. - 1989. - V. 68. - № 3. - P. 306-310.
- [16] Фазылов С.Д., Мулдахметов З.М., Болдашевский А.В. Реакции органического синтеза в условиях микроволнового облучения. - Караганда-Павлодар. 2010. 324с.
- [17] Бердоносос С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. Микроолновое излучение в химической практике // *Химическая технология*. - 2000. - № 3. - С. 2-8.
- [18] Nuchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // *Green Chem.* – P. 128 – 141.
- [19] Патент Германии №714909, кл. 12 г 3/01, опубл. 1935.
- [20] Патент RU 2304161. Способ переработки бурого угля / Савченко И.Ф., Ковшик П.И., Носкова Л.П. опубл. 10.08.2007.
- [21] Zhang H., Mo Y., Sun M. The influence of acid treatment on structure and property of coals // *Proceed. Int. Conf. Coal Sci. & Technol. Okinawa, Japan*. - 2005. - P. 102–104.

REFERENCES

- [1] Концепция развития угольной промышленности Республики Казахстан на период до 2020 года / *Postanovlenie Pravitel'stva Respubliki Kazahstan ot 28 iyunja 2008 goda № 644*.
- [2] Krichko A.A., Lebedev V.V., Farberov I.L. *Netoplivnoe ispol'zovanie uglej*. M.: Nedra, **1978**. 215 p. (in Russ.).
- [3] Korobeckij I.A. *TJeK i resursy Kuzbassa*, **2007**, 3, 32 (in Russ.).
- [4] Lipovich V.G. *Himija i pererabotka uglja*. M.: Himija, **1988**. 336 p. (in Russ.).
- [5] Zherebcov S.I. *Ugol'*, **2007**, 9, 30-34. (in Russ.).
- [6] Rodje V.V., Zharova M.N., Kostjuk V.A. *Himija tverdogo topliva*, **1974**, 6, 105-118. (in Russ.).
- [7] Rodje V.V., Novakovskij E.M. *Himija tverdogo topliva*, **1995**, 3, 43-49. (in Russ.).
- [8] Noskova L. P., Sorokin A. P. *Himija tverdogo topliva*, **2014**, 5, 3-8. (in Russ.).
- [9] Shumejko M.V. *Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten' (nauchno-tehnicheskij zhurnal)*, **2008**, 10, 373-376. (in Russ.).
- [10] Hrenkova T.M. *Mehanohimicheskaja aktivacija uglej*. M: Nedra, **1993**. 176 p. (in Russ.).
- [11] Zhang H., Mo Y., Sun M. *Proceed. Int. Conf. Coal Sci. & Technol. Okinawa, Japan*, **2005**, 102-104. (in Eng.).
- [12] Polubencev A.V., Projdakov A.G., Kuznecova L.A. *Himija v interesah ustojchivogo razvitija*, **1999**, 7, 203-217. (in Russ.).
- [13] Saranchuk V.I., Butuzova L.F., Druzhd M.A. *Himija tverdogo topliva*, **1995**, 3. 32-37. (in Russ.).
- [14] Butuzova L.F., Koshton' A., Saranchuk V.P. *Himija tverdogo topliva*, **1998**, 4. 36-45. (in Russ.).
- [15] Mochida I., Sakata R., Sakanishi K. *Fuel*, **1989**, 68. 3. 306-310. (in Eng.).
- [16] Fazylov S.D., Muldahmetov Z.M., Boldashevskij A.V. *Reakcii organicheskogo sinteza v uslovijah mikrovolnogo obluhenija. Karaganda-Pavlodar*, **2010**. 324 p. (in Russ.).
- [17] Berdonosov S.S., Berdonosova D.G., Znamenskaja I.V. *Himicheskaja tehnologija*, **2000**, 3, 2-8. (in Russ.).
- [18] Nuchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A. *Green Chem.*, 128 – 141. (in Eng.).
- [19] Patent Germanii №714909, кл. 12 г 3/01, опубл. **1935**. (in Russ.).
- [20] Patent RU 2304161. Sposob pererabotki burogo uglja / Savchenko I.F., Kovshik P.I., Noskova L.P. opubl. 10.08.2007. (in Russ.).
- [21] Zhang H., Mo Y., Sun M. The influence of acid treatment on structure and property of coals // *Proceed. Int. Conf. Coal Sci. & Technol. Okinawa, Japan*. - 2005. - P. 102–104.

С.Д. Фазылов^{1*}, Ж.Б. Сәтбаева¹, Г.Ж. Кәріпова², А.Б. Татеева²,
М.З. Молдахметов¹, А.Е. Арынова³, З.С. Даутова³

¹ ҚР Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды;

² Е.А. Букетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан;

³ Шығыс-Қазақстан мемлекеттік университеті, Қазақстан

ҚОҢЫР КӨМІРЛЕРДЕН ГУМИНДІ ЖӘНЕ ШАЙЫРЛЫ ЗАТТАРДЫҢ ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ШЫҒЫМДАРЫНА МИКРОТОЛҚЫНДЫ СӘУЛЕЛЕНДІРУДІҢ ӘСЕРІ

Аннотация. Мақалада қоңыр көмірлерден экстрактивті түрде алынатын гуминді және шайырлы заттардың шығымдарына микротолқынды өңдеудің әсерлерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Қоңыр көмірлерді сулы-сілтілі ортада микротолқынды сәулелендірумен алдын ала өңдеу көмірдің органикалық массасының құрылымдық бұзылу процестерін белсендіреді. Микротолқынды өңдеуді қолдану гуматтардың, битумдардың және шайырлардың алыну тиімділігін жоғарылатады. Осы жағдайларда сәулелендіру қуатының, компоненттердің қатынасының, сілтінің концентрациясының мөлшерлік шамаларына байланысты жағдайда ерітіндіге өтетін өнімдердің мөлшері мен құрамдары кең шеңберде өзгеріп отырады. Микротолқынды белсендіруді көмірлерге қолдану шайырлылығы төмен көмірлерді өндіріске енгізуге, немесе көмір-өнімдерін кешенді өңдеу технологияларын түбегейлі түрде жақсартуға мүмкіншіліктер жасайды. Алынған нәтижелер қоңыр көмірлерден микротолқынды өріс жағдайында гуминді заттардың сілтілік ортада еріту мен битумдарды экстракциялау процесстерін біріктіре жүргізуге болатынын көрсетті, көмірөнімдерін өңдеудегі технологиялық процесстерді оңайлатуға мүмкіншіліктер жасайды.

Тірек сөздер: қоңыр көмір, микротолқынды сәулелендіру, битум, гумат.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 109 – 113

A.D. Sheikh-Ali^{1,2}, A.B. Auevov², M.N. Moldakhmetova^{1,2}, T.A. Omarova²¹Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan;²Institute of Rheotechnologies LLC, Almaty, Kazakhstan**THE INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD
ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WAX OILS**

Abstract. As a result of experimental studies it was found that magnetic treatment has a significant influence on the rheological properties of the oil at a magnetic field induction of 1 Tesla and 5-60 seconds of processing time. Application depressant in combination with magnetic treatment allows to increase the degree of asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) oil Akshabulak to 85.2%. It is shown that the magnetic field of oil processing Akshabulak modified depressant reduces the value of dynamic viscosity by 20%.

Keywords: oil, dynamic viscosity, depressant, magnetic treatment, rheological properties, pour point, asphaltene-resin-paraffin deposits.

ЭОЖ: 665.61.035

А.Д. Шейх-Али^{1,2}, А.Б. Ауезов², М.Н. Молдахметова^{1,2}, Т.А. Омарова²¹Қазақ-Британ техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан;²Реотехнология институты, Алматы қ., Қазақстан**ПАРАФИНДІ МҰНАЙДЫҢ РЕОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІНЕ
МАГНИТТІК ӨРІСТІҢ ӘСЕРІ**

Аннотация. Эксперимент жүргізу нәтижесінде магнит өрісінің индукция шамасы 1 Тл, ал әсер ету уақыты 5-60 сек болғанда ол мұнайдың реологиялық қасиеттеріне зор әсер ететіні анықталды. Депрессорлық қоспаны магниттік өңдеумен бірге қолдану Ақшабұлақ кенорны мұнайының асфальтен-шайырлы-парафин шөгіндісін (АШПШ) шегеру дәрежесін 85,2 %-ға дейін жеткізуге мүмкіндік береді. Ал, депрессорлық қоспамен модифицирленген Ақшабұлақ кенорны мұнайын магниттік өңдеу динамикалық тұтқырлықтың 20%-ға төмендеуіне әкеледі.

Түйін сөздер: мұнай, динамикалық тұтқырлық, депрессант, магниттік өңдеу, реологиялық қасиеттер, аққыштық жоғалту температурасы, АШПШ ингибирлеу.

Қазақстан Республикасының көптеген кенорны мұнайлары қату температурасының жоғары және аномалды жоғары тұтқырлығымен, сонымен қатар құрамында көп мөлшерде қатты парафиндер болуымен сипатталады. Жоғары парафинді мұнайлар мұнай өңдеуде бағалы шикізат болып табылады. Олардан бензин мен дизель фракцияларын ғана емес, сонымен қатар басқа да күнделікті өмірде пайдаланылатын өнімдер алынады. Оларға пластмасса, майлар, парафиндер, гербицидтер, фармацевтикаға қажетті химиялық қосылыстар және т.б. жатады. Бірақ та, бұндай мұнайларды сақтау және тасымалдау кезінде нақты қиындықтар туындатады [1].

Жоғары қатқыл мұнайларды тасымалдау үшін парафиндердің кристаллизация процессіне қатысып, мұнайды салқындатқан кезде парафиннің бірыңғай кристаллдық құрылымын қалыптастыруға кедергі келтіретін, яғни сұйылтқыштар (керосин, көмірсутекті конденсат), депрессорлық қоспалар жиі қолданылады. Осылайша, мұнайдың физико-химиялық қасиеті жақсарайды, атап айтқанда: қату температурасы төмендейді, эффективті тұтқырлығы түседі [2].

Қазіргі таңда магниттік өрістің энергиясы эффективті, экономикалық жағынан қол жетімді энергия түрі болып саналады. Магниттік өріс мұнай және мұнай өнімдерінің реологиялық қасиетін жақсартуға мүмкіндік береді.

Магниттік өрістің әсер етуі асфальтен-шайырлы-парафин шөгіндісін (АШПШ) қалыптастыруды алдын алудың ең перспективті физикалық әдістерінің біріне жатқызуға болады. АШПШ алдын алу үшін магниттік құрылғылардың мұнай өндіруде пайдалану өткен ғасырдың ортасынан басталды, бірақ та олардың эффективтілігі төмен болуына байланысты кең қолданыс тапқан жоқ. Соңғы жылдары АШПШ әрекет ету үшін магнит өрісін пайдалану айтарлықтай өсті, бұл сирек-жер металлдар негізіндегі жоғары энергетикалық магниттердің нарықта кең таралуына байланысты [3].

Парафинді мұнайларды салқындату кезінде мұнайға қатты заттың қасиетін беретін кристалдық құрылым түзіледі. Құрылымның беріктігі түзілетін кристаллдардың өлшемі неғұрлым аз және парафин концентрациясы жоғары болған сайын, соғұрлым жоғары болып табылады.

Қыздырылған парафинді мұнайларды сорғылау нәтижесі кристаллдық құрылымның тұрақтылық күшін және термиялық өңдеу деп аталатын әдіспен төмен температурада мұнай тұтқырлығын азайтуға болатынын көрсетті.

Термиялық өңдеу нәтижесінде түзілетін кристаллданған құрылымның тұрақтылығына көбіне келесідей факторлар әсер етеді: қыздыру температурасы, мұнай құрамында қатты парафиндердің және асфальтен-шайырлы заттың болуы, салқындату температурасы және шарты (тыныштықта немесе қозғалыста салқындату). Мұнайды қыздыру кристаллизация процессіне бағытталған әрекет ету үшін қажетті дайындық қадам болып табылады [4-5].

Мұнайдың реологиялық қасиетіне магниттік өрістің әсерін зерттеу объекті ретінде Ақшабұлақ кенорнының жоғары парафинді мұнайы алынды. Ақшабұлақ кенорны мұнайы құрамында парафин, шайыр және асфальтен мөлшері жоғары болуына байланысты жоғары парафинді мұнай кенорындары қатарына кіреді.

Кесте 1 – Ақшабұлақ кенорны мұнайының динамикалық тұтқырлығын (сП) 40⁰С кезінде магниттік өңдеусіз анықтау.

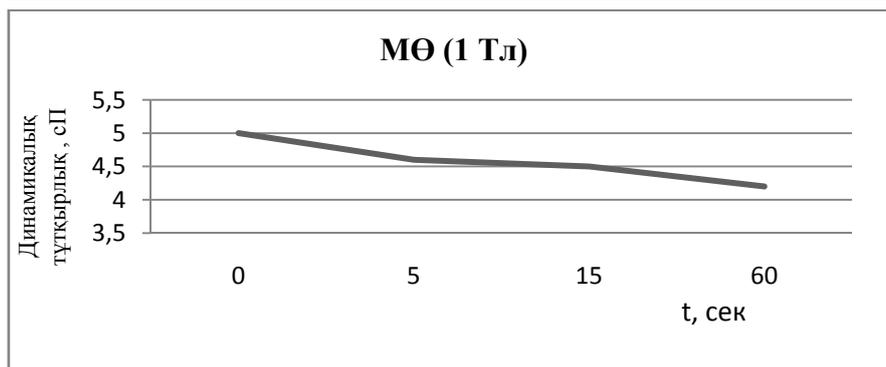
Ақшабулақ, бастапқы қалпы	5,0
Ақшабулақ + ТӨ (70° С), бастапқы қалпы	4,3
Ақшабулақ + CF-605 (100 ppm) + ТӨ (70°С)	4,1

*ТӨ- термиялық өңдеу.

Мұнайды 70⁰С кезінде термиялық өңдеу жүргізгенде бастапқы қалпындағы мұнай тұтқырлығымен салыстырғанда динамикалық тұтқырлықтың 14%-ға, ал депрессорлық қоспаны (100 ppm) енгізгенде 18%-ға төмендеуіне әкеледі (1-кесте). Төмендегі 2-кестеде, 1-3 суреттерде магниттік өрістің мұнайға әсерін және динамикалық тұтқырлықты магниттік өңдеумен анықтау нәтижелері көрсетілген. Магниттік өріс әсерін зерттеу 1 Тл магниттік индукция өлшемінде жүргізілді.

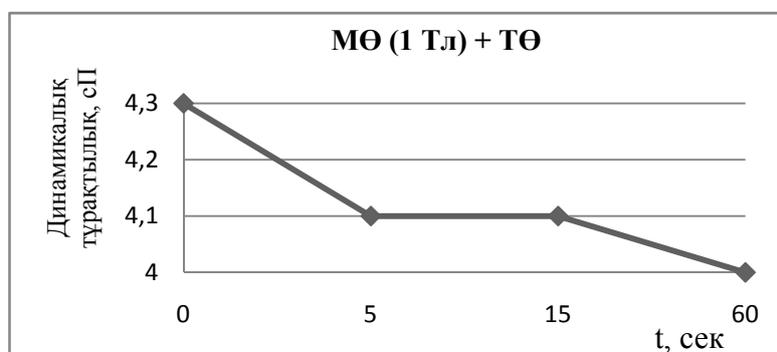
Кесте 2 - Ақшабұлақ кенорны мұнайының динамикалық тұтқырлығын (сП) 40⁰С кезінде магниттік өңдеумен анықтау

Үлгілер/ уақыт, сек	0	5	15	60
МӨ (1 Тл)	5	4,6	4,5	4,2
МӨ (1 Тл) + ТӨ	4,3	4,1	4,1	4
МӨ (1 Тл) + ДҚ	4,1	3,9	4	4
*МӨ –магниттік өңдеу, *ДҚ- депрессорлық қоспа				

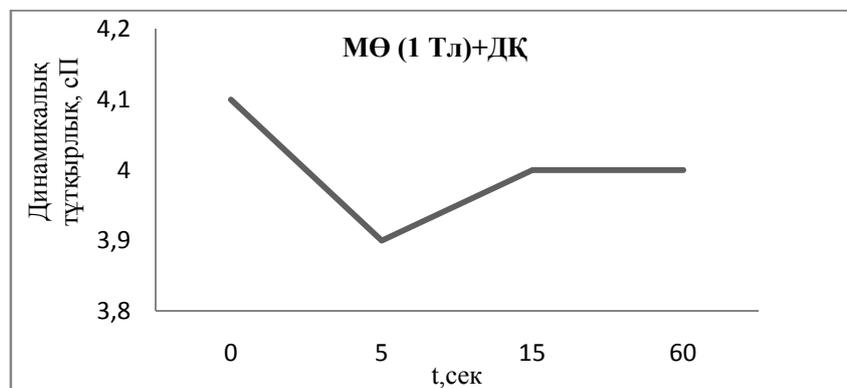


Сурет 1 – Ақшабұлақ кенорны мұнайының динамикалық тұтқырлығына магниттік өрістің әсері

Депрессорлық қоспамен модифицирленген мұнайды МӨ динамикалық тұтқырлықтың тек 20%-ға төмендеуіне әкеледі.



Сурет 2 – Термиялық өңделген Ақшабұлақ кенорны мұнайының динамикалық тұтқырлығына магниттік өрістің әсері



Сурет 3 – CF-605 (100ppm) депресантымен бірге термиялық өңделген Ақшабұлақ кенорны мұнайының динамикалық тұтқырлығына магниттік өрістің әсері

3 – суреттен CF-605 (100ppm) депресантымен бірге термиялық өңделген мұнайдың динамикалық тұтқырлығына магниттік өрістің 1 Тл өлшемінде 15 сек аралығында әсері байқалды.

Мұнайдың динамикалық тұтқырлығын зерттеуде алынған нәтижелер барысында мұнай құрамындағы асфальтен-шайырлы-парафин шөгіндісін (АШПШ) шегеру зерттелінді. Мұнай құрамындағы АШПШ шегеру «холодный стержень» (cold finger test) әдісімен жүргізілді.

АШПШ шегеру шарттары: $T_{\text{мұнай}} - 25^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{холод.стерж}} - 5^{\circ}\text{C}$, $M\Theta - 0,3\text{Тл}$.

Ақшабұлақ мұнайының бастапқы қалпын МӨ кезінде АШПШ шегеру дәрежесін жоғарылатпайды, бірақ та сол уақытта ТӨ шегеру дәрежесін 67,5 %-ға жоғарылатады. Термиялық өңделген

мұнайды магниттік өңдеу кезінде АШПШ шегеру дәрежесінің біраз өсуіне әкеледі. Депрессанттардың табиғатына байланысты шегеру дәрежесі әртүрлі көрсеткіште, мысал ретінде ДМН-2005 депрессантын қолдануда 85,2%-ға ал №1 депрессорлық қоспа 83,8%-ға дейін жоғарылайды (кесте -3).

Кесте 3 - Ақшабұлақ кенорны мұнайының АШПШ шегеруге магниттік өңдеудің әсері.

	АШПШ* қалдық саны, г	Шегеру дәрежесі, %	Қату температурасы, °С
Ақшабұлақ бастапқы қалпы	10,27	-	15
Ақшабұлақ + МӨ*	13,49		-
Ақшабұлақ + ТӨ* 70°С	3,31	67,5	6
Ақшабұлақ + ТӨ 70°С + МӨ	3,25	68,3	9
Ақшабұлақ + ТӨ 70°С + ДМН 100ppm	1,92	81,3	-
Ақшабұлақ + ТӨ 70°С + ДМН 100ppm + МӨ	1,51	85,2	-
Ақшабұлақ + ТӨ 70°С + ДҚ* №1 100ppm	2,13	79,2	0
Ақшабұлақ + ТӨ 70°С + ДҚ №1 100ppm + МӨ	1,66	83,8	-9

Термиялық өңделген мұнайды магниттік өңдеу мұнайдың қату температурасын 3°С-ге жоғарылатады. Депрессорлық қоспамен модифицирленген мұнайды магниттік өңдеу модифицирленген мұнайдың қату температурасын -9 °С-қа дейін төмендеуіне әкеледі, мұндағы депрессия 24°С-ді құрайды. Осылайша, бұл жағдайда біз депрессант пен магниттік өңдеудің бірігіп әсер етуі, яғни олардың мұнайға өзара әсерін күшейтуі нәтижесінде синергизм құбылысын байқаймыз. Термиялық өңделген мұнай жағдайында аналогиялық эффекттің болмауы, термиялық өңделген мұнай қасиетінің релаксация уақытының аз болуымен, сонымен қатар мұнайдың дисперсті жүйесінің (МДЖ) магниттік өңделгенге (МӨ) дейінгі қалпына тез қайтып келуімен байланысты. Химиялық реагенттің (депрессант) қатысуымен де оңтайландырылған МДЖ және парафин кристаллдарының өлшемінің тұрақталуы жүреді. Осылайша, алынған мәліметтер магниттік өрісті қолдану жоғары тұтқылықты және жоғары парафинді мұнайдың реологиялық қасиетін жақсартуға үлкен мүмкіндік беретінін дәлелдейді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Мамонов, Ф.А. Внутри промысловый транспорт высоковязких и парафинистых нефтей / Ф.А. Мамонов – Уфа: РИО НБ РБ, 1999. – 108 с.
- [2] Лоскутова Ю.В., Малофеевский Д.Н., Юдина Н.В., Унгер Ф.Г. Структурно-реологические свойства нефтей в магнитном поле // Материалы 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», 22-26 сентября 2003 г. Томск, Россия. - 2003.- С.316-318.
- [3] Лесин В.И. Физико-химический механизм предотвращения парафиноотложений с помощью постоянных магнитных полей // Нефтепромысловое дело. 2001. - № 5. - С.31-33.
- [4] Сизая В.В. О механизме действия реагентов-ингибиторов на отложения парафина / В.В. Сизая — Москва: ВНИИОЭНГ. – 1979. — № 10. - 21-23 с.
- [5] Глушенко, В.Н. Оценка эффективности ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений / В.Н. Глушенко, И.А. Юрпалов, Л.М. Шипигузов / Нефтяное хозяйство. №5. 2007. С. 84-87.

REFERENCES

- [1] Mamonov, F.A. Vnutri promyslovij transport vysokovjazkih i parafinistyh neftej / F.A. Mamonov – Ufa: RIO NB RB, 1999. – 108 s.
- [2] Lockutova Ju.V., Malofeevckij D.N., Judina N.V., Unger F.G. Ctrukturmo-reologičeckie svojtva neftej v magnitnom pole // Materialy 5-oj mezhdunar. konf. «Himija nefti i gaza», 22-26 centjabrja 2003 g. Tomck, Roccija. -2003.- С.316-318.
- [3] Lecin V.I. Fiziko-himičeckij mehanizm predotvrashhenija parafinootlozhenij s pomoshh'ju poctojoyannyh magnitnyh polej // Neftepromycolvoe delo. 2001. - № 5. - С.31-33.

[4] Sizaja V.V. O mehanizme dejstvija reagentov-ingibitorov na otlozhenija parafina / V.V. Sizaja — Moskva: VNIIOJeNG. – 1979. - № 10. - 21-23 s.

[5] Glushhenko, V.N. Ocenka jeffektivnosti ingibitorov asfal'tosmoloparafinovyh otlozhenij / V.N. Glushhenko, I.A. Jurpalov, L.M. Shipiguzov / Neftjanoe hozjajstvo. №5. 2007. S. 84-87.

УДК 665.61.035

А.Д. Шейх-Али¹², А.Б. Ауезов², М.Н. Молдахметова¹², Т.А. Омарова²

¹Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан;
²ТОО «Институт Реотехнологий», Алматы, Казахстан

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРАФИНОВОЙ НЕФТИ

Аннотация. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что магнитная обработка оказывает существенное влияние на реологические свойства нефти при величине индукции магнитного поля 1 Тл и времени обработки 5-60 сек. Применение депрессорной присадки в сочетании с магнитной обработкой позволяет довести степень ингибирования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) нефти месторождения Акшабулак до 85,2 %. Показано, что магнитная обработка нефти месторождения Акшабулак, модифицированной депрессорными присадками, позволяет снизить значение динамической вязкости на 20 %.

Ключевые слова: нефть, динамическая вязкость, депрессант, магнитная обработка, реологические свойства, температура потери текучести, ингибирование АСПО.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 114 – 121

UDC 331.45

**G.U. Bekturyeva, G.K. Sabirova, A.N. Jilisbaeva,
M.B. Esenbay, Z.M. Kerimbekova, A.M. Pirmanova, Sh.K. Shapalov**

M.Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan
gulzhan.bektureeva@mail.ru

**THE ORGANIZATION OF IMPLEMENTATION TECHNICAL
MEASURES OF ERGONOMIS PARAMETERS ON WORKING
CONDITIONS IMPROVMENT OF EMPLOYEES JSC "KAZTRANSGAS"**

Annotation. This article examines the data of ergonomic analysis. Also presented a favorable or unfavorable influence of anthropometric parameters to the operator of his the intensity and productivity of the work JSC "KazTransGas" operator in the field of gas and gas supply.

Nowadays, the production process is becoming more automated every day. In this connection, the person is obliged to fulfill the role of both the leader and the performer. The organization of the operator's workplace, which takes into account working conditions, working moments, psycho-physiological possibilities and the size of the human body in a timely manner, is a subject of study of the science that is developing to date - ergonomics.

The influence of the environment on the effectiveness and quality of human labor, working capacity, physical and psychological effect is very important for ergonomics. Ergonomics calculates the volume of a compatible duty that affects the environment, using separate and common indicators.

Ergonomic research studies and improves the "man and machine" system. More precisely, the properties of human, machine and environment interaction in specific conditions.

The organization of the production process is the creation of the most suitable form of management and workplaces that provide optimal conditions for interaction with the machine.

Before the "man and machine" system began to work effectively and did not harm the human body, it is first necessary to ensure the compatibility of the person and the machine. Compatibility between the person and the machine is revealed due to their anthropometric, sensorimotor, energy (biomechanical) and neurophysiological compatibility.

Anthropometric compatibility requires considering the size of the human body, the possibility of observing the surrounding space and the state of the operator during the work process.

Anthropometric characteristics of a person include body size, head, leg, foot, shoulder width, pelvic portion and other static properties. As well as dynamic indicators: the angles of rotation of parts of the body, the distance of the outstretched hand.

The operator's workplace is a unit that is equipped to carry out and monitor the production process. The operator's work area is also equipped with work equipment, information reflecting tools, and a control panel with additional equipment.

The workplace was specially designed so that the operator would perform the work changing the standing and sitting positions. That is, considering the workflow, you should avoid a long and monotonous kind of work. For this reason, it is better that some types of work are performed in the standing-sitting order, which will favorably regulate the muscular load. Any work of the operator should be organized basing on the physiological factor, in order to affect the optimal parts of the body.

Correct choice of the pace of the main work directly affects the working efficiency. The work process depends on the motor properties of the work. Therefore, so that a worker can perform work easily, safely and productively, it is necessary to plan correctly and organize a workplace. If the less parts of the worker's muscles is involved during the work process, then you should adjust to the sitting state. If the more parts, then the standing.

In this regard, as the main task in the performance of scientific work, the following items are put:

Organization of work package and proposals on optimization of permanent workplaces of operators of JSC "KazTransGas" in the field of gas and gas supply in terms of ergonomics.

In order to achieve these results, the following requirements were planned:

1) Carry out an ergonomic study of the permanent workplaces of operators of JSC "KazTransGas" in the field of gas and gas supply, relying on known methods.

2) Based on the results of the research, to optimize the workplaces of the operators of JSC "KazTransGas" in the field of gas and gas supply in terms of ergonomics and technical aesthetics.

Keywords: Vertical plane, intensity, compatibility, optimization, motor fields.

ӘӨЖ 331.45

**Г.У. Бектурсева, Г.Қ. Сабырова, А.Н. Жылысбаева,
М.Б. Есенбай, З.М. Керимбекова, А.М. Пірманова, Ш.К. Шапалов**

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан

ЕҢБЕК ЖАҒДАЙЛАРЫН ЖӘНЕ ЖҰМЫС ОРЫНДАРЫН ЭРГОНОМИКАЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІН ЖЕТІЛДІРУ АРҚЫЛЫ «ҚАЗТРАНСГАЗ» АҚ ҚЫЗМЕТКЕРЛЕРІНІҢ ҚАУІПСІЗДІГІН ҚАМТАМАСЫЗ ЕТУ ЖӘНЕ ҰЙЫМДАСТЫРУ-ТЕХНИКАЛЫҚ ІС-ШАРАЛАРДЫ ЖҮЗЕГЕ АСЫРУ

Аңдатпа. Бұл мақалада «ҚазТрансГаз» акционерлік қоғамы газ және газбен жабдықтау саласындағы операторлардың жұмыс орнының эргономикасы толық талданды. Сондай-ақ оператордың антропометриялық көрсеткіштерінің оның жұмыс қабілеттілігіне, жалпы жұмыс қарқындылығы мен өнімділігіне тиімді және тиімсіз әсерлері баяндалды.

Түін сөздер: вертикалды жазықтық, қарқындылық, үйлесімділік, оңтайландыру, моторлық өріс.

Кіріспе

Қазіргі өндірістің күннен-күнге автоматтандырылуы жедел қарқынмен арта бастады, осыған сәйкес енді адамға әрі басқарушы, әрі орындаушы болу міндеті жүктеліп отыр. Адамның психофизиологиялық мүмкіндіктерін және дене өлшемі сипаттарын, еңбек жағдайларын, жұмыс сипатын кешенді ескеретін операторшы адамның жұмыс орнын ұйымдастыру қазіргі дамып келе жатқан ғылым-эргономиканың пәні болып табылады.

Эргономика үшін адамның қызметінің тиімділігі мен сапасына, жұмыс істеу қабілеттілігіне, физикалық және психикалық тиімділігіне ортаның әсері маңызды болып табылады. Эргономика жеке және тіркесті көрсеткіштер бойынша ортаға әсер ететін үйлесімді жүктің көлемдерін анықтайды.

Эргономикалық ізденістер адам-машина жүйелерін зерттейді және әзірлейді, атап айтқанда, бұл адамды, машинаны, қоршаған ортаны, осылардың нақты жағдайда өзара әрекеттесу сипаты.

Өндіріс сипатын ұйымдастыру және адам үшін ең қолайлы басқау нысанымен, машинамен әрекеттесудің оңтайлы жағдайларын қамтамасыз ететін жұмыс орындарын жасау болып табылады.

Адам-машина жүйесі тиімді қызмет етуі және адам денсаулығына зиян келтірмеуі үшін, ең алдымен машина мен адам арасындағы үйлесімділігін қамтамасыз ету керек.

Адамның машинамен үйлесімділігі оның антропометриялық, сенсомоторлық, энергетикалық (биомеханикалық) және жүйке-физиологиялық үйлесімділігімен анықталады.

Антропометриялық үйлесімділік адам денесінің мөлшерін, сыртқы кеңістікті байқау мүмкіндігін, жұмыс процесінде оператордың қалпын ескеруді қажет етеді.

Адамның антропометриялық сипатына-адам денесінің мөлшері, бас, қол, аяқ, табан, иық кеңдігі, жамбас және т.б. статикалық сипаттары және динамикалық сипаттары, дене бөліктерінің бұрылу бұрыштары, қолжетімді аумағы жатады.

Оператордың жұмыс орны деп істеушінің өндірістік процесті жүргізу және байқау мақсаты үшін жабдықталған кеңістік бөлігін айтады. Оператордың жұмыс орны боп, оның еңбек қызметін

іске асыратын және басқару органы мен қосымша жабдықпен, ақпаратты көрсету құралдарымен жабдықталған жүйедегі орны айтылады.

Жұмыс орны оператордың отырып, тұрып кезектескен жұмысына есептеліп жасалады. Сонымен қатар, осы не басқа жұмыс қалпын ескере отырып, ұзақ біркелкі созылған жұмыстан қашқан жөн. Осы себепті еңбектің кейбір түрлері үшін отырып және тұрып істеу қалыбы қолайлырақ, бұл бұлшық еттерге түсетін жүктемені қайта реттеуге мүмкіндік жасайды. Оператордың кез келген жұмыс жағдайында, оның қалыбы физиологиялық тұрғыда негізделген болуы қажет. Ол үшін дене бөліктерінің оңтайлы қалыптары қамтамасыз етілуі қажет.

Негізгі жұмыс қалпын дұрыс таңдау еңбек өнімділігіне жағдай жасайды. Жұмыс қалпы қозғалыстар сипатына тәуелді, сондықтан ыңғайлы жұмыс қалпында жұмысшы ең жеңіл, өнімді, қауіпсіз жұмыс орындау үшін жұмыс орнын дұрыс жоспарлау және ұйымдастыру қажет. Егер жұмыс процесінде бұлшық еттің аз мөлшері әрекет етсе, онда-отырған, ал үлкен тобында –тұрған қалып қолайлы.

Осыған орай ғылыми жұмысты орындау барысында алғы шарт ретінде келесі мақсат қойылады:

«ҚазТрансГаз» акционерлік қоғамы газ және газбен жабдықтау саласындағы операторлардың тұрақты жұмыс орындарын эргономикалық тұрғысынан оңтайландыру бойынша ұсыныстар мен іс шаралар кешенін ұйымдастыру.

Осы мақсатқа жету барысында келесі міндеттерді орындау жоспарланған:

1) «ҚазТрансГаз» акционерлік қоғамы газ және газбен жабдықтау саласындағы операторлардың тұрақты жұмыс орындарына белгілі әдістерге жүгіне отырып, эргономикалық зерттеу жұмыстарын жүргізу.

2) Зерттеу нәтижелеріне сүйене отырып, «ҚазТрансГаз» акционерлік қоғамы газ және газбен жабдықтау саласындағы операторлардың жұмыс орындарын эргономикалық және техникалық эстетика тұрғысынан оңтайландыру бойынша іс шаралар ұйымдастыру, тиімді ұсыныстар жасау.

Тәжірибелік бөлім. Отырып істейтін жұмыс орынын жұмысшының еркін қозғалысын қажет етпейтін, оңай істелінетін жұмыс кезінде, сонымен қатар технологиялық үрдістің ерекшеліктерімен негізделетін орта ауырлықтағы жұмыс жағдайында ұйымдастырады.

Жұмыс орнының құрылымы мен оның барлық элементтерінің (орындық, атқарушы орындар, ақпаратты жариялау құрылымдары және т.б.) өзара келісімді орналасуы жұмыстың мінездемесіне, антропометриялық, психологиялық және физиологиялық талаптарына сай болуы тиіс.

Жұмыс орны стандарттық талаптарға сай және техникалық жағдайлар мен еңбектің қауіпсіздігінің әдістемелік ұйымдастырылуына сәйкес ұйымдастырылуы тиіс.

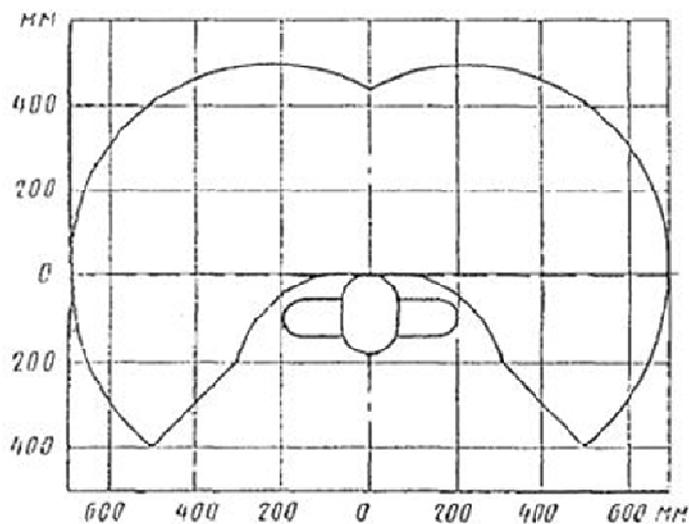
Жұмыс орнының құрылымы моторлық өрістің жеткілікті шекарасында болатын еңбек операциясының орындалуын қамтамасыз ету керек. Адам денесінің орта өлшемінің горизонтальды және вертикальды жазықтықтағы моторлық өрісінің қалыпты шекарасы 1 және 2 сызбада көрсетілген.



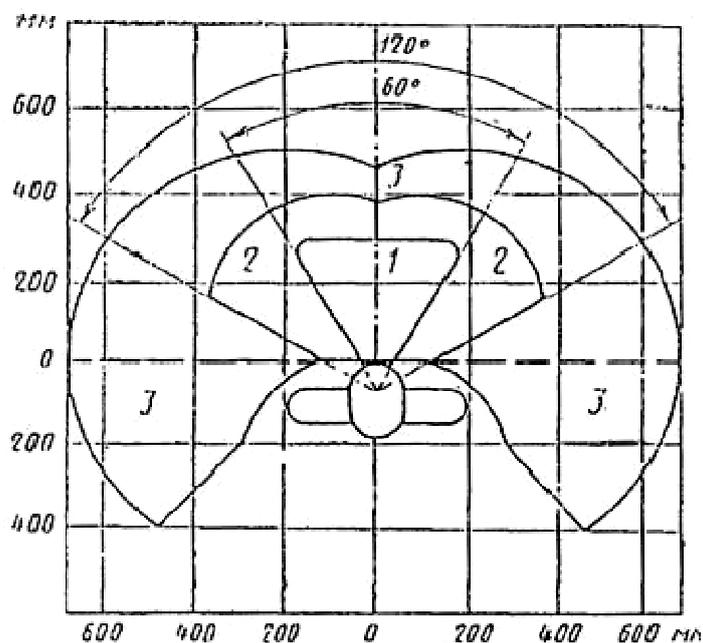
1 сызба - Моторлық өрістің қалыпты шекарасының вертикальды жазықтығы

1-сызбада көрсетілгендей моторлы өрістің қолайлы шекарасы мен оның жеңіл болуы жиі еңбек операциясының орындалуымен жүруі тиіс.

Ескертпе. Операцияның орындалуының жиілігіне: өте жиі-1 мин ішінде орындалатын операцияның саны екі және одан көп; жиі-1 мин ішінде операцияның саны екіден кем болуы, бірақ 1 сағатта екіден артық; сирек-1 сағаттағы операцияның саны екіден кем болуы.

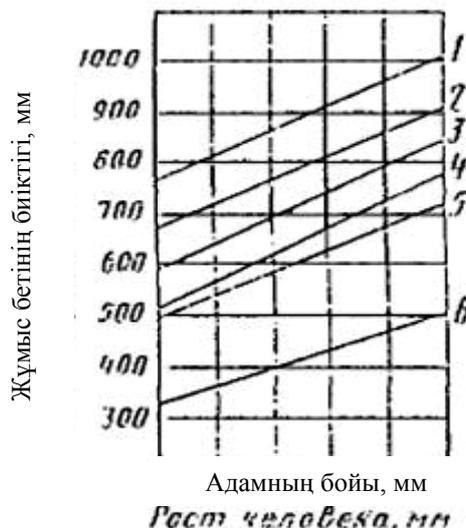


2-сызба - Горизонтальды жазықтықтың моторлы өрісінің жұмыс жазықтығының 725 мм биіктіктегі қол жетімді шекарасы



1 - ең маңызды және басқару элементтерін орналастыру үшін жиі қолданылатын аудан. (моторлы аланның оңтайлы ауданы), 2 – басқару элементтерін орналастыру үшін жиі қолданылатын аудан. (моторлы алаңның оңай жететін ауданы), 3-басқару элементтерін орналастыру үшін сирек қолданылатын аудан. (моторлы аланның оңтайлы ауданы).

3-сызба - Қолмен орындалатын операция мен басқару мекеме жарнамаларының шекарасы



Өртүрлі жұмыс түрлеріне арналған жұмыс беті биіктігі байланысының номограммасы (1-4), аяққа арналған аумақ (5) және адам бойынан жұмыс орнының биіктігі (6).

4-сызба - Өртүрлі жұмыс түрлеріне арналған жұмыс беті биіктігі байланысының номограммасы

Жабдықтарды жобалау және жұмыс орнын ұйымдастыруда әйелдің антропометриялық көрсеткіштерін ескеру керек (егер әйелдер ғана жұмыс істесе) және еркектер (егер еркектер ғана жұмыс істесе); егер жабдықтарды әйелдер және еркектер қызмет көрсетсе – әйелдер мен еркектердің орташа көрсеткіштері.

Өндірістік жабдықтар мен жұмыс орнының конструкциясымен қызметкердің оңтайлы қалпы реттелумен көзделу керек. Реттеу параметрлерін 4 – сызбада көрсетілген номограмма бойынша таңдау керек;

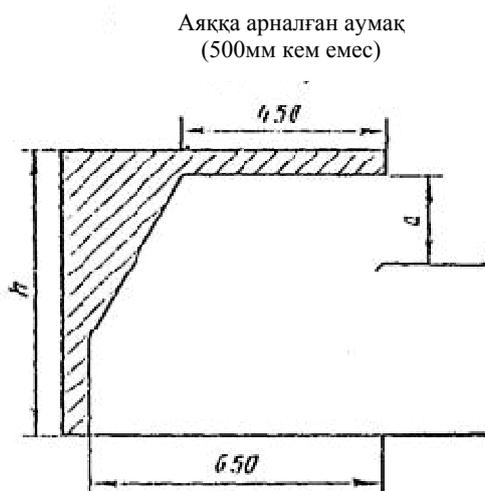
Отырғыш биіктігі мен аяқ асты қойғышы. Бұл жағдайда жұмыстық беткейдің биіктігін 1800 мм бойлы қызметкер үшін номограмма бойынша белгілейді. (4-сызба). Кішкентай бойлы қызметкердің оңтайлы жұмыс қалпы отырғыш биіктігі мен аяқ асты қойғышын ұзартуға байланысты жасалынады.

1-кесте – Жұмыс атауына сәйкес жұмыс жазықтығының биіктігі

Жұмыстың атауы	Жұмыс орнын құрастыру кезіндегі жұмыс жазықтығының биіктігі, мм.		
	Әйелдер	еркектер	Әйелдер мен еркектер
Өте ұсақ құрастыру жұмыстары (сағат құрастыру, гравировка, картография, өте ұсақ заттарды құрастыру және т.б.).	930	1020	975
Ұсақ жұмыстар (ұсақ бөлшектің монтажі, үлкен шеберлікті қажет ететін станоктық жұмыстар және т.б.)	835	905	870

Оператордың теңестірілген құрылымдық конструкциясының негізі мына талаптарға сәйкес болуы тиіс ГОСТ 21889-76.

Жұмыс жазықтығының биіктігі мен аяқтың астына арналған орынды теңшеуге болмаған жағдайларда жұмыс орнының теңшелмейтін көрсеткіштерімен құрал-жабдықтарын дайындауға және жобалауға рұқсат етіледі. Бұл жағдайда осы аталған көрсеткіштің сандық көрсеткішін 1,2 және 5-кестелерде көруге болады.



a-150 мм-ден кем емес орындықтан жұмыс жазықтығының төменгі жиегіне дейінгі аралық;
h-600 мм-ден кем емес аяққа арналған жазықтықтың биіктігі;

5-сызба - Аяқтың астына арналған орынды өлшеу

2-кесте – Жұмысшыға байланысты орындық биіктігі

Жұмысшының жынысы	Орындықтың биіктігі, мм
Әйелдер	400
Еркектер мен әйелдер	420
Еркектер	430

Әртүрлі жабдықтардың жұмыс жазықтығының формасын барынша орындалып отырған жұмыстың мінездемесін ескере отырып орнатқан дұрыс. Ол тікбұрышты болуы мүмкін, жұмысшыға арналған корпустың кескіні немесе столдық машинаның тереңдетілгені болуы мүмкін және т.б. Қажет болған жағдайда жұмыс жазықтығына шынтақтастылық орнатуға болады.

Аяққа арналған тіреу биіктігі бойынша реттелуі тиіс. Ені 300 мм-ден, ал ұзындығы 400 мм кем болмауы тиіс. Тіреудің жазықтығы рифлді болуы тиіс. Алдыңғы шеттеріне 10 мм биіктікте борт орналасуын қарастыру қажет.

Басқару мекемелерін жарнамалауға арналған талаптар. Басқару мекемелерін жарнамалауға арналған жалпы талаптар-ГОСТ 22269-76.

Басқару мекемелері екі қолмен жұмыс жасау кезінде қолдардың қиылысуының болмауын қадағалайды.

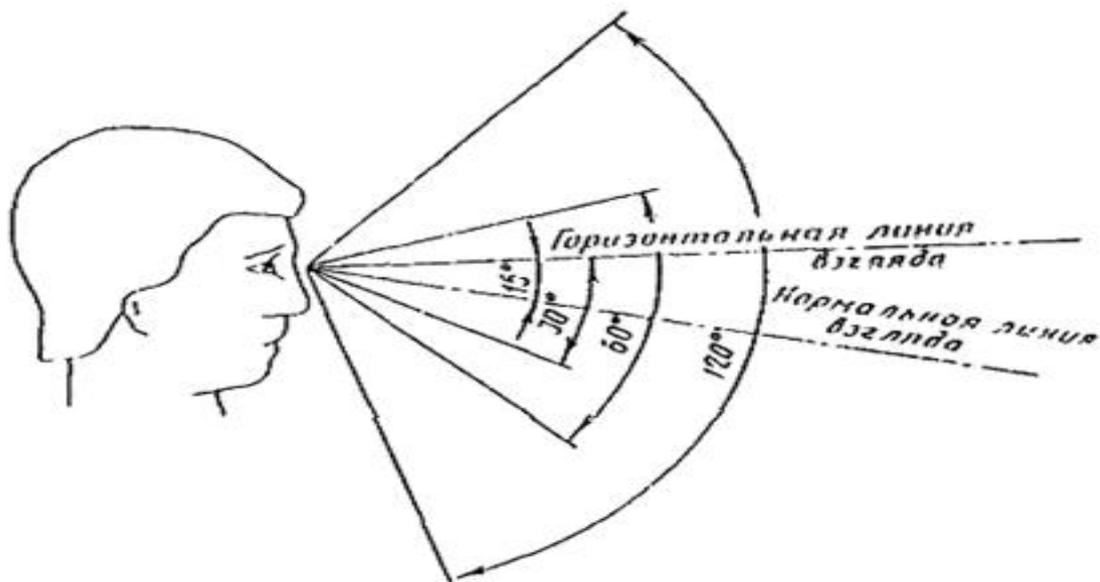
Басқару органдары горизонталь жазықтықта жұмыс беткейлерін міндетті түрде келесі талаптарға сәйкес жүргізуі тиіс. Өте жиі қолданылатын және маңыздырақ басқару органдары бірінші шекарада орналасуы тиіс (3-сызба)

Жиі қолданылатын және маңызы аз басқару органдарына екінші шекарадан тыс орналасуына рұқсат етілмейді.

Сирек қолданылатын басқару органдары үшінші шекарадан аспауы керек (3-сызба).

Басқару органдарын вертикалды жазықтықта орналастыру кезінде бірінші кестедегі сонымен қатар бірінші және төртінші суреттегі ақпараттарды ескеру қажет. Басқару органдарын 1100 мм-ден жоғары биіктікте орналастыру рұқсат етіледі егерде техникалық себептерге байланысты оларды көрсетілген деңгейге дейін орналастыру мүмкін болмаса. Мұндай басқару органдары сирек қолданылу керек.

Апаттық басқару органдарын моторлық сызықтың шегарасына жеткізбей орналастыру керек. Сонымен қатар арнайы анықтау құралдарын анықтау қажет және олардың ГОСТ 12.2003-74-не сәйкес өздігінен қосылуына мүмкіндік болуы қажет.



1-сурет - Вертикальды жазықтықта көзбен бақылау шекарасы

Дәлдік пен жылдамдықты қажет етпейтін қолмен жасалатын жұмыстарды басқару органдарына беруге болады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Моргунов Е.Б. Человеческие факторы в компьютерных системах. – М.:Тривола, 1994. – 272с.
- [2] Основы инженерной психологии. Учебник / Под.ред. Б.Ф.Ломова. –М.: Высшая школа, 1986. – 448с.
- [3] Стрелков Ю.К. Психологическое содержание операторского труда. – М.: Российское психологическое общество, 1999. – 196с.
- [4] Стрелков Ю.К. Инженерная и профессиональная психология. –М.: Академия, 2001. – 360с.
- [5] Хрестоматия по инженерной психологии / Под.ред. Б.А.Душкова. –М.: Высшая школа, 1991. – 287с.
- [6] Мунипов В.М., Зинченко В.П. Эргономика: человекоориентированное проектирование техники, программных средств и среды: Учебник. – М.: Логос, 2001. – 356с.
- [7] Зинченко В.П. Основы эргономики. – М.: МГУ, 1979.
- [8] Самгин Э.Б. Освещение рабочих мест. – М.: МИРЭА, 1989.
- [9] Эргономика. Учеб.пособие для вузов. Под.ред. В.В.Адамчука. –М.: ЮНИТИ-ДНА, 1999.
- [10] Санитарные правила. «Санитарно-эпидемиологические требования к условиям работы с источниками физических факторов (компьютеры и видеотерминалы), оказывающих воздействие на человека». Утверждены постановлением Правительства Республики Казахстанот 1 декабря 2011 года № 1430.

REFERENCES

- [1] Morgunov E.B. Human factors in computer systems .- M.: Trivola, 1994. - 272p.
- [2] Fundamentals of engineering psychology. Textbook / Pod.red. B.F. Lomov. -M .: Higher School, 1986. - 448p.
- [3] Strelkov Yu.K. The psychological content of camera work. - Moscow: Russian Psychological Society, 1999. - 196с.
- [4] Strelkov Yu.K. Engineering and professional psychology. -M .: Academy, 2001. - 360s.
- [5] Reader on engineering psychology / Pod.red. B.A. Dushkova. -M .: Higher School, 1991. - 287p.
- [6] Munipov V.M. and Zinchenko V.P. Ergonomics: human-oriented design of technology, software and environment: A Textbook. - Moscow: Logos, 2001. - 356 p.
- [7] Zinchenko V.V.. Fundamentals of ergonomics. - Moscow: Moscow State University, 1979.
- [8] Samgin E.B. Lighting jobs. - M .: MIREA, 1989.
- [9] Ergonomics. Ucheb.posobie for high schools. Sub. V.V. Adamchuk. -M .: UNITY-DEN, 1999.
- [10]Sanitary rules. "Sanitary and epidemiological requirements to working conditions with sources of physical factors (computers and video terminals) that have an effect on a person". Approved by the Decree of the Government of the Republic of Kazakhstan on December 1, 2011 No. 1430.

Г.У. Бектуреева, Г.К. Сабырова, А.Н. Жылысбаева,
М.Б. Есенбай, З.М. Керимбекова, А.М. Пирманова, Ш.К. Шапалов

Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова г. Шымкент, Казахстан

УЛУЧШЕНИЕ УСЛОВИЙ И ОХРАНЫ ТРУДА РАБОТНИКОВ АО «КАЗТРАНСГАЗ» ПУТЕМ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭРГОНОМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАБОЧИХ МЕСТ И ВНЕДРЕНИЯ ОРГАНИЗАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ

Аннотация. В этой статье рассматриваются анализ эргономики рабочего места, а также изложены благоприятные и неблагоприятные влияния антропометрических параметров оператора к его трудоспособности, интенсивности и продуктивности всей работы операторов АО «КазТрансГаз» в области газоснабжения и газоснабжения.

В настоящее время производственный процесс становится более автоматизированным с каждым днем. В связи с этим человек обязан выполнять роль лидера и исполнителя. Организация рабочего места оператора, которая учитывает условия труда, рабочие моменты, психофизиологические возможности и размер человеческого тела своевременно, является предметом изучения развивающейся до настоящего времени науки - эргономики.

Используя отдельные и общие индикаторы эргономика вычисляет объем совместимого режима, который влияет на окружающую среду. Организация производственного процесса - это создание наиболее подходящей формы управления и рабочих мест, которые обеспечивают оптимальные условия для взаимодействия с машиной.

Антропометрическая совместимость требует рассмотрения размера человеческого тела, возможности наблюдения за окружающим пространством и состояния оператора во время рабочего процесса. В связи с этим в качестве основной задачи при выполнении научной работы ставятся следующие вопросы:

Организация рабочего пакета и предложения по оптимизации постоянных рабочих мест операторов АО «КазТрансГаз» в области газоснабжения и газоснабжения с точки зрения эргономики.

Для достижения этих результатов были запланированы следующие требования:

1) Провести эргономическое исследование постоянных рабочих мест операторов АО «КазТрансГаз» в области газо- и газоснабжения, опираясь на известные методы.

2) По результатам исследования оптимизировать рабочие места национальных операторов АО «КазТрансГаз» в области газо- и газоснабжения с точки зрения эргономики и технической эстетики.

Ключевые слова: вертикальная плоскость, интенсивность, совместимость, оптимизация, поля двигателя.

МАЗМУНЫ

Тукибаева А.С., Табиш Л., Богуслава Л., Абылкасымов Н., Сапарбекова С. Жаңа диподол синтез жүйесін зерттеу, құрамында пиридиния бар - иминді қалдықтар.....	5
Алибеков Р.С., Сикорский М., Уразбаева К.А., Габрильянц Э.А. Байытылатын макарон өнімдерінің макро және микроэлементтік құрамын физика-химиялық зерттеу.....	13
Башов А.Б., Сражанова А.Б., Башова А.К., Турғумбаева Р.Х., Егеубаева С.С. «Қорғасын-графит» гальваникалық жұбы негізінде химиялық қуат көзін күкірт қышқылы ортасында құру.....	21
Әбілдин Т.С., Василина Г.Қ., Елубай М.А., Сулейменов М.А., Мұхитов Қ., Қажыбаева М., Жаркенова Д. Ароматты моно-, динитрилдерді түрленген никель катализаторларында сутек қысымында гидрлеу.....	29
Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Қуанышбеков Е.Е. Исследование некоторых электрофизических свойств цинкато-манганитов $LaMe_2ZnMnO_6$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba).....	37
Масалимова Б.Қ., Калмаханова М.С. Нанокұрылымды катализаторларда пропан-бутанды қоспаның акролеинге дейін жартылай тотығуы.....	46
Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Болд А., Султанбек У. Фосфатты жабындысы бар темір электродының цикліді вольтамперлік қисықтары.....	52
Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Айт С., Болд А. Темірдің белсенді еру потенциалдары аумағында жүретін электродтық Процестер.....	60
Кедельбаев Б.Ш., Есимова А.М., Құдасова Д.Е., Рысбаева Г.С., Нарымбаева З.К. Сыра үгіндісі полисахаридтерінен ксилит алу үшін оптималды каталитикалық жүйелер жасау.....	68
Сасс А.С., Сабитова И.Ж., Масенова А.Т., Кензин Н.Р., Рахметова К.С., Усенов А.К., Комашко Л.В., Яскевич В.И. Көмірсутектерді терең тотықтыруға арналған блок типтес платина катализаторларын жасау. Хабарлама 1.....	73
Суербаев Х.А., Құдайбергенов Н.Ж., Есенжанова Н.Р., Қожахмет М.К., Файни А. Алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздары фенолдар мен нафтолдарды карбоксилдеуші реагенттер ретінде.....	79
Леска Б., Табиш Л., Тукибаева А.С., Абылкасымов Н., Сапарбаева С. Металл (алтын, күміс) беттерінде анионды лигандалардың өздігінен түзілетін орғано-кремнийлі монокабаттарын алу және олардың қасиеттерінің комплексті иондарға тәуелділігін зерттеу.....	94
Фазылов С.Д., Сәтбаева Ж.Б., Қәріпова Г.Ж., Татеева А.Б., Молдахметов М.З., Арынова А.Е., Даутова З.С. Қоңыр көмірлерден гуминді және шайырлы заттардың экстракциялық шығымдарына микротолқынды сәулелендірудің әсері.....	103
Шейх-Али А.Д., Ауезов А.Б., Молдахметова М.Н., Омарова Т.А. Парафинді мұнайдың реологиялық қасиетіне магниттік өрістің әсері.....	109
Бектурсева Г.У., Сабырова Г.Қ., Жылысбаева А.Н., Есенбай М.Б., Керімбекова З.М., Пірманова А.М., Шапалов Ш.К. Еңбек жағдайларын және жұмыс орындарын эргономикалық параметрлерін жетілдіру арқылы «ҚАЗТРАНСГАЗ» АҚ қызметкерлерінің қауіпсіздігін қамтамасыз ету және ұйымдастыру-техникалық іс-шараларды жүзеге асыру.....	114

СОДЕРЖАНИЕ

Тукибаева А.С., Табиш Л., Богуслава Л., Абылкасымов Н., Сапарбекова С. Исследование синтеза новых диподал системы, содержащих сопряженные пиридины - иминовые остатки.....	5
Алибеков Р.С., Сикорский М., Уразбаева К.А., Габрильянц Э.А. Физико-химическое исследование макро- и микроэлементного состава обогащенных макаронных продуктов.....	13
Башов А.Б., Сражанова А.Б., Башова А.К., Турдумбаева Р.Х., Егубаева С.С. Создание химического источника тока на основе гальванической пары «свинец- графит» в сернокислой среде.....	21
Абильдин Т.С., Василина Г.К., Елубай М.А., Сулейменов М.А., Мухитов К., Кажыбаева М., Жаркенова Д. Гидрирование Ароматических моно-, динитрилов на промотированных никелевых катализаторах под давлением водорода.....	29
Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Kuanyshbekov E.E. Investigation of some electrophysical properties of zincato-manganites $\text{LaMe}_2\text{ZnMnO}_6$ (Me-Mg, Ca, Sr, Ba)	37
Масалимова Б.К., Калмаханова М.С. Парциальное окисление пропан-бутановой смеси до акролеина на наноструктурных катализаторах.....	46
Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Болд А., Султанбек У. Циклические вольтамперные кривые железного электрода с фосфатным покрытием.....	52
Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Айт С., Болд А. Электродные процессы в области потенциалов активного растворения Железа.....	60
Кедельбаев Б.Ш., Есимова А.М., Кудасова Д.Е., Рысбаева Г.С., Нарымбаева З.К. Разработка оптимальных каталитических систем для получения ксилита из полисахаридов пивной дробины	68
Сасс А.С., Сабитова И.Ж., Масенова А.Т., Кензин Н.Р., Рахметова К.С., Усенов А.К., Комашко Л.В., Яскевич В.И. Разработка платиновых катализаторов блочного типа для глубокого окисления углеводородов. Сообщение 1.....	73
Суербаев Х.А., Кудайбергенов Н.Ж., Есенжанова Н.Р., Кожжахмет М.К., Гайни А. Щелочные соли алкилугольных кислот как карбоксилирующие реагенты фенолов и нафтолов.....	79
Леска Б., Табиш Л., Тукибаева А.С., Абылкасымов Н., Сапарбаева С. Получение самоорганизующихся органо-кремниевых монослоев анионных лиганд на металлических поверхностях (золота, серебра) и исследование зависимости их свойств от комплексных ионов.....	94
Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Карипова Г.Ж., Татеева А.Б., Мулдахметов М.З., Аринова А.Е., Даутова З.С. Влияние микроволнового облучения на экстракционный выход гуминовых и битуминозных веществ из бурых углей.....	103
Шейх-Али А.Д., Ауезов А.Б., Молдахметова М.Н., Омарова Т.А. Влияние магнитного поля на реологические свойства парафиновой нефти.....	109
Бектуреева Г.У., Сабырова Г.К., Жылысбаева А.Н., Есенбай М.Б., Керимбекова З.М., Пирманова А.М., Шапалов Ш.К. Улучшение условий и охраны труда работников АО «КАЗТРАНСГАЗ» путем совершенствования эргономических параметров рабочих мест и внедрения организационно-технических мероприятий.....	114

CONTENTS

<i>Tukibayeva A., Tabisz L., Łęska B., Abylkasymov N., Saparbayeva S.</i> Research of synthesis of novel dipodal systems containing conjugated pyridinium – imine motifs.....	5
<i>Alibekov R.S., Sikorski M., Urazbayeva K.A., Gabrilyants E.A.</i> Physico-chemical study of macro - and microelement composition of the enriched macaroni products.....	13
<i>Bayeshov A.B., Srazhanova A.B., Bayeshova A.K., Turgumbayeva R.Kh., Yegeubayeva S.S.</i> Creation of chemical source of current on the basis of galvanic pair "lead-graphite" in sulfuric medium.....	21
<i>Abildin T.S., Vasilina G.K., Elubay M.A., Suleymenov M.A., Mukhitov K., Kazhbaeva M., Zharkenova D.</i> Hydrogenation of aromatic mono- dinitriles on promoted nickel catalysts under hydrogen pressure.....	29
<i>Қасенов Б.Қ., Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Қуанышбеков Е.Е.</i> LaMe ₂ ZnMnO ₆ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) Цинкат-манганиттерінің кейбір электрфизикалық қасиеттерін зерттеу.....	37
<i>Massalimova B.K., Kalmakhanova M.S.</i> Partial oxidation of propan-butane mixture to akrolein over nanostructural catalysts.....	46
<i>Statsjuk V.N., Fogel L.A., Bold A., Sultanbek U.</i> Cyclic voltammetric curves of iron electrode with phosphate coating.....	52
<i>Statsjuk V.N., Fogel L.A., Ait S., Bold A.</i> Electrode processes with potentials of active dissolution of iron.....	60
<i>Kedelbayev B.Sh., Yessimova A.M., Kudassova D.E., Rysbayeva G.S., Narymbaeva Z.K.</i> Development of optimal catalyst systems for the production of xylitol from beer pellet polysaccharides	68
<i>Sass A.S., Sabitova I.Zh., Massenova A.T., Kenzin N.R., Rakhmetova K.S., Ussenov A.K., Komashko L.V., Yaskevich V.I.</i> Development of block type platinum catalysts for deep oxidation of hydrocarbons.....	73
<i>Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Yesenzhanova N.R., Kozhakhmet M.K., Gaini A.</i> Alkaline salts of alkyl carbonic acids as carboxylation reagents of phenols and naphthols.....	79
<i>Łęska B., Tabisz L., Tukibayeva A., Abylkasymov N.², Saparbayeva S.</i> Obtainment of self-assembling organosilicon monolayers of anionic ligands on metallic surfaces (gold, silver) and investigation of their properties' dependency on complexed ion.....	94
<i>Fazylov S.D., Satpaeva Zh.B., Karipova G.Zh., Tateyeva A.B., Muldachmetov M.Z., Arinova A.E., Dautova Z.S.</i> Influence of microwave irradiation on the extraction output of humin and bituminous substances from brown coals.....	103
<i>Sheikh-Ali A.D., Auezov A.B., Moldakhmetova M.N., Omarova T.A.</i> The influence of magnetic field on the rheological properties of wax oils.....	109
<i>Bekturyeva G.U., Sabirova G.K., Jilisbaeva A.N., Esenbay M.B., Kerimbekova Z.M., Pirmanova A.M. Shapalov Sh.K.</i> The organization of implementation technical measures of ergonomis parameters on working conditions improvement of employees jsc "kaztransgas".....	114

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). 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.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 25.05.2017.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
7,3 п.л. Тираж 300. Заказ 3.

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19